



中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.1~0184.22—1997

同位素地质样品分析方法

1997-07-01 发布

1998-01-15 实施

中华人民共和国地质矿产部 发布

序 言

同位素地质学是近几十年内快速发展起来的地质学领域里的一个新的分支学科,是当代地质学研究中的热门。作为同位素地质学研究的基础的同位素分析测试技术,也随着技术和仪器的不断发展而取得了重大突破。近年来国际上同位素地质学研究已达到很高的水平,很多方法都已进入单颗粒矿物微区分析直接测定同位素组成的阶段,同时经典分析方法的灵敏度和精确度也有了很大的提高。我国于五十年代末开始建立同位素地质实验室,相继建立了 K-Ar、U-Pb、Rb-Sr、Sm-Nd、 ^{14}C 、铀系等年代学方法和 C、H、O、S、Si 等稳定同位素分析方法,并开展了包括 Re-Os、Lu-Hf、La-Ce、裂变径迹、电子自旋共振(ESR)等年代学和 B、N 等稳定同位素在内的新方法的探索研究,建立了一大批实验室,为地质、水文、环境、能源、考古等研究提供了数以万计的同位素数据。然而纵观国内外同位素地质学的发展,迄今还没有形成公认的同位素地质样品分析方法标准,国内各实验室在分析程序 and 数据处理等方面均不同程度的存在差异,有的甚至还没有成文的分析规程,这就使同位素地质样品分析的规范化和同位素数据的对比遇到很大的困难和障碍,因此制定同位素地质样品分析方法标准既是一项重要的基本建设,也是一项紧迫的任务。

“同位素地质样品分析方法标准的制定”是地质矿产部地发(1992)267 号文下达的“1993 年地质矿产行业制定、修订标准项目计划”的项目之一,编号 TC93/SC8-93-5。

本标准按国家标准 GB 1.1—93《标准化工作导则 标准编写的基本规定》、GB 1.4—88《标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定》和 GB 6379—86《测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》的规范编写。

本项目由地质矿产部宜昌地质矿产研究所负责。项目组由宜昌地质矿产研究所张自超,地质研究所刘敦一和矿床地质研究所丁梯平三同志组成。项目组于 1992 年 3 月提出书面立项申请,1992 年 5 月上报项目设计书(项目任务书),地质矿产部于 1992 年 12 月正式批准下达,1993 年元月开始执行。除项目组成员外,应邀参加起草的单位和研究测试人员还有:地矿部海洋地质研究所的业渝光、赫哲、寇亚平、刁少波、和杰、王雪娥,天津地质矿产研究所的李惠民,地质研究所的张宗清、富云莲、罗修泉,矿床地质研究所的白瑞梅、万德芳、李延河,宜昌地质矿产研究所的李华芹、朱家平、庄龙池、张理刚和韩友科等同志。

本标准规定了当前国内广泛应用的地质年代学和稳定同位素地质学的大部分分析方法,计 21 项。对于同位素地质样品分析中若干共同问题的说明和要求,以《总则及一般规定》单独列出,放在各个分析方法之前,单个方法标准中一般不再重复叙述。本系列标准中的大部分分析方法标准都是在现行的行之有效的和公认的分析规程的基础上按照《标准化工作导则》的要求进行起草的。编制过程经过几次反复,首先由起草人起草了各个分析方法标准的初稿,项目组汇集并按照《标准化工作导则》的要求统一编写了《讨论稿》,再返回起草人进行讨论和修改;然后由项目组修编成《征求意见稿》,《征求意见稿》送请国内近 20 位同行专家分别审阅修改,项目组再次集中并编辑成《送审稿》,《送审稿》报请全国地质矿产标准化技术委员会岩矿测试标准样品及分析方法分技术委员会金秉慧等 21 位委员和同位素地质专家评审,项目组根据评审意见并按 GB/T 1.1—1993 的格式进一步作了重要修改,最后定稿成目前的《报批稿》。

应当说明,本标准不是同位素地质样品分析方法的全部,还有许多分析方法没有涉及,例如油气及有机物质的同位素分析由于在起草编写时不得其便未能纳入,一些近期建立的新方法,也因需要一个成熟阶段,或者还没有成为常规方法,因此也没有企图在现阶段全都纳入本标准。对于这些随后可以补充

编写相应的方法标准,以满足同位素地质样品分析技术日新月异发展的需要。最后,纳入本标准的方法既是独立的,又是“同位素地质样品分析方法(系列)标准”的组成部分。鉴于需要一个试行和考验时期,而且本标准在编写方法和格式上都是以 GB 1.1—87 为依据,与新版 GB 1.1—93 的要求有较大的差别,尚需作较大修改。因此,建议先作为地质矿产行业标准先行审批执行,然后在总结实践情况的基础上经过修改,再上报国家技术监督局作为国家标准审批。

