

关于 ^{38}Ar 同位素稀释技术中若干问题的探讨

中国地质科学院地质研究所

富云莲

在用MM-1200质谱计进行K-Ar稀释法地质样品的年龄测定中,采用了 ^{38}Ar 同位素稀释技术。本文对方法实验与样品分析中积累的资料进行统计,分析对比,对 ^{38}Ar 稀释剂的合适用量,标定方法及标定误差的统计,实验中样品量的估计,以及

年龄单次测定误差的估计等问题进行了探讨。这些技术条件的选择,直接关系到K-Ar稀释法年龄测定的可靠性,有利于提高 ^{38}Ar 同位素稀释技术的水平。在上述工作中,利用计算机进行数据处理,有效地提高了工作效率。

一、在MM—1200质谱计系统中³⁸Ar稀释剂的用量与标定方法

1. ³⁸Ar稀释剂的分取系统。

MM—1200质谱计析氩系统中，³⁸Ar稀释剂分取系统由体积V = 3000ml的金属圆柱体与体积v = 1.5ml的金属支管及阀门V₁, V₂, V₃, V₄构成(图1)。采用瑞士进口的³⁸Ar稀释剂，其总量在标准状态下为0.1ml。³⁸Ar的丰度很高(³⁸Ar/⁴⁰Ar > 100000, ³⁸Ar/³⁶Ar > 1000000)。由于量太大，不能直接使用，我们在MM—1200质谱计的析氩系统上进行分装，将分装后的小剂量稀释剂安瓶接到V₄处，经V₄通到预先抽至10⁻³mmHg的圆柱体体积中。

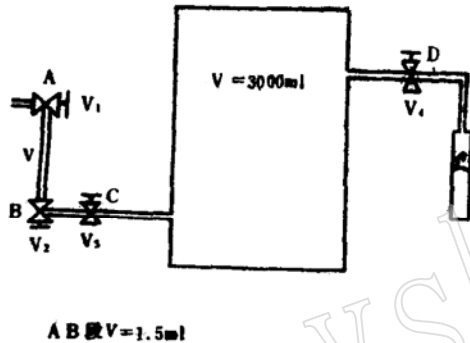


图1. MM—1200质谱计³⁸Ar稀释剂系统简图
Fig 1. Schematic diagram of ³⁸Ar spike system in mass-spectrometer MM-1200

在分取稀释剂之前，先将小体积v抽至~10⁻³mmHg，然后打开V₂, V₃，使稀释剂在v与V系统中平衡，关闭V₄, V₅。小体积v中分出的³⁸Ar稀释剂，用于K—Ar稀释法测定样品中放射性成因⁴⁰Ar*的量。

每次分出小体积v中³⁸Ar稀释剂量可用下式表示〔2〕：

$${}^{38}Q_n = {}^{38}Q_0 e^{-\delta N} \quad (1)$$

其中N，稀释剂序号，表示分取的次数。

³⁸Q₀：N = 0时，小体积v中³⁸Ar稀释剂量，亦称为初始值

³⁸Q_n：第N次分出的³⁸Ar稀释剂量。

δ：消耗系数。

$$\delta = \frac{v}{V + v} = \frac{1.5}{3000 + 1.5} = 0.0004998$$

2. ³⁸Ar稀释剂的用量范围：

稀释剂的用量与质谱计的灵敏度与测量条件有关。我们选用最佳电参数：发射电流 = 100μA进行

测定，此时质量歧视校正系数~1，〔注1〕

我们曾用过的³⁸Ar稀释剂初始值标定结果列入表1。

表1 ³⁸Ar稀释剂的初始值及其比值
Table 1 Initial value and its ratio of ³⁸Ar spike

序号	初始值 (mol)	(⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar) _s	(³⁶ Ar/ ³⁸ Ar) _s
1	1.238 × 10 ⁻¹⁰	0.00002790	0.000001436
2	3.293 × 10 ⁻¹²	0.0003700	0.00004222
3	2.570 × 10 ⁻¹²	0.004501	0.00003804

