

XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN ĐỒNG VỊ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ TRONG MỘT SỐ MẪU NƯỚC ĐỊA CHẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHA LOÃNG ĐỒNG VỊ - KHỐI PHỔ PLASMA CAO TẦN CẢM ỨNG

NGUYỄN THỊ KIM DUNG, NGUYỄN THỊ MẾN, NGUYỄN THỊ LIÊN

Trung tâm phân tích - Viện Công nghệ xạ hiếm - 48 Láng Hạ - Đống Đa - Hà Nội

Email: nguyenmen2910@gmail.com, nguyentkdz91@gmail.com

Tóm tắt:

Bên cạnh các ứng dụng trong công nghệ hạt nhân, y học, đồng vị bền của Li còn được sử dụng để xác định nguồn gốc địa chất của một số nguồn nước. ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ là hai đồng vị bền tự nhiên của Li, sự khác biệt lớn về khối lượng (15% - 16%) làm cho các đồng vị của Li bị phân chia đáng kể trong nhiều quá trình tự nhiên bao gồm quá trình hình thành khoáng chất, sự trao đổi chất trong trầm tích, sự phong phú của các đồng vị Li thay đổi trong quá trình địa nhiệt. Vì vậy, phân tích thành phần đồng vị của Li trong nước có thể giúp chỉ ra sự khác biệt của nguồn gốc địa chất của nước. Trong báo cáo này, nghiên cứu xác định thành phần đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ bằng phương pháp pha loãng đồng vị kết hợp với khối phổ Plasma cao tần cảm ứng ứng dụng phân tích trong một số mẫu nước địa chất đã được thực hiện.

Từ khóa: pha loãng đồng vị, đồng vị Li, nước địa chất

I. MỞ ĐẦU

Thành phần đồng vị bền của Li là dấu vết địa chất của các quá trình địa chất bao gồm một loạt các quá trình phong hóa hóa học[1][2][3], các quá trình địa nhiệt[4] hay sự phát triển của nước ngầm[3]. Li có nhiều ưu điểm như một dấu vết đồng vị của quá trình phong hóa. Li là một nguyên tố vi lượng tương đối linh động vì vậy Li phân bố tương đối rộng rãi trong lớp vỏ của trái đất. Hơn nữa, Li chỉ có trạng thái hóa trị 1 nên thành phần đồng vị của nó không bị ảnh hưởng bởi phản ứng oxi hóa khử. Sự khác biệt lớn về khối lượng của hai đồng vị bền của Li – là ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ (□ 15 – 16%) làm cho đồng vị Li dễ bị phân chia trong môi trường có nhiệt độ thấp[5]. Các đồng vị của Li chịu sự phân tách không đáng kể trong quá trình hòa tan khoáng, chúng rất nhạy với quá trình hình thành khoáng Silicat thứ cấp như đất sét[6] tích tụ trong đất hoặc trầm tích của các con sông hoặc đại dương. Trong suốt quá trình phong hóa, đồng vị ${}^6\text{Li}$ sẽ được ưu tiên giữ lại trong pha rắn trong khi đó ${}^7\text{Li}$ đi vào dung dịch[5][7]. Các chất hòa tan được vận chuyển ra đại dương thông qua các con sông hoặc nước ngầm[3]. Việc xác định thành phần đồng vị của Li có thể giúp chỉ ra sự khác biệt của nguồn nước. Tuy nhiên, các quá trình phong hóa hóa học này diễn ra rất phức tạp, phụ thuộc vào nhiều yếu tố như lượng mưa, nhiệt độ, quá trình kiến tạo địa chất, quá trình trao đổi chất trong trầm tích hay các các trình thủy nhiệt và chưa được hiểu rõ. Trong báo cáo này, chúng tôi đã xây dựng phương pháp xác định thành phần đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ để đóng góp thêm phương pháp cũng như cung cấp thêm công cụ hỗ trợ các nhà khoa học tìm hiểu kỹ hơn về hành vi của Li cũng như một số thông tin địa chất.