本方法标准在编写过程中得到地质矿产部科技司与中国地质科学院实验管理处的大力支持和各有关单位和科技人员的积极参与,陈毓蔚、王松山、李喜斌、夏明、仇士华等近 20 位专家、教授帮助审阅修改,金秉慧等 21 位全国地质矿产行业标准化技术委员会委员和同位素地质专家们在百忙中认真对本标准《送审稿》进行评审,提出了很多宝贵意见,在此一并表示感谢。由于编者专业知识和水平所限,错误疏漏在所难免,诚挚地欢迎批评指正。

前 言

本标准是在总结我国长期工作实践的基础上制定的。

本标准的附录 A、附录 B 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由中华人民共和国地质矿产部科技司归口。

本标准起草单位：地质矿产部地质研究所和宜昌地质矿产研究所。

本标准主要起草人：刘敦一、张自超。

微量锆石铀铅同位素地质年龄测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了毫克量级锆石的铀铅同位素地质年龄测定方法。

本标准适用于毫克量级锆石的铀铅同位素地质年龄测定。

2 方法原理

锆石中的铀(^{238}U 和 ^{235}U)经 α 衰变生成稳定同位素 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 。根据对试样中母体同位素(^{238}U 和 ^{235}U)和子体同位素(^{206}Pb 和 ^{207}Pb)含量及铅同位素比值的测定,即可根据放射性衰变定律计算试样形成封闭体系以来的时间,即锆石形成以来的年龄。

3 方法提要

锆石先以稀酸处理除去杂质,氢氟酸封闭溶解,以不同浓度的盐酸溶液在阴离子交换树脂柱上色谱分离与纯化铀和铅,用质谱法测定铀、铅同位素组成,用同位素稀释方程计算试样中的铀、铅含量。根据基于放射性衰变定律的年龄方程计算试样的年龄。

4 试剂和材料

4.1 去离子水。

4.2 超纯水。

4.3 盐酸(ρ 1.19g/mL),优级纯。

4.4 盐酸,超纯。

4.5 盐酸(1+1),优级纯,由 4.3 和 4.2 按计算比例配制。

4.6 盐酸(1+1),超纯,由 4.4 和 4.2 按比例配制。

4.7 盐酸 $c(\text{HCl})=3.1\text{mol/L}$,超纯,由 4.4 和 4.2 按计算比例配制。

4.8 硝酸(ρ 1.42g/mL),优级纯。

4.9 硝酸(1+1),优级纯,由纯硝酸(4.8)与超纯水(4.2)按比例配制。

4.10 硝酸(1+1),超纯,由优质纯硝酸经石英亚沸蒸馏器(5.21)蒸馏制备并与超纯水(4.2)按比例配制。

4.11 丙酮,优级纯。

4.12 氢氟酸(ρ 1.15g/mL),优级纯。

4.13 氢氟酸,超纯,由优级纯氢氟酸(4.12)经双瓶亚沸蒸馏制备。

4.14 磷酸(ρ 1.55g/mL), $\phi(\text{H}_3\text{PO}_4)=85\%$,优级纯。

4.15 磷酸 $c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4)=0.5\text{mol/L}$,超纯。

4.16 强碱型阴离子交换树脂,AG-1 \times 8(200~400)或Dowex-1 \times 8(200~400)。

4.17 ^{235}U 同位素稀释剂,硝酸铀酰, ^{235}U 丰度高于 90%,配制成溶液,其同位素组成和浓度经准确标定(见附录 A)。

- 4.18 ^{208}Pb 同位素稀释剂,硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), ^{208}Pb 丰度高于 99.9%,配制成溶液并准确标定其同位素组成及浓度(见附录 A)。
- 4.19 铅同位素标准物质,NBS-981、982 和 983。
- 4.20 硅胶,由超细级光谱纯二氧化硅(SiO_2)和稀硝酸在超声波作用下配制成胶体溶液。
- 4.21 铼带,18mm \times 0.03mm \times 0.8mm。
- 4.22 无水乙醇,优级纯(或分析纯)。
- 4.23 微量取样器,10 μL ,50 μL ,配塑料吸管使用。
- 4.24 五氧化二钽,分析纯,与 4.2 及 4.10 配制成饱和溶液。
- 4.25 铀-500,铀同位素标准物质。
- 4.26 铀标准物质,硝酸铀酰,光谱纯。
- 4.27 铅标准物质。