序号2是由于分装过程的污染，使³⁸Ar纯度降了一个数量级。序号3是序号2³⁸Ar稀释剂由于使用过程的污染，重新标定的结果。只要在工作中充分注意，稀释剂的污染是可以减少或避免的。序号3稀释剂使用一年多，其比值仍未改变。

表1所示³⁸Ar稀释剂的用量，我们对房山黑云母ZBH—25进行了大量测定，都得到满意的结果。在我们的仪器状态与测量条件下，序号1³⁸Ar稀释剂的用量，当稀释剂N < 100时，³⁸Ar离子流强度~2V，数字积分器可读七位数。后两种用量，当N < 300时，³⁸Ar离子流强度40—60mv，数字积分器可读五位数。大量实验证明，在上述三种稀释剂量下，³⁸Ar的测量精度可达±0.3%以上。所以在稀释剂富集程度较高的条件下，稀释剂的初始值在1—3 × 10⁻¹⁰—1 × 10⁻¹²mol范围都可以使用。

在³⁸Ar丰度不高的条件下，小稀释剂量有利，特别是对测定年青样品有利。因为在³⁸Ar稀释剂中含有⁴⁰Ar，³⁶Ar，用(40)_s，(36)_s表示，当测定样品中放射性成因⁴⁰Ar*时，要扣除(40)_s与(36)_s × 295.5 (大气氩⁴⁰Ar/³⁶Ar = 295.5 Nier) 稀释剂量越大，越不纯，所扣除的部分越大，越影响⁴⁰Ar*的测量精度，特别是测定年青样时，由于⁴⁰Ar*量少，这种影响就更显著。显然减少稀释剂的用量，可减少这种影响。但在³⁸ × 10⁻¹²mol稀释剂量下，由于量少，测定稀释剂比值很困难，可以用活性炭多吸收几次分出的³⁸Ar稀释剂进行质谱分析。

即使在³⁸Ar丰度较高的情况下，用大量的稀释

注1：富云莲执笔：1983 (内部)

调整峰中心程序的改正与分馏系数的测定。

剂也不合适。因为每次分析都加入大量的稀释剂进入质谱计,将引起质谱计吸附较多的 ^{38}Ar ,污染严重时,质谱计必须进行烘烤,这是相当麻烦的。我们在分析空气氩时,曾观察到 ^{38}Ar 离子流强度很高,而且随时间递升。这是由于在以往的分析中采用了初始值 $1.238 \times 10^{-10} \text{mol}$ ^{38}Ar 稀释剂,质谱计吸附了较多的 ^{38}Ar ,以致在空气氩的分析中,由于记忆效应的影响, ^{38}Ar 离子流强度随时间递升。显然,减少稀释剂的用量可减少这种吸附作用。

综上所述,采用小稀释剂量是有利的。采用 $\sim 10^{-12} \text{mol}$ 较合适。特别是 ^{38}Ar 丰度不高时,更为有利。但是小稀释剂量分装以及测定其同位素比值较困难,因此在 ^{38}Ar 丰度较高的条件下可以考虑采用 ^{38}Ar 稀释剂的初始值为 $\sim 10^{-11} \text{mol}$ 。

3. 稀释剂的标定

稀释剂的标定,即是测定出稀释剂中 ^{38}Ar 的量,这是氩分析中仅有的绝对测量。用已知量的大气氩,或用放射性成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 量 ^{40}Qr 已知的矿物与稀释剂量相比较的方法来测定^[2]。

我们采用房山黑云母ZBH-25标样来标定,它的放射性成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 的国内测定平均值为: $1.824 \times 10^{-9} \text{mol/g}$ 。首先测定 ^{38}Ar 稀释剂的比值, $S_1 = (^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_1$, $S_2 = (^{38}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_1$ 。