Để xác định hàm lượng Li tổng số có rất nhiều phương pháp như positive ray[8], phương pháp phổ hấp thụ phân tử [9], phổ phát xạ ngọn lửa (FES), phổ hấp thụ nguyên tử (FAAS) và

điện cực chọn lọc (ISE) [11]. Tuy nhiên, các phương pháp trên chỉ dừng lại ở việc phân tích hàm lượng Li tổng số, để xác định được tỷ lệ đồng vị Li đòi hỏi phải sử dụng các thiết bị có độ phân giải theo số khối. Trong đó có thể kể đến một số kỹ thuật như phương pháp khối phổ ion hóa thứ cấp (SIMS)[12], phương pháp khối phổ nhiệt ion hóa (TIMS)[13][14] hay phương pháp ICP - MS[15][16]. Nhược điểm của phương pháp TIMS là nền mẫu sẽ ảnh hưởng nhiều đến phép đo tỷ lệ đồng vị dẫn đến quá trình phải loại bớt nền mẫu, quá trình chuẩn bị mẫu tương đối mất thời gian, với phương pháp SIMS độ chính xác và độ chụm không cao do ảnh hưởng của ma trận nền mẫu. D.Conard Gregoire [17] đã chỉ ra rằng ICP MS là một kỹ thuật có khả năng xác định tỷ lệ đồng vị Li trong mẫu địa chất. Trong đó những thuận lợi của ICP MS trong phép đo tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ là tín hiệu ổn định trong thời gian dài cho phép đo có độ chính xác cao, giới hạn phát hiện thấp, thể tích mẫu nhỏ và không bị ảnh hưởng bởi các mảnh đa nguyên tố tại hai số khối $m/z = 6$ và $m/z = 7$. Phương pháp pha loãng đồng vị kết hợp với ICP MS đã được chứng minh có độ chính xác cao trong việc xác định nồng độ tổng số một số kim loại trong các nền mẫu khác nhau. Phương pháp pha loãng đồng vị đã được A.A Smales và cộng sự sử dụng để xác định hàm lượng Li trong mẫu từ 1 μg đến 3mg[10]. Trong báo cáo này chúng tôi sử dụng đồng vị giàu ${}^6\text{Li}$ thêm vào mẫu trong quá trình xác định thành phần đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất:

- Thiết bị khối phổ plasma cao tần cảm ứng của hãng Agilent USA model 7500a ICP MS
- Nước cất khử ion 18M Ω .
- Dung dịch chuẩn đồng vị ${}^6\text{Li}$ 10 mg/l trong HNO₃ 0,3M (Inorganic Venture, USA) thành phần gồm 97,5% ${}^6\text{Li}$; 2,5% ${}^7\text{Li}$.
- Dung dịch chuẩn Li 1000 mg/l; thành phần 6,43% ${}^6\text{Li}$; 93,57% ${}^7\text{Li}$.
- Dung dịch HNO₃: 65% Merck, CHLB Đức.
- Các dung dịch chuẩn thứ cấp được chuẩn bị và bảo quản ở nhiệt độ phòng thí nghiệm.

2.2. Lấy mẫu và bảo quản mẫu: các mẫu nước địa chất thu thập được lọc sơ bộ bằng giấy lọc chảy chậm bang xanh (kích thước lỗ lọc 2,5 μ , đường kính 11mm), axit hóa, bảo quản lạnh

2.3. Các thông số kỹ thuật của thiết bị ICP – MS

Tối ưu hóa các điều kiện vận hành khi phun dung dịch chuẩn 100ppb Li từ bộ phun mẫu vào plasma. Các thông số của thiết bị khi vận hành đã được tối ưu hóa thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Thông số kỹ thuật và điều kiện vận hành thiết bị ICP – MS