5 仪器设备

- 5.1 聚四氟乙烯烧杯,10mL 和 30mL。
- 5.2 电热板, $T<300^\circ\text{C}$, (180 $^\circ\text{C}$ 、120 $^\circ\text{C}$ 和 60 $^\circ\text{C}$ 可控温)。
- 5.3 超声波清洗器。
- 5.4 分析天平。
- 5.5 氟塑料封闭溶样器(闭罐),30mL。
- 5.6 氟塑料热缩(套)管。
- 5.7 溶样器不锈钢套。
- 5.8 不锈钢恒温烘箱, $T<300^\circ\text{C}$ 。
- 5.9 空气净化柜。
- 5.10 水冷却板。
- 5.11 离子交换柱,由氟塑料热缩管或石英管与聚丙烯筛板(或石英筛板)制作,上部 $\phi_{\text{H}}=7\text{mm}$, $h=100\text{mm}$,下部(树脂床) $\phi_{\text{H}}=5\text{mm}$, $h=26\text{mm}$ 。
- 5.12 氟四六(F_{46})试剂瓶,500mL,1 000mL。
- 5.13 石英试剂瓶,2 000mL。
- 5.14 氟塑料(F_{46})洗瓶,500mL。
- 5.15 实验室专用薄膜,Rarafilin。
- 5.16 点焊机,质谱计附带设备。
- 5.17 热离子发射质谱计,测量精度优于 0.005%。
- 5.18 装样用空气净化柜。
- 5.19 水纯化系统。
- 5.20 氟塑料(F_{46})双瓶蒸馏器。
- 5.21 石英亚沸蒸馏器。
- 5.22 质谱计灯丝预热装置,质谱计配套设备。
- 5.23 氟塑料滴瓶(F_{46}),30mL。
- 5.24 三角瓶,250mL。
- 5.25 微量天平。

6 分析步骤

6.1 器皿清洗

6.1.1 一般器皿的清洗

所有器皿均经(1+1)盐酸(4.5)或(1+1)硝酸(4.9)浸煮三遍,每次煮24h以上,更换盐酸(或硝酸),最后一次用超纯盐酸(4.6)或硝酸(4.10)煮沸。用去离子水冲洗三遍以上,再用超纯水冲洗,并在超纯水中煮沸,最后在空气净化柜(5.9)中用超纯水淋洗,低温电热板(5.2)上烤干备用。用过的器皿在暂时不用时需浸泡在盛有热盐酸或硝酸的烧杯中。

6.1.2 溶样器的准备

将经过酸、水反复清洗干净的氟塑料溶样器(5.5)加入1mL氢氟酸(4.13)和1滴硝酸(4.10),盖好,套上热缩(套)管(5.6),并装于不锈钢套(5.7)中,扣紧,放入不锈钢烘箱(5.8)中在 $210^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的温度下烘1~2昼夜,取出溶样器,冷却至室温,打开溶样器,倾出氢氟酸溶液,用超纯水冲洗后置于电热板(5.2)上,加满超纯水,在 110°C 下加热30分钟(注意加热过程中容器内液面始终保持满至顶面)。重复以上清洗过程三次,即可将整批溶样器用超纯水淋洗干净,在超净柜内凉干待用。

6.2 样品的预处理

将用于分析的锆石样品盛于聚四氟乙烯烧杯(5.1)中,先用硝酸(4.10)浸满2/3烧杯,在电热板(5.2)上于 110°C 加热30min~60min,用超声波清洗机(5.3)处理5min,加入超纯水稀释并倾倒除硝酸,加入超纯丙酮(4.11)并用超声波清洗机(5.3)处理5min,倒出丙酮,加入超纯水(4.2)并微热30min,再用超声波处理5min,倒掉水液,最后用超纯丙酮(4.11)在超声波作用下清洗5min,倒掉丙酮,在空气净化柜(5.9)中的电热板(5.2)上低温烤干,用实验室专用薄膜(5.15)封盖烧杯。

6.3 试样分解

6.3.1 称样

将6.1.2烤干的溶样器(5.5)盖好并转移到天平室内,等温度平衡后,用分析天平(5.4)称取溶样器重量,小心打开溶样器,在消除天平称样区静电的情况下,将已清洗并烤干的锆石样品倒入溶样器,盖好溶样器,再次称重,两次的重量差即锆石样品的重量。

6.3.2 溶样

将称好样品的溶样器小心转移到溶样用的空气净化柜(5.9)内,打开溶样器盖,往每个溶样器中加入1mL超纯氢氟酸(4.13)和1滴超纯硝酸(4.10),盖好,套上热缩套管(5.6),并装于不锈钢套中,放入不锈钢烘箱(5.8)中在 $210^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的温度下烘5~7昼夜,取出溶样器,在冷却板(5.10)上冷却至室温后,转移到空气净化柜中,打开不锈钢外套,取下热塑套管,用专用纸沾超纯水拭洗溶样器外壁,小心打开溶样器,检查锆石是否已经完全溶解?如果样品已被完全溶解,即可进行以下的步骤。如试样尚未溶解完全,则放回烘箱继续加温使其溶解。