将第N次分出的 ^{38}Ar 稀释剂未知量 $^{38}\text{Q}_N$,与W克标样ZBH-25释放的氩气混合,用质谱计静态测定混合气体氩同位素,其峰高用 ^{40}Ar , ^{38}Ar , ^{36}Ar 表示。

$$\text{则: } \frac{^{38}\text{Q}_N}{^{40}\text{Qr}} = \frac{^{38}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}^*}$$

$$\therefore ^{38}\text{Q}_N = ^{40}\text{Qr} \frac{^{38}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}^*} \quad (2)$$

其中: $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar} - 295.5(^{36}\text{Ar} - S_2 \cdot ^{38}\text{Ar}) - S_1 \cdot ^{38}\text{Ar}$

$$^{40}\text{Qr} = 1.824 \times 10^{-9} w \text{ (mol)}$$

$$\therefore ^{38}\text{Q}_N = 1.824 \times 10^{-9} \cdot w \frac{^{38}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar} - 295.5(^{36}\text{Ar} - S_2 \cdot ^{38}\text{Ar}) - S_1 \cdot ^{38}\text{Ar}} \quad (3)$$

计算机按(3)式,计算的 ^{38}Ar 稀释剂量列入表2。

对(1)式等号两端取对数:

$$\ln ^{38}\text{Q}_N = \ln ^{38}\text{Q}_0 - \delta N \quad (4)$$

(4)式中 $\ln ^{38}\text{Q}_N$ 与N呈直线关系。设A为该直线的截距,则 ^{38}Ar 稀释剂初始值 $^{38}\text{Q}_0 = e^A$ 。

表2. ^{38}Ar 稀释剂量的标定值
Table 2 Calibration amount of ^{38}Ar spike
($S_1 = (^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_1 = 0.094501$;
 $S_2 = (^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_1 = 0.00003804$)

稀释剂序 号 N	标样 ZBH-25 重量 (g)	^{38}Ar 稀释剂量 $^{38}\text{Q}_N$ (mol)
21	0.02295	2.54762×10^{-12}
38	0.01780	2.50706×10^{-12}
61	0.02335	2.48851×10^{-12}
80	0.01330	2.47945×10^{-12}
115	0.03150	2.41434×10^{-12}
133	0.02800	2.40471×10^{-12}
147	0.01905	2.37959×10^{-12}

对表2中数据 $^{38}\text{Q}_N$ 取对数,对 $\ln ^{38}\text{Q}_N$ 与N,用计算机做最小二乘法拟合分析,并给出:

$$^{38}\text{Q}_0 = 2.570 \times 10^{-12} \text{ (mol)}$$

相对标准差为: $\pm 0.35\%$

用同样的方法求出初始值为 $3.293 \times 10^{-12} \text{mol}$ 其相对误差为: $\pm 0.055\%$

标定稀释剂时,稀释剂序号隔一定间隔做一次标定,考虑统计上的意义,标定次数要在6次以上。

实验室建立稀释剂的定期检验制度,是很必要的,定期检查稀释剂比值。在日常分析中,相隔一定分析次数进行一次标样测定,即可检查仪器的稳定性,又可当做一次标定,对各次累积的数据 $^{38}\text{Q}_N$ 及N,用计算机给出 $^{38}\text{Q}_0$,用来修正稀释剂的初始值。特别当取样测定的年龄偏差大时,这种检验要及时做。 ^{38}Ar 稀释剂的初始值,关系到每个样品年龄测定的可靠性,这一工作对提高分析工作的质量是很重要的。

二、样品量的近似估计

我们将加入稀释剂 ^{38}Ar 的量与待测样品中 ^{40}Ar 的量之比称为稀释系数。当采用高丰度的 ^{38}Ar 稀释剂时,无论是从理论上^[1],或是以实验上[注2],都可以得出 ^{40}Ar 的测数误差与稀释系数无关的结论。因此在分析中我们只需控制样品量,使样品释放的气体中 ^{40}Ar 离子流强度,达到足以精确测量的范围。

如何根据样品地质上的估计年代,及其含钾量来估计实验所需的样品量呢?这里介绍简便的查表方法,根据 ^{38}Ar 离子流欲达到的强度,来估计样品

注2 曹云莲 1984年 (内部)