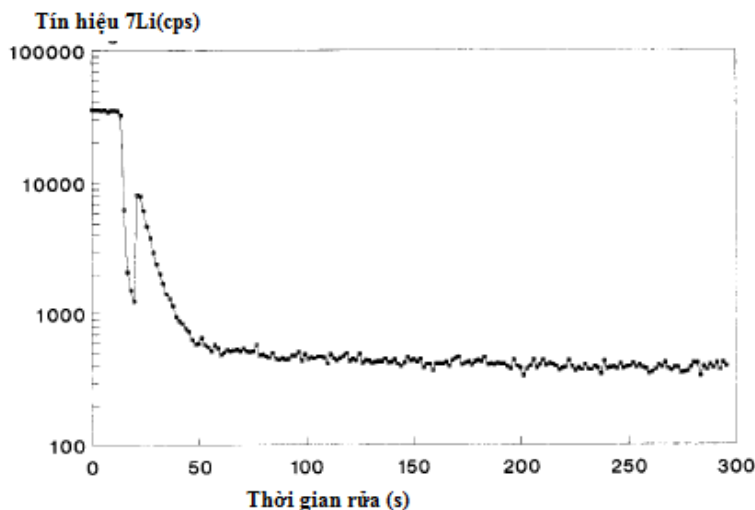
Hệ thiết bị ICP-MS	Thông số tối ưu
Công suất RF	1300W
RF Matching	1,44V

Công suất phản xạ	0W
Thời gian hút mẫu	60 giây
Tốc độ hút mẫu	0,4 vòng/giây
Chiều sâu mẫu	5,8mm
Lưu lượng khí Ar plasma	15l/phút
Lưu lượng khí mang	1,18 l/phút
Lưu lượng khí phụ trợ	0,9 l/phút
Lưu lượng nước làm mát	2,2 l/phút
Nhiệt độ buồng phun S/C	2°C
Áp suất buồng phân tích	3.10^{-4} - 2.10^{-3} Pa

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu ứng nhớ

Lithi là nguyên tố có khối lượng nguyên tử nhỏ vì vậy hiệu ứng nhớ ảnh hưởng đáng kể khi phân tích trên ICP-MS. Lithi có thể bị giữ lại trong ống bơm nhu động, kim phun, buồng phun... Do đó, việc lựa chọn dung dịch rửa, thời gian rửa sau mỗi phép đo là khá quan trọng. Chúng tôi sử dụng dung dịch HNO₃ 0,5% đo trong vài phút, sau đó bơm dung dịch Li 10 µg/l vào plasma và ghi nhận tín hiệu, cuối cùng bơm dung dịch HNO₃ 0,5% trong 2 phút để rửa. Kết quả chỉ ra rằng tín hiệu ⁷Li giảm về tín hiệu dung dịch blank (nền) ban đầu chỉ sau khoảng 50s (**Hình1.**)



Hình 1. Tín hiệu ⁷Li phụ thuộc theo thời gian

3.2. Ảnh hưởng của hiệu ứng phân biệt đối xử về số khối

Hiệu ứng phân biệt đối xử về số khối (mass discrimination) do nền mẫu gây ra làm dịch chuyển tỷ lệ đồng vị bởi sự có mặt của ion đa lượng trong dung dịch, đặc biệt đối với các ion của

nguyên tố có số khối nhỏ như bo, lithi. Các nguyên tố có khối lượng nguyên tử cao hơn, năng lượng ion hóa thấp như Na, K sẽ ảnh hưởng đến tỷ lệ đồng vị Li. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của Na và K đến tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ bằng cách thêm các nồng độ khác nhau của Na và K vào trong dung dịch Li 100ppb, đo tín hiệu của ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ theo các tỷ lệ Na/Li và K/Li ghi trong bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng Na/Li, K/Li đến tỷ lệ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$

Na: Li	MR* 6/7	K: Li	MR* 6/7
1:10	0,0691 ± 0,0006	1:2	0,0687 ± 0,0004
1:2	0,0675 ± 0,0002	1:1	0,0690 ± 0,0006
1:1	0,0686 ± 0,0002	2:1	0,0670 ± 0,0008
2:1	0,0695 ± 0,0005	3:1	0,0677 ± 0,0008
5:1	0,0684 ± 0,0007	4:1	0,0686 ± 0,0007
8:1	0,0687 ± 0,0003	5:1	0,0696 ± 0,0006
10:1	0,0694 ± 0,0006	10:1	0,0676 ± 0,0008
20:1	0,0687 ± 0,0006	20:1	0,0673 ± 0,0009
50:1	0,0693 ± 0,0004	50:1	0,0669 ± 0,0009
		100:1	0,0666 ± 0,0009

MR*: Tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ dựa trên số đếm (Measure isotope ratio based on counting)

Từ kết quả bảng 2 cho thấy tỷ lệ Na/Li và K/Li ảnh hưởng không đáng kể đến tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$. Tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ giảm nhẹ khi hàm lượng K ≥ 1000 ppb.