6.4 加入 ^{235}U 稀释剂

当确认样品已完全溶解,从烘箱(5.8)中取出溶样器,冷却至室温,在保持清洁的情况下,如6.3.2步中的方法依次从钢套中取出并清洗溶样器外壁,打开之前,反复拍打溶样器外壁使沾在内壁上的溶液聚集在溶样器底部,打开之后,在电热板(5.2)上于 110°C 的温度下蒸干,然后将溶样器盖好,放入干净的塑料盒转移到天平室,平衡半小时,用分析天平(5.4)准确称取并记录溶样器的重量,然后往溶液中滴加 ^{235}U 稀释剂(4.17)溶液(3~4滴),迅速盖好溶样器,并再次称取溶样器的重量(由两次重量之差计算加入之 ^{235}U 稀释剂溶液的量)。将溶样器转移到超净柜(5.9)内,往已溶好的样品溶液中加入1.8mL 3.1mol/L的盐酸(4.7),盖好溶样器,套上热缩套管,装入不锈钢套,重新放入烘箱(5.8)中在 $210^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 下烘烤过夜。

6.5 树脂柱的准备

6.5.1 交换柱的清洗

准备两组(每组6个)离子交换柱(5.11)。将浸在硝酸(4.9)中的离子交换柱取出,先用丙酮装满,滴加几滴硝酸(4.10),让其流干,然后反复用6mol/L盐酸(4.6)和超纯水冲其内、外壁和两端数遍,装满超纯水。

6.5.2 树脂的清洗

取 AG-1 阴离子交换树脂(4.16)盛于 250mL 三角瓶(5.24)中,依次用无水乙醇(4.22)、盐酸(4.6)和超纯水(4.2)浸泡和漂洗,最后用超纯水将树脂配成树脂浆。装柱时用滴管取树脂浆约 0.5mL,加入装有超纯水的交换柱管中,让其流干,并继续用超纯水淋洗待用。

6.6 分液用烧杯的准备

准备两组(每组 6 个)氟塑料烧杯(5.1),先在 6.2mol/L 盐酸(4.5)中煮沸,倒出盐酸,用超纯水(4.2)和超纯盐酸(4.7)反复冲洗,然后在超纯水中煮沸,在超净柜(5.9)中用超纯水淋洗数遍,在超净柜风凉干后,用薄膜(5.15)封盖,将烧杯分别编号(分别用 ID 和 IC 表示加稀释剂和不加稀释剂的组份),装入干净的塑料盒转移到天平室等待分液用。

6.7 分液

将烘好的样品(6.4)从烘箱中取出,冷却,依 6.3.2 步的方法取出和清洗溶样器,在超净柜中打开,放入塑料盒中转移到天平室,平衡半小时,将准备好的烧杯按样品以 IC 和 ID 成对排好。先在天平(5.4)上称取溶样器和样品溶液的总重量;取 IC 烧杯在天平上称重(记录,下同),打开封盖的薄膜,将样品溶液倾倒 2/3 到该烧杯中,立即将薄膜封好,重新称重。

以同样方法称重 ID 烧杯,将剩余的 1/3 样品溶液倒入该烧杯中,立即盖好称重。

重新称溶样器的重量,并核对该样品溶液的总重量与 ID 加 IC 组份之和的差,以评估称重中的损失。

6.8 ^{208}Pb 稀释剂的加入

依次重新称重 ID 烧杯,逐个滴加入适量(3~5 滴)的 ^{208}Pb 稀释剂溶液(4.18),立即封盖好薄膜,并再次称重 ID 烧杯,由两次重量差计算 ^{208}Pb 稀释剂的加入量。小心摇匀使稀释剂与样品溶液充分平衡。

6.9 分离

将 IC 和 ID 烧杯中的溶液分别倒入已准备好的离子交换柱(5.11)中(一组交换分离 IC,另一组分分离 ID),待溶液自行流干后,加 3.1mol/L 盐酸(4.7)至交换柱的 2/3 高度,以淋洗锆等离子,刚流干后,用(1+1)盐酸(4.6)(加至交换柱 2/3 高度)解吸铅,用洗净的 10mL 氟塑料烧杯(5.1)收集解吸液;继而用超纯水(加至交换柱 2/3 高度)解吸铊,将分液用的烧杯用超纯水淋洗干净后收集铊的解吸液,将所有收集液转移到空气净化柜(5.9)中在 110℃ 的电热板(5.2)上蒸干,用薄膜(5.15)封好备作质谱分析。

6.10 铅和铊的同位素质谱分析

6.10.1 灯丝的准备

将铱带(4.21)用无水乙醇(4.22)清洗干净,用点焊机(5.16)将铱带点焊在灯丝支架上,将已点焊好铱带的支架插装在离子源转盘上,并装入灯丝预热装置(5.22)中,待抽真空至 $n \times 10^{-4} \text{Pa}$ 后,按预定程序给灯丝供电,在 4A~6A 电流下预烧 10min~30min,以除去铱带表面的铅与铊。

6.10.2 装样

6.10.2.1 Pb 试样装样

将已预烧好的灯丝转盘移入装样用的空气净化柜(5.18)内,取下电离带位置上的所有灯丝,依次逐个往灯丝上滴加样品:

用清洗干净的微量取样器(4.23)吸取少量硅胶(4.20)滴加在灯丝铱带的中心部位,给灯丝加上 1A 左右的电流以微热烘干硅胶;用微量取样器吸取 2~3 滴磷酸(4.15)溶液溶解制备好的样品,用清洗干净的微量取样器取出样品溶液滴加在已烘干的硅胶上,继续加热灯丝使样液的水份蒸发干,然后加大通过灯丝的电流驱赶样品中的残余酸根,待不再冒白烟后,继续加大电流将灯丝烧至暗红色为止。转动转盘换至另一灯丝位置,以同样的程序装下一样品。装样结束后,往电离带位置上插装假带灯丝插件,检查蒸发带的几何位置,装上班罩罩,最后将转盘装入质谱计离子源中,启动真空系统抽气。

6.10.2.2 U 试样装样

用微量取样器(4.23)吸取一滴 Ta_2O_5 饱和溶液(4.24)小心滴加到预烧好的铱带中心,通电缓慢加热铱带,使之蒸干;另取一微量取样器取 2~3 滴磷酸溶解试样,吸取样液,小心滴加到已烘干的 Ta_2O_5 上,继续烘干后,加大电流驱赶酸根并使铱带烧至暗红色为止。以下操作同 6.10.2.1。

注：铀的装样也可用与铅完全相同的方法，采用硅胶而不用五氧化二钽作发射剂。

6.10.3 铅和铀的同位素分析

加有稀释剂和不加稀释剂的试样的铅同位素分析分别进行，分析程序相同：

待质谱计(5.17)的真空达到要求($n \times 10^{-6}$ Pa)后，打开通往分析管道的隔离阀，给蒸发带灯丝加上电流，缓慢升温，注意在灯丝加热过程中样品的排气和真空下降的情况，以免破坏真空。当灯丝温度达到 $1\,000^{\circ}\text{C} \sim 1\,200^{\circ}\text{C}$ 时，在测量系统处于手动状态的情况下注意在质量数 204~208 范围内寻找 Pb 的离子流，并小心调节加到蒸发带上的电流，使 Pb 的离子流达到足够的强度($10^{-13} \sim 10^{-11}$ A)并保持稳定，即可启动自动测量程序，进行 Pb 同位素分析。

根据使用的质谱计型号不同，分析采用多接收极同时接收或单接收极峰跳扫描，每个样品分析采集 4~6 组数据，每组数据由 8~10 次扫描数据的平均值求得，由联机计算机给出由 4~6 组数据计算的样品 Pb 同位素比值的平均值及其标准偏差。

铀的质谱分析程序与铅类似，采集离子流的温度为 $1\,300^{\circ}\text{C}$ ，接收的离子类型为 UO_2^+ ，质量数范围为 267~270。

7 分析结果的计算与表述

7.1 铀含量的计算

$$^{238}\text{U}_{\text{sp}} = \frac{R_{\text{m}} - R_{\text{s}}}{1 - \frac{R_{\text{m}}}{137.88}} \cdot c_{235\text{s}} \cdot W_{235\text{s}} - U_{\text{b}} (\text{mol}) \quad (1)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{sp}} = \frac{^{238}\text{U}_{\text{sp}}}{137.88} (\text{mol}) \quad (2)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{ss}} = \frac{^{238}\text{U}_{\text{sp}} \cdot ^{238}\text{A} \cdot 10^6}{W_{\text{ss}}} (\mu\text{g/g}) \quad (3)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{ss}} = \frac{^{235}\text{U}_{\text{sp}} \cdot ^{235}\text{A} \cdot 10^6}{W_{\text{ss}}} (\mu\text{g/g}) \quad (4)$$

$$U_{\text{ss}} = ^{238}\text{U}_{\text{ss}} + ^{235}\text{U}_{\text{ss}} (\mu\text{g/g}) \quad (5)$$

式中 $^{238}\text{U}_{\text{sp}}$ 、 $^{235}\text{U}_{\text{sp}}$ 为分析试样中 ^{238}U 和 ^{235}U 的质量摩尔浓度； $^{238}\text{U}_{\text{ss}}$ 、 $^{235}\text{U}_{\text{ss}}$ 为样品中 ^{238}U 和 ^{235}U 的质量分数； R_{s} 、 R_{m} 分别表示稀释剂和试样测定的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值； $c_{235\text{s}}$ 为稀释剂溶液中 ^{235}U 的浓度 (mol/g)； $W_{235\text{s}}$ 表示稀释剂溶液的重量； W_{ss} 为试样的重量； U_{b} 为 U 的测定流程空白，同样由同位素稀释法测定； U_{ss} 为样品中铀含量； ^{238}A 和 ^{235}A 分别代表 ^{238}U 和 ^{235}U 的相对原子质量。

7.2 铅含量的计算

$$206_{\text{m}} = c_{208\text{s}} \cdot W_{208\text{s}} \cdot \frac{R_{\text{md}} - R_{\text{s}}}{1 - \frac{R_{\text{md}}}{R_{\text{mc}}}} (\text{mol}) \quad (6)$$