关于稀释系数和 ^{40}Ar 测定误差关系的探讨。

量。已知量的³⁸Ar 稀释剂，在质谱分析中，³⁸Ar 离子流强度可以指示仪器的灵敏度。尽管灵敏度随仪器状态变化，但在仪器电参数等不变的状态下，一定量³⁸Ar 稀释剂的³⁸Ar 离子流强度的大致范围是已知的，当样品中⁴⁰Ar 的量⁴⁰Q 是³⁸Ar 稀释剂量的 m 倍时，⁴⁰Ar 的离子流强度大约是³⁸Ar 离子流强度的 m 倍。

$$\text{即: } (^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m = \frac{^{40}\text{Q}}{^{38}\text{Q}} = \frac{^{40}\text{Q}}{^{38}\text{Q}_0} = m$$

(用³⁸Q₀近似代替³⁸Q)

假定样品的估计年龄为 t_0 ，由查表得知相应的(⁴⁰Ar/⁴⁰K)₀ 比值。样品量 w 克，钾含量为 $K\%$ 。

($\frac{K^{40}}{K} = 1.167 \times 10^{-4}$ (原子比)。钾的原子量为

39.1)。则样品中⁴⁰K 的量为：

$$^{40}\text{K} = (1.167 \times 10^{-4} \times w \times K/100)/39.1$$

$$= 2.98 \times 10^{-9} w \cdot K \text{ (mol)}$$

当 ⁴⁰Ar/³⁸Ar = 1 时，⁴⁰Q ≈ ³⁸Q₀

$$\therefore (^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_0 = \frac{^{40}\text{Q}}{^{38}\text{Q}_0} = \frac{^{40}\text{K}}{^{40}\text{K}}$$

$$= \frac{^{38}\text{Q}_0}{2.98 \times 10^{-9} w \cdot K}$$

$$\therefore w = 3.36 \times 10^7 \frac{^{38}\text{Q}_0}{K \cdot (^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K})_0} \quad (5)$$

同理，设 $K_2\%$ 为样品中 K_2O 的百分含量，则有：

$$w = 4.05 \times 10^7 \frac{^{38}\text{Q}_0}{K \cdot (^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K})_0} \quad (6)$$

对于某一稀释剂初始值³⁸Q₀

取 $K\% = 0.2\%, 0.4\%, \dots, 1\%, \dots, 10\%$ 。

取 $t = 1, 10, \dots, 100, 200, \dots, 1000, \dots$

(单位：百万年，用 $m \cdot y$ 表示)。查表取与 t_0 对应的(⁴⁰Ar/⁴⁰K)₀ 比值。用计算机按(5)和(6)式计算⁴⁰Ar/³⁸Ar = 1 时，样品的估计称重，并打印出近似称重表。表 3 即为该表的一部分。

对于中生代及老年龄样品，样品中空气含量较低，假定空气氩的⁴⁰Ar_A = 0，表中给出当⁴⁰Ar/³⁸Ar = 1 时的近似称重。对于年青样品，由于空气氩含量高，按表中给定的数据，估计样品量时，⁴⁰Ar 离子流强度要比估计的高，要考虑空气氩的⁴⁰Ar_A 的贡献。

为防止样品不均匀性带来的误差，确保样品具有代表性，一般情况下，样品量不要少于 15mg，对于老年龄样品的样品量不要少于 10mg。老年龄样品释放的气体量大，为防止超量程(满量程 10V)，

表 3 样品近似称重 (⁴⁰Ar/³⁸Ar = 1)

(³⁸Ar 稀释剂初始值³⁸Q₀ = 2.570 × 10⁻¹²mol)

Table 3 Approximate weight (⁴⁰Ar/³⁸Ar = 1)
(Initial value ³⁸Q₀ = 2.570 × 10⁻¹²mol)

Ar40/K40 = 0.00805	Age = 133.5m · y
K (%)	Weight of sample (mg)
0.2	53.63
0.4	26.82
0.6	17.88
0.8	13.41
1	10.73
2	5.36
3	3.58
4	2.68
5	2.15
6	1.79
7	1.53
8	1.34
9	1.19
10	1.07