3.3. Độ ổn định của thiết bị

Độ ổn định của thiết bị được đánh giá qua tỷ lệ mảnh ion đếm được tại hai số khối $m/z=6,7$ (MR6/7) của Li trong suốt quá trình đo. Chúng tôi sử dụng dung dịch Li 100 $\mu\text{g/l}$ được đo giữa các khoảng thời gian đo dung dịch mẫu đến khi dừng thiết bị (2-5h).

Bảng 3. Độ ổn định của chùm ion và sự ảnh hưởng đến tỷ lệ MR6/7

Lần đo	Số đếm ${}^7\text{Li}$ (cps)	Số đếm ${}^6\text{Li}$ (cps)	MR6/7
1	387972,6	26717,38	0,06886
2	386187,7	26412,58	0,06839
3	390714,5	27247,06	0,06973
4	393297,6	26639,42	0,06773
5	397165,6	27595,13	0,06948
6	399553,5	26862,34	0,06723
Trung bình	392481,9	26912,30	0,06857
SD	4755,42	396,44	0,0009
RSD (%)	1,21	1,47	1,30

Từ những số liệu thu được có thể thấy số đếm cps tại các số khối $m/z=6,7$ của Li có độ ổn định cao thể hiện qua sự lặp lại tín hiệu giữa các lần đo với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) là 1,21% và 1,47% tương ứng tại hai số khối $m/z=6$ và $m/z=7$ của Li. Tỷ lệ MR6/7 có sự dao động không đáng kể so với giá trị ban đầu với RSD là 1,3%.

Chúng tôi cũng tiến hành theo dõi độ dao động tín hiệu đo tỷ lệ đồng vị Li tự nhiên theo nồng độ Li từ thấp đến cao. Tín hiệu được ghi nhận ở hai số khối $m/z=6, 7$.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ Li đến tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$

Nồng độ Li($\mu\text{g/l}$)	Số đếm ${}^6\text{Li}$ (cps)	Số đếm ${}^7\text{Li}$ (cps)	MR6/7
10	2177,51 \pm 32	31597,90 \pm 431	0,0689 \pm 0,0006
20	4168,17 \pm 56	60702,70 \pm 652	0,0687 \pm 0,0002
40	8170,07 \pm 70	118430,50 \pm 1091	0,0690 \pm 0,0007
80	15115,21 \pm 98	219531,67 \pm 2201	0,0689 \pm 0,0002
100	19308,65 \pm 102	282190,49 \pm 1980	0,0684 \pm 0,0003

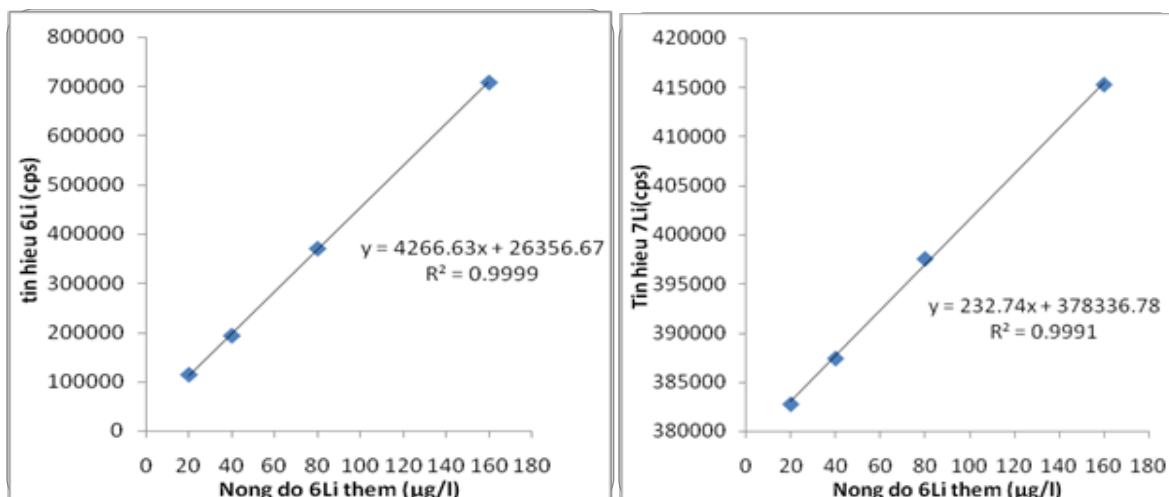
Kết quả ghi nhận được cho thấy tỷ lệ số đo MR6/7 tại hai số khối $m/z=6$ và 7 của Li có sự dao động tương đối nhỏ khi nồng độ Li khác nhau. Điều này chứng tỏ các điều kiện vận hành thiết bị ICP-MS đã lựa chọn cho kết quả ổn định khi thực hiện phép đo xác định tỷ lệ đồng vị dựa trên tỷ lệ của tín hiệu tại hai số khối $m/z=6$ và 7 .