式中 206、208 为 ^{206}Pb 、 ^{208}Pb ； R_{md} 和 R_{mc} 分别为加稀释剂部分和不加稀释剂部分测定的样品中的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值； R_{s} 为稀释剂中的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值； $c_{208\text{s}}$ 为铅稀释剂溶液中 ^{208}Pb 的质量摩尔浓度 (mol/g)； $W_{208\text{s}}$ 为稀释剂溶液的重量； 206_{m} 为试样(与稀释剂混合)中测定的 ^{206}Pb 的摩尔数。由下列各式分别计算扣除空白(本底)后试样中各同位素的含量：

$$206_{\text{b}} = 206_{\text{m}} - \text{Pb}_{\text{b}} \cdot ^{206}\text{A}_{\text{b}} (\text{mol}) \quad (7)$$

$$207_{\text{b}} = 207_{\text{m}} - \text{Pb}_{\text{b}} \cdot ^{207}\text{A}_{\text{b}} (\text{mol}) \quad (8)$$

$$208_{\text{b}} = 208_{\text{m}} - \text{Pb}_{\text{b}} \cdot ^{208}\text{A}_{\text{b}} (\text{mol}) \quad (9)$$

$$204_{-b} = 204_m - Pb_b \cdot {}^{204}A_b (\text{mol}) \quad (10)$$

式中 206_{-b} 、 207_{-b} 、 208_{-b} 、 204_{-b} 分别为试样中样品铅各同位素的摩尔数； Pb_b 为空白铅总量(摩尔数)；

${}^{206}A_b$ 、 ${}^{207}A_b$ 、 ${}^{208}A_b$ 、 ${}^{204}A_b$ 分别为空白铅中各同位素的丰度。扣除空白后样品中铅同位素的质量分数为：

$$206_{sa} = \frac{206_{-b} \cdot W_{ic+id}}{W_{sa} \cdot W_{id}} \cdot {}^{206}A \times 10^6 \quad (\mu\text{g/g}) \quad (11)$$

$$207_{sa} = \frac{207_{-b} \cdot W_{ic+id}}{W_{sa} \cdot W_{id}} \cdot {}^{207}A \times 10^6 \quad (\mu\text{g/g}) \quad (12)$$

$$208_{sa} = \frac{208_{-b} \cdot W_{ic+id}}{W_{sa} \cdot W_{id}} \cdot {}^{208}A \times 10^6 \quad (\mu\text{g/g}) \quad (13)$$

$$204_{sa} = \frac{204_{-b} \cdot W_{ic+id}}{W_{sa} \cdot W_{id}} \cdot {}^{204}A \times 10^6 \quad (\mu\text{g/g}) \quad (14)$$

式中 sa 代表样品； 206_{-b} 、 207_{-b} 、 208_{-b} 、 204_{-b} 同上； W_{sa} 为样品的重量； W_{id} 、 W_{ic} 和 W_{ic+id} 分别为加稀释剂的组分、不加稀释剂组分和总溶液的重量； ${}^{206}A$ 、 ${}^{207}A$ 、 ${}^{208}A$ 、 ${}^{204}A$ 分别为四个铅同位素的相对原子质量。

扣除空白后样品中铅的总量为：

$$Pb_{w-b} = 206_{sa} + 207_{sa} + 208_{sa} + 204_{sa} \quad (15)$$

样品中的放射成因铅含量为：

$$206_{-c} = \frac{R_{(6/4)-b} - R_{(6/4)c}}{R_{(6/4)-b}} \cdot 206_{-b} (\text{mol}) \quad (16)$$

$$207_{-c} = \frac{R_{(7/4)-b} - R_{(7/4)c}}{R_{(7/4)-b}} \cdot 207_{-b} (\text{mol}) \quad (17)$$

$$208_{-c} = \frac{R_{(8/4)-b} - R_{(8/4)c}}{R_{(8/4)-b}} \cdot 208_{-b} (\text{mol}) \quad (18)$$

式中 206_{-c} 、 207_{-c} 、 208_{-c} 分别为扣除普通铅后样品中放射成因铅同位素的摩尔数； $R_{(6/4)c}$ 、 $R_{(7/4)c}$ 、 $R_{(8/4)c}$ 分别为与样品同时代的普通铅的 ${}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}$ 对 ${}^{204}\text{Pb}$ 的比值； $R_{(6/4)-b}$ 、 $R_{(7/4)-b}$ 、 $R_{(8/4)-b}$ 分别为扣除空白后样品中 ${}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}$ 对 ${}^{204}\text{Pb}$ 的比值； 206_{-b} 、 207_{-b} 、 208_{-b} 意义同上。样品中各放射成因铅同位素的质量分数为：

$$206_r = \frac{206_{-c} \cdot W_{ic+id}}{W_{sa} \cdot W_{id}} \cdot {}^{206}A \times 10^6 \quad (\mu\text{g/g}) \quad (19)$$

$$207_r = \frac{207_{-c} \cdot W_{ic+id}}{W_{sa} \cdot W_{id}} \cdot {}^{207}A \times 10^6 \quad (\mu\text{g/g}) \quad (20)$$

$$208_r = \frac{208_{-c} \cdot W_{ic+id}}{W_{sa} \cdot W_{id}} \cdot {}^{208}A \times 10^6 \quad (\mu\text{g/g}) \quad (21)$$