当样品气体与稀释剂混合后，将混合气体的一部分通入质谱计测量。

下面举例说明如何来估计样品量。

标样房山黑云母 ZBH-25，含钾量为 7.6%，年龄为 133.5m · y，从表 3 中查出，⁴⁰Ar/³⁸Ar = 1 时， $w \approx 1.4\text{mg}$ 。

在当时仪器状态下，³⁸Ar 稀释剂初始值：³⁸Q₀ = 2.570 × 10⁻¹²mol，用发射电流 100μA 测量时⁽²⁾，³⁸Ar⁺ 离子流强度用数字积分器读数约 25000，欲使样品的⁴⁰Ar 离子流强度达到 400000，此时 (⁴⁰Ar/³⁸Ar)_m ≈ 16，则样品量估计为：

$$w \cdot (^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m = 1.4 \times 16 \approx 22.4 \text{ (mg)}$$

表 4 实验结果：ZBH-25(黑云母)
样重：22.95mg

Table 4 Analytical result of radio
⁴⁰Ar/³⁸Ar for biotite ZBH-25
(weight = 22.95mg)

分析号	⁴⁰ Ar 读数	³⁸ Ar 读数	(⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar) _m	22.95/1.4
83373	426304	25546.9	16.7	16.4

注：数字积分器读数 500 等于 1mv

实验结果与估计的很一致。

三、K—Ar 稀释法年龄测定误差的估计

在K—Ar稀释法年龄测定中，一般一个样品测定1—2次，因此如何估计单次年龄的测定误差是很必要的。邱纯一同志在〔1〕一文中给出K—Ar年龄误差公式：

$$\sigma_t = \pm \left\{ \sigma_k^2 + \sigma_r^2 + \frac{1}{r} \sigma^2 \left(\frac{40}{38} \right) + \frac{(1-r)^2}{r^2} \sigma^2 \left(\frac{36}{38} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

在上式中：

σ_t ：年龄测定的相对标准差。

σ_k ：钾测定的相对标准差。

σ_r ： ^{38}Ar 稀释剂标定的相对标准差。

r ：放射性成因氩的百分含量。

$\sigma \left(\frac{40}{38} \right)_m$ ：稀释剂与样品混合气中 ^{40}Ar 与 ^{38}Ar 比值的相对标准差。

$\sigma \left(\frac{36}{38} \right)_m$ ：稀释剂与样品混合气中 ^{36}Ar 与 ^{38}Ar 比值的相对标准差。

K—Ar稀释法年龄测定误差 σ_t ，由测钾误差 σ_k ，稀释剂标定误差 σ_r ，放射性成因氩的百分含量，及 $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m$ 与 $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m$ 的测定误差叠加而给出。

关于上述各项误差的统计方法如下：

1. 稀释剂的标定误差

在第一部分中曾介绍过稀释剂的标定方法，初始值的求法及标定误差。取初始值标定误差的上限 $\sigma_r \approx \pm 0.8\%$

2. $\sigma \left(\frac{40}{38} \right)_m$ 与 $\sigma \left(\frac{36}{38} \right)_m$

由于我们采用高丰度的 ^{38}Ar 稀释剂， ^{40}Ar 的测定误差与稀释系数 $(^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})_m$ 无关〔注2〕，因而在分析中，并不选择 $(^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})_m \approx 1$ 附近，每次分析的 ^{40}Ar 量不尽一样。尽管空气氩的含量相近， ^{36}Ar 的绝对量却不一致，这直接关系到 ^{36}Ar 的测定误差，所以由放射性成因氩的百分含量 r 值来统计 ^{36}Ar 的测定误差是不合适的。对氩同位素峰的测定误差，采用每次分析的实测值，计算机处理数据绘制 ^{40}Ar ， ^{38}Ar ， ^{36}Ar 随时间变化的拟合直线，并给出截距的误差： E_{40} ， E_{38} ， E_{36} ，则：

$$\sigma \left(\frac{40}{38} \right)_m = \pm (E_{40}^2 + E_{38}^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma \left(\frac{36}{38} \right)_m = \pm (E_{36}^2 + E_{38}^2)^{\frac{1}{2}}$$