3.4. Xác định tỷ lệ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ trong nền mẫu nước tinh khiết

Các dung dịch mẫu chứa lượng không đổi nồng độ Li chuẩn và thêm lần lượt những thể tích xác định dung dịch chuẩn đồng vị ${}^6\text{Li}$, được đo trên hệ ICP-MS tại vị trí số khối của ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ và thu được tín hiệu thể hiện trong bảng 7

Bảng 5. Tín hiệu ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ của dung dịch sau khi thêm ${}^6\text{Li}$

Ký hiệu	${}^6\text{Li}$ (cps)	${}^7\text{Li}$ (cps)	Thành phần mẫu
A0	150,02	1183,54	Mẫu trắng 0,5% HNO_3
A1	113658,26	384145,89	100 $\mu\text{g/l}$ Li+0,2ml 1000 $\mu\text{g/l}$ ${}^6\text{Li}$
A2	192982,21	388802,00	100 $\mu\text{g/l}$ Li+0,4ml 1000 $\mu\text{g/l}$ ${}^6\text{Li}$
A3	370301,43	398940,51	100 $\mu\text{g/l}$ Li+0,8ml 1000 $\mu\text{g/l}$ ${}^6\text{Li}$
A4	708474,79	416681,58	100 $\mu\text{g/l}$ Li+1,6ml 1000 $\mu\text{g/l}$ ${}^6\text{Li}$



Hình 2. Mối tương quan giữa nồng độ ${}^6\text{Li}$ và tín hiệu của ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$

Tỷ lệ đồng vị sẽ được xác định dựa vào tín hiệu ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ có trong nền mẫu ban đầu. Hai tín hiệu này chính là hệ số A trong phương trình $Y = A+Bx$ biểu diễn mối tương quan giữa tín hiệu ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ với nồng độ ${}^6\text{Li}$ thêm vào mẫu.

Như vậy tỷ lệ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 26356,67/378336,78=0,0696$ với **RSD = 0,63%**.

Đối với LiOH với thành phần đồng vị tự nhiên 6,43% ${}^6\text{Li}$ và 93,57 % ${}^7\text{Li}$, tỷ lệ đồng vị theo thành phần khối lượng tương ứng là 0,0687. Kết quả cho thấy độ chệch giữa tỷ lệ đồng vị theo tín hiệu và tỷ lệ đồng vị theo thành phần khối lượng là 1,29%.

Mặt khác, thông qua kỹ thuật này, nồng độ ${}^6\text{Li}$ có trong mẫu cũng được xác định dựa trên phương trình thể hiện mối tương quan giữa nồng độ ${}^6\text{Li}$ thêm vào và tín hiệu ${}^6\text{Li}$. Giải phương trình $Y=0$ sẽ cho nồng độ ${}^6\text{Li}$ trong mẫu là 6,236 $\mu\text{g/l}$. Từ đó tính được ${}^7\text{Li}$ thông qua tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ tương ứng là 89,469 $\mu\text{g/l}$. Nồng độ Li tổng số có trong mẫu được xác định theo kỹ thuật này là 95,705 $\mu\text{g/l}$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với giả thiết ban đầu trong nền mẫu nước tinh khiết chứa 100 $\mu\text{g/l}$ Li (độ thu hồi đạt 95,71%). Qua đó có thể đánh giá độ tin cậy của phương pháp cũng như kết quả tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ thu được.