式中 206_r 、 207_r 、 208_r 分别为扣除普通铅后样品中放射成因铅同位素的质量分数； 206_{-c} 、 207_{-c} 、 208_{-c} 、 W_{sa} 、 W_{ic} 、 W_{id} 和 W_{ic+id} 意义同上； ${}^{206}A$ 、 ${}^{207}A$ 、 ${}^{208}A$ 分别为相应铅同位素的相对原子质量。样品中放射成因铅的总量为：

$$Pb_{wr} = 206_r + 207_r + 208_r \quad (\mu\text{g/g}) \quad (22)$$

7.3 同位素比值的计算

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} = \frac{207_{-c}}{206_{-c}} \quad (23)$$

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} = \frac{206_{-c}}{238_{sa}} \cdot \frac{W_{ic+id}}{W_{id}} \quad (24)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} = \frac{{}^{207}\text{c}}{235_{\text{ss}}} \cdot \frac{W_{\text{ic+id}}}{W_{\text{id}}} \dots\dots\dots (25)$$

式中各符号意义同上。

7.4 年龄计算

7.4.1 模式年龄

$$t_6 = \frac{1}{\lambda_6} \ln \left(1 + \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} \right) \times 10^{-6} \quad (\text{Ma}) \dots\dots\dots (26)$$

$$t_7 = \frac{1}{\lambda_5} \ln \left(1 + \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} \right) \times 10^{-6} \quad (\text{Ma}) \dots\dots\dots (27)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} = \frac{1}{137.88} \cdot \frac{e^{\lambda_5 t} - 1}{e^{\lambda_6 t} - 1} \dots\dots\dots (28)$$

式中 t_6 、 t_7 分别表示由 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ 计算的模式年龄,单位为 Ma; λ_6 、 λ_5 分别为 ${}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{235}\text{U}$ 的衰变常数; \ln 为自然对数, e 为自然对数的底, ${}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}$ 、 ${}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{235}\text{U}$ 分别代表相应同位素的原子个数。公式(28)中的年龄 t 通过迭代计算。

7.4.2 和谐曲线年龄

和谐曲线年龄由 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ 同位素比值根据 Ludwig (1980)(见附录 C)的计算程序通过最小二乘法拟合直线与理论曲线的交点求得年龄及其标准偏差。

8 精密度

本方法测定铀、铅含量的允许限为 $\pm 1.5\%$; 铅同位素比值测定的精密度对 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ 应优于 0.05% 。当被测样品的年龄为 $10^2\text{Ma} \sim 10^3\text{Ma}$ 时,其年龄测定结果在 95% 置信水平下的不确定度小于试样年龄的 $\pm 5\%$ 。

附录 A

(标准的附录)

稀释剂的配制和标定

A1 稀释剂的配制

A1.1 ^{208}Pb 稀释剂的配制

在微量天平(5.25)称取富集 ^{208}Pb 同位素的硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.18$)约 $10\mu\text{g}$,放入已清洗干净并已干燥的烧杯中,用硝酸(4.10)少许溶解,用盐酸溶液(4.7)稀释并转移到 500mL 氟塑料试剂瓶(5.12)中,加盐酸(4.7)稀释至约 500mL。

A1.2 ^{235}U 稀释剂的配制

在微量天平(5.25)称取富集 ^{235}U 同位素的硝酸铀酰($[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,4.17)约 $250\mu\text{g}$,放入已清洗干净并已干燥的烧杯中,用硝酸(4.10)少许溶解,用盐酸溶液(4.7)稀释并转移到 500mL 氟塑料试剂瓶(5.12)中,加盐酸(4.7)稀释至约 500mL。

A2 稀释剂的标定

A2.1 同位素比值的标定

分别用微量取样器(4.23)吸取配制好的 ^{208}Pb (A1.1)和 ^{235}U (A1.2)稀释剂溶液,按 6.10 的程序分别测定 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值,和 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值。此项标定不应少于 6 份。

A2.2 稀释剂中铀、铅浓度的标定

A2.2.1 铅标准溶液的配制

称取 NBS982(或 NBS981)同位素标准物质(4.19)或铅标准物质(4.27) $200\mu\text{g}$,于小烧杯(4.1)中,加入少量稀硝酸溶液(由 4.10 和 4.2 配制),于电热板(5.2)上加热溶解。取下冷却后,移入已清洗干净并称重过的氟塑料试剂滴瓶(5.23)。用超纯水(4.2)洗涤烧杯并移入氟塑料试剂滴瓶中,稀释至近满。称重(准确至 0.1mg),由所称 NBS982(或 NBS981)或铅标准物质和溶液的重量计算溶液中 ^{206}Pb 的浓度。