3. 放射性成因氩的百分含量 r 值，采用每次分析的实际测量值。

4. σ_k 测定误差的统计

样品中的钾由中国地质科学院岩矿测试技术研究所吉上虞同志用原子吸收法测试。测定结果如表5、6、7所示。

表5 钾的测定结果($\text{K}_2\text{O}\% > 1\%$)
Table 5 Analytical results of potassium ($\text{K}_2\text{O}\% > 1\%$)

样品号	对象	次数	K_2O 平均值 (%)	变化系数 ($\pm\%$)
221105	黑云母	6	5.84	1.3
221106	黑云母	6	8.88	0.82
221107	黑云母	6	7.36	0.27
221111	长石	6	10.42	0.85
221179	黑云母	8	1.12	0.98
ZBH-25	黑云母	6	9.12	0.6

表6 钾的测定结果($0.1 < \text{K}_2\text{O}\% < 1\%$)
Table 6 Analytical results of potassium ($0.1\% < \text{K}_2\text{O}\% < 1\%$)

样品号	对象	次数	K_2O 平均值 (%)	变化系数 ($\pm\%$)
221112	角闪石	10	0.388	1.8
221177	安山岩	8	0.206	1.4
221180	凝灰石	4	0.191	0.5
221184	辉绿岩	4	0.127	0.75

表7 钾的测定结果($\text{K}_2\text{O}\% < 0.1\%$)
Table 7 Analytical results of potassium ($\text{K}_2\text{O}\% < 0.1\%$)

样品号	对象	次数	K_2O 平均值 (%)	变化系数 ($\pm\%$)
221183	千枚岩	8	0.014	9.7
YJTP ₁ -2	二辉橄榄岩	4	0.015	3.3
221178	铜矿石	4	0.056	1.7
221182	凝灰石	4	0.056	2.5

由表5、6、7钾的测定结果，可以得出：

$\text{K}_2\text{O}\% > 1\%$ 时， $\sigma_k \leq \pm 1.3\%$

$1\% > \text{K}_2\text{O}\% > 0.1\%$ 时， $\sigma_k < \pm 2\%$

$\text{K}_2\text{O}\% < 0.1\%$ 时， $\sigma_k < 10\%$

在估计误差中，我们取值：

$K_2O\% > 1\%$ 时, $\sigma_K = \pm 1.3\%$

$1\% > K_2O\% > 0.1\%$ 时, $\sigma_K = \pm 2\%$

$K_2O\% < 0.1\%$ 时, $\sigma_K = \pm 10\%$

对于标样房山黑云母ZBH-25单次测定年龄的误差估计, 采用以上统计结果, 即:

$$\sigma_K = \pm 1.3\%; \sigma_T = \pm 0.6\%$$

r. $\sigma\left(\frac{40}{38}\right)_m, \sigma\left(\frac{36}{38}\right)_m$ 由分析中的实际测量值给

出。由(7)式计算的单次测定误差在 $\pm 1.5\%$ — $\pm 1.9\%$ 范围, 年龄误差: ± 2.0 — $2.5m \cdot y$ [注2]

对于该样品每克样品中放射性成因氩的测定结果列入表 8, 平均值为: $1.826 \times 10^{-9} \text{mol/g}$, 测定误差 $\sigma_{Ar} = \pm 1.0\%$ 。

$\sigma_K = \pm 1.3\%$ (大于实际测定误差。)