3.5. Đánh giá phương pháp

3.5.1. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Để xác định giới hạn phát hiện của phương pháp đối với lithi chúng tôi pha dung dịch chuẩn ${}^6\text{Li}$ 100 $\mu\text{g/l}$, ${}^7\text{Li}$ 100 $\mu\text{g/l}$ từ dung dịch chuẩn gốc 10 mg/l và 1000mg/l. Tiến hành đo lặp lại 07 lần trên thiết bị ICP-MS cùng với 07 mẫu trắng thu được các tín hiệu số đếm/giây (cps). Kết quả LOD và LOQ được chỉ ra ở bảng 6 sau đây:

Bảng 6. Kết quả xác định LOD, LOQ

Đồng vị	Nồng độ ($\mu\text{g/l}$)	I_{std} (cps)	I_{blank} (cps)	SD_{blank}	LOD ($\mu\text{g/l}$)	LOQ ($\mu\text{g/l}$)
${}^6\text{Li}$	100	436545,57	151,50	1,70	0,025	0,083
${}^7\text{Li}$	100	392481,39	1209,47	129,75	0,099	0,331

Như vậy có thể thấy rằng, mặc dù Li là nguyên tố có khối lượng nguyên tử khá nhỏ trong bảng hệ thống tuần hoàn, phân tích bằng ICP-MS tương đối khó khăn, kết quả giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng đối với cả hai đồng vị của lithi đều cho giá trị ở mức hàm lượng $\mu\text{g/l}$. Điều này cho thấy với những điều kiện vận hành đã lựa chọn trên hệ ICP-MS cho thấy hoàn toàn phù hợp cho quá trình phân tích Li và tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$.

3.5.2. Độ đúng của phương pháp

Độ đúng của phương pháp được xác định dựa trên mẫu chuẩn đồng vị Li_2CO_3 (IAEA LSVEC). Để xác định tỷ lệ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ trong mẫu chuẩn Li_2CO_3 chúng tôi đã cố định nồng độ Li tổng là $100 \mu\text{g/l}$, sau đó thêm từng lượng ${}^6\text{Li}$ khác nhau vào dung dịch mẫu chuẩn đã chuẩn bị. Xác định tín hiệu ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ trên thiết bị ICP – MS. Độ đúng của phương pháp được xác định dựa trên sai số tương đối, kết quả được thể hiện trong **bảng 7**.

Bảng 7: Độ đúng của phương pháp

Tên mẫu	Kết quả đo được	Certificated	Sai số tương đối
Li_2CO_3 IAEA LSVEC	$0,0832 \pm 0,0031$	0,08215	1,28%

3.6. Xác định tỷ lệ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ trong một số mẫu nước địa chất

Chúng tôi đã áp dụng quy trình trên vào việc xác định tỷ lệ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ trong một số mẫu nước khoáng nóng ở Thanh Thủy – Phú Thọ. Kết quả được thể hiện trong **bảng 8**.

Bảng 8: Kết quả một số mẫu nước

STT	Tên mẫu	${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$
1	NK1	$0,1270 \pm 0,0019$
2	NK2	$0,1694 \pm 0,0288$
3	NK 3	$0,2034 \pm 0,0034$
4	NK 4	$0,1533 \pm 0,0043$

IV. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã xây dựng quy trình xác định tỷ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ bằng phương pháp pha loãng đồng vị kết hợp với ICP – MS, đã đánh giá được phương pháp phân tích thông qua giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của hai đồng vị ${}^6\text{Li}$ và ${}^7\text{Li}$ và độ đúng của phương pháp; Đã áp dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị và ICP-MS để phân tích tỉ lệ đồng vị ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ trong một số mẫu nước khoáng nóng với độ lệch chuẩn thấp. Phương pháp phân tích sẽ được mở rộng cho việc đánh giá nguồn gốc nước địa chất trong những nghiên cứu tiếp theo.