A2.2.2 铀标准溶液的配制

称取基准物质硝酸铀酰(4.26) $250\mu\text{g}$ 于小烧杯中,加入超纯水(4.2)及几滴稀硝酸溶液(同上)溶解。移入已洗净并称重过的氟塑料试剂滴瓶(5.23)中,用超纯水(4.2)洗涤烧杯并移入氟塑料试剂滴瓶中,稀释至近满。称重(准确至 0.1mg),由所称硝酸铀酰和溶液的重量计算标准溶液中 ^{235}U 和 ^{238}U 的浓度。

A2.2.3 稀释剂中 ^{235}U 、 ^{208}Pb 浓度的标定

用分析天平(5.4)按不同混合比例,称取适量的铅标准溶液(A2.2.1)6 份(不少于 6 份),分别准确称量加入 ^{208}Pb 稀释剂溶液(A1.1),在电热板(5.2)上加热(110°C)蒸干,按 6.10 的程序测定铅同位素比值。同时另取 6 份铅标准溶液(A2.2.1),蒸干后以相同的程序测定其铅同位素比值。

用分析天平(5.4)按不同混合比例,称取适量的铀标准溶液(A2.2.2)6 份(不少于 6 份),分别准确称量加入 ^{235}U 稀释剂溶液(A1.2),在电热板(5.2)上加热(110°C)蒸干,按 6.10 的程序测定铀同位素比值。同时另取 6 份铀标准溶液(A2.2.2),蒸干后以相同的程序测定其铀同位素比值。

A2.2.4 稀释剂中 ^{235}U 浓度的计算

$$C_{235a} = \frac{W_{238a} \cdot C_{238a}}{W_{235a}} \cdot \frac{1 - \frac{R_m}{R_c}}{R_m - R_s} \dots\dots\dots (A1)$$

式中 R_m 、 R_c 、 R_s 分别表示混合试样、稀释剂和普通铀的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值, W_{235a} 和 W_{238a} 分别为铀标准溶液

和加入之稀释剂的重量, $c_{235\text{sm}}$ 为铀标准溶液中 ^{235}U 的质量摩尔浓度, 由称取的铀标准的重量和配制的溶液的总重量计算, c_{235s} 为所求之铀稀释剂中的 ^{235}U 的质量摩尔浓度 (mol/g)。

A2.2.5 稀释剂中 ^{208}Pb 浓度的计算

$$c_{208s} = \frac{W_{206\text{sm}} \cdot c_{206\text{sm}}}{W_{208s}} \cdot \frac{1 - \frac{R_m}{R_s}}{R_m - R_s} \dots\dots\dots (\text{A2})$$

式中 R_m 、 R_s 、 R_c 分别为混合试样、稀释剂和普通铅的 $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 比值, $W_{206\text{sm}}$ 和 W_{206s} 分别为铀标准溶液和加入之稀释剂的重量, $c_{206\text{sm}}$ 为铅标准溶液中 ^{206}Pb 的质量摩尔浓度, 由称取的铅标准的重量和配制的溶液的总重量计算, c_{208s} 为所求之铅稀释剂中的 ^{208}Pb 的质量摩尔浓度 (mol/g)。

附 录 B

(标准的附录)

分析质量监测

B1 分析质量监测按 DZ 0130.2—94 执行。

有关标准物质的证书值列于表 1。其中 NBS-981、NBS-982、NBS-983 用于监控铅同位素比值测定, U-500 和天然金属铀用于监控铀同位素比值测定。

表 1 常用 U、Pb 同位素标准物质

| 标准物质 | 同位素丰度 (%) | | | | $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$ | $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$ | $\frac{^{204}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$ | $\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}$ |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|---|---|---|---|
| | ^{208}Pb | ^{207}Pb | ^{206}Pb | ^{204}Pb | | | | |
| NBS981 | 52.3470 ± 0.0086 | 22.0833 ± 0.0023 | 24.1442 ± 0.0057 | 1.4255 ± 0.0012 | 2.1684 ± 0.0008 | 0.91464 ± 0.00033 | 0.059042 ± 0.000037 | |
| NBS982 | 40.0954 ± 0.0077 | 18.7444 ± 0.0023 | 40.0890 ± 0.0072 | 1.0912 ± 0.0012 | 1.00016 ± 0.00036 | 0.46707 ± 0.00020 | 0.027219 ± 0.000027 | |
| BNS983 | 1.2550 ± 0.0022 | 6.5611 ± 0.0025 | 92.1497 ± 0.0041 | 0.0342 ± 0.0020 | 0.013619 ± 0.000024 | 0.071201 ± 0.000040 | 0.000371 ± 0.000020 | |
| U-500 | | | | | | | | 1.0003 |
| 天然铀 | | | | | | | | 137.88 |