由多次测定结果统计 ZBH-25 的年龄测定误差:

$$\sigma_t = \pm (\sigma_K^2 + \sigma_{Ar}^2)^{\frac{1}{2}} \approx \pm 1.6\%$$

年龄误差约 $\pm 2.2m \cdot y$

对标样ZBH-25多次测定统计误差, 与由(7)式估计的单次测定误差基本一致。

表 8 黑云母 ZBH-25 放射性成因氩的测定结果

Table 8 Analytical results of radiogenic ⁴⁰Ar for the standard biotite ZBH-25

序号	mol/g	序号	mol/g
1	1.805×10^{-9}	9	1.798×10^{-9}
2	1.821×10^{-9}	10	1.839×10^{-9}
3	1.845×10^{-9}	11	1.816×10^{-9}
4	1.817×10^{-9}	12	1.818×10^{-9}
5	1.844×10^{-9}	13	1.828×10^{-9}
6	1.834×10^{-9}	14	1.797×10^{-9}
7	1.852×10^{-9}	15	1.834×10^{-9}
8	1.852×10^{-9}	平均	$(1.826 \pm 0.018) \times 10^{-9}$

随着测钾与氩分析技术的提高, 不断积累各种测定对象的数据资料, 进一步统计分析, 将使用

(7) 式给出的单次年龄测定误差, 更好的反映出实际的测量水平。

结 论

1. 在MM-1200系统中, 当³⁸Ar丰度不高时, 稀释剂用量 $\sim 10^{-12} \text{mol}$ 较合适, 特别对测定年青样有利。当³⁸Ar的丰度较高时, 稀释剂用量范围 $\sim 10^{-11}$ — 10^{-12}mol 较合适。

2. 用已知放射性成因氩含量的矿物来标定³⁸Ar稀释剂。稀释剂序号隔一定次数做一次标定, 对各次的标定结果, 用最小二乘法进行数据处理, 给出稀释剂初始值与标定误差。建立稀释剂定期标定检验制度, 有利于提高分析工作的质量。

3. 根据样品的估计年龄与已知的含钾量, 用查表方面得到 $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m = 1$ 时的样品量W, 分析中欲使⁴⁰Ar达到期望的强度, 样品的估计称重为: $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m \cdot w \text{ (g)}$ 。

估计合适的样品量, 是获得高测量精度的重要条件之一。

4. 在测定数据统计基础上, 估计单次测定年龄误差。

5. 稀释剂的标定, 样品量的估计, 及测定结果的误差计算, 全部采用自编的程序, 用计算机来完成, 有效地提高了工作效率与数据处理的可靠性。

在上述工作中, 得到本组同志及中国地质科学院岩矿测试技术研究所吉上虞同志的帮助, 在此表示感谢。

参 考 资 料

- [1] 邱纯一, 同位素稀释质谱法的误差问题。质谱杂志, 第 2 期, 1981。
- [2] Dalrymple, G. B. and Lanphere, M. A., Potassium-Argon Dating, 1969. Principles, Techniques and Application to Geochronology.

A Discussion on Some Problems in the Technique of ³⁸Ar Isotope Dilution

Fu Yun-lian

K-Ar age can be determined by means of isotope dilution method with mass-spectrometer MM-1200. Suitable amounts of ³⁸Ar spike range from 10^{-11}

to 10^{-12} mole. A standard biotite ZBH-25 is used for the calibration of ^{38}Ar spike. Initial value of ^{38}Ar spike and its standard deviation are calculated by least-square method. Approximate weights of samples ($^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}=1$) are listed by computer according to known potassium contents and approximate age. $W(\text{mg})$ can be obtained from that table, when proper $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m$ is chosen, the approximate weight of a sample is $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_m \cdot W(\text{mg})$.

Estimated precision for single age measurements is calculated by using a formula. Estimated standard deviation σ_t of the spike calibration is $\pm 0.6\%$, obtained from the experiments of ^{38}Ar spike calibration. On the basis of replicate experiments σ_k is estimated. When $\text{K}_2\text{O}\% > 1\%$, $\sigma_k = \pm 1.3\%$; when $0.1\% < \text{K}_2\text{O}\% < 1\%$, $\sigma_k = \pm 2\%$; when $\text{K}_2\text{O}\% < 0.1\%$, $\sigma_k = \pm 10\%$. Percentage of radiogenic ^{40}Ar standard deviation of $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ and standard deviation of $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ are obtained from data of single analysis of argon.