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. M. Mathieu Dellinger, Julien Bouchez, Jérôme Gaillardet, Laetitia Faure, “Tracing weathering regimes using the Li isotope composition of detrital sediments.pdf,” *Geol. Society Am.*, 2017.
- [2] Y. Huh, L. H. Chan, and O. A. Chadwick, “Lithium isotopes as a probe of weathering processes:

- Hawaiian soil climosequence [abs.],” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. v. 66, no. 15A, Special Supplement no. S1, p. 346, 2002.
- [3] P. A. E. Pogge von Strandmann *et al.*, “Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 406, pp. 24–36, 2014.
- [4] L. H. Chan, J. M. Gieskes, C. F. You, and J. M. Edmond, “Lithium Isotope Geochemistry of Sediments and Hydrothermal Fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, no. 20, pp. 4443–4454, 1994.
- [5] J. Wimpenny, C. A. Colla, P. Yu, Q. Z. Yin, J. R. Rustad, and W. H. Casey, “Lithium isotope fractionation during uptake by gibbsite,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 168, pp. 133–150, 2015.
- [6] M. Dellinger *et al.*, “Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion,” *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 401. pp. 359–372, 2014.
- [7] Y.-J. Tang, H.-F. Zhang, and J.-F. Ying, “Review of the Lithium Isotope System as a Geochemical Tracer,” *Int. Geol. Rev.*, vol. 49, no. 4, pp. 374–388, 2007.
- [8] A. J. Dempster, “Positive ray analysis of lithium and magnesium,” *Physical Review*, vol. 18, no. 6. pp. 415–422, 1921.
- [9] P. F. Thomason, “Spectrophotometric determination of lithium,” *Anal. Chem.*, vol. 28, no. 10, pp. 1527–1530, 1956.
- [10] A.A.Smales *et al.*, “The determination of Lithium in Rocks by the method of stable isotope dilution,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 18, pp. 587–596, 1958.
- [11] M. Aliasgharpour and H. Hagani, “Evaluation of lithium determination in three analyzers: flame emission, flame atomic absorption spectroscopy and ion selective electrode,” *N. Am. J. Med. Sci.*, vol. 1, no. 5, pp. 244–246, 2009.
- [12] D. R. Bell, R. L. Hervig, P. R. Buseck, and S. Aulbach, “Lithium isotope analysis of olivine by SIMS: Calibration of a matrix effect and application to magmatic phenocrysts,” *Chem. Geol.*, vol. 258, no. 1–2, pp. 5–16, 2009.
- [13] L.-H. Chan, “Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate,” *Anal. Chem.*, vol. 59, no. 22, pp. 2662–2665, 1987.
- [14] N. Jabeen, E. Rehman, and S. Ahmed, “Determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry in seawater,” *Solutions*, vol. 258, no. 2, pp. 427–430, 2003.
- [15] T. Moriguti, A. Makishima, and E. Nakamura, “Determination of Lithium Contents in Silicates by Isotope Dilution ICP-MS and its Evaluation by Isotope Dilution Thermal Ionisation Mass Spectrometry,” *Geostandarts Newsl.*, vol. 28, no. 3, pp. 371–382, 2003.
- [16] T. I. Platzner, I. Segal, and L. Halicz, “Selected isotope ratio measurements of light metallic elements (Li, Mg, Ca, and Cu) by multiple collector ICP-MS,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 390, no. 2, pp. 441–450, 2008.
- [17] D. C. Grégoire, B. M. Acheson, and R. P. Taylor, “Measurement of lithium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry: application to geological materials,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 11, no. 9, pp. 765–772, 1996.

DETERMINATION OF THE $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ ISOTOPIC COMPOSITION IN GEOLOGICAL WATER SAMPLES USING ISOTOPE DILUTION – INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROSCOPY

Abstract:

Li stable isotopes have many applications in nuclear technology, medical and geological research. The fractionation of Li isotopes in the formation of minerals, metabolism in sediment, hydrothermal circulation was made by a large mass difference of Li stable isotopes (^6Li and ^7Li , about 15% - 16%). The determination of Li isotopic compositions was studied in geological water sources for aging process estimation. In this report, the isotope-dilution technique combined inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICPMS) were used for determining of $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ ratio in some water geological samples. The original results indicated difference from Li compositions correlation with water sources.

Keyword: Isotope dilution, Li isotope, Geological water sample