

钾—氩年代学中钾的准确测定

地质矿产部成都地质矿产研究所

尹国师 颜端文

岩石矿物中钾的测定,目前大多数实验室都采用火焰光度法。该法虽然简单快速,但是准确度较差。部颁岩石矿物分析钾测定允许偶然误差范围较大^[1],就充分说明了这个问题。采用这种方法所获得的结果,能满足地质科研、生产的一般要求,但难于满足某些方面的特殊要求。随着地质年代学的日益发展,钾—氩年龄测定法在地质年代学研究中得到了广泛应用。可是,由于钾的测定结果存在着较大的不定性,使K—Ar年龄的解释和应用受到了一定限制。表1中列出了两个角闪石样,在 $A_{r,40}$ 一定后用火焰光度法仔细测定两次钾所计算出的年龄。仅仅由于钾的测定误差就可造成上亿年的时间误差,从而使年龄数据的可信程度大大下降。当前国内的许多同位素实验室已经注意到钾的测定误差

严重影响到年龄结果的问题,大家都认为有必要研究一个适合钾—氩年代学的测钾方法。

国外的许多实验室,曾对岩石矿物中的钾的测定进行过多方面的研究工作^[2-10]。澳大利亚、苏联、南非等国家的七个实验室,为解决K—Ar年代学中钾的测定问题,在1975年联合进行了研究工作。他们在钾的准确测定方面所探讨的一些问题引起了同行们的注意。

为解决K—Ar年代学中钾的准确测定问题,我们对影响钾测定的诸因素进行了系统研究,提出了排除干扰的办法,建立了适用于K—Ar年代学的测钾方法。用这种方法测定国内、外的一些标准样品,取得了较好的结果。下面简要介绍我们的实验工作和技术方法。

由钾的两次测定结果所计算出的年龄*

表 1

样 品 号	矿 物 名 称	$A_{r,40}$	K (%)	t (m.y.)
G-1	角 闪 石	0.04279	0.73	693.2
			0.60	814.4
G-2	角 闪 石	0.04551	0.67	776.7
			0.58	879.0

* 本所杨大雄同志进行了氩的测定和年龄计算。

实 验 工 作

一、岩石矿物中共存元素对钾测定的干扰

1. 火焰光度法测钾时干扰元素的影响

A. 阳离子的影响

以1% HNO₃作介质,制备浓度为10ppm的钾溶液,分别加入岩石矿物中普遍共存的一些元素,使这些元素的浓度不断递增,而保持钾浓度10ppm不变,在蔡司IV型火焰光度计上测出读数E。试验结果绘成图1。

从图1可以看出:Na、Al、Ca、Mg和Fe对K的测定均产生影响。10ppm浓度的钾溶液中含有等浓度的钠,就可以使E值比纯10ppm浓度的钾溶液增加6%;保持钾浓度不变,若钠的浓度增至100ppm,则可使E值增加近50%。随钠的浓度的增加E值增加很快,钠达到3000ppm,E值还未稳定下来。这就说明Na对K的影响是严重的。Al、Ca、Mg和Fe均产生正干扰,Ti对K的测定产生负干扰。这些干扰影响,随仪器的类型不同和所选择的条件不同而发生变化。从混合干扰影响的实验结果得出结论:混合元素的干扰影响不等于每个干扰元素影响效果之总和,但影响效果与样品中各元素以及它们之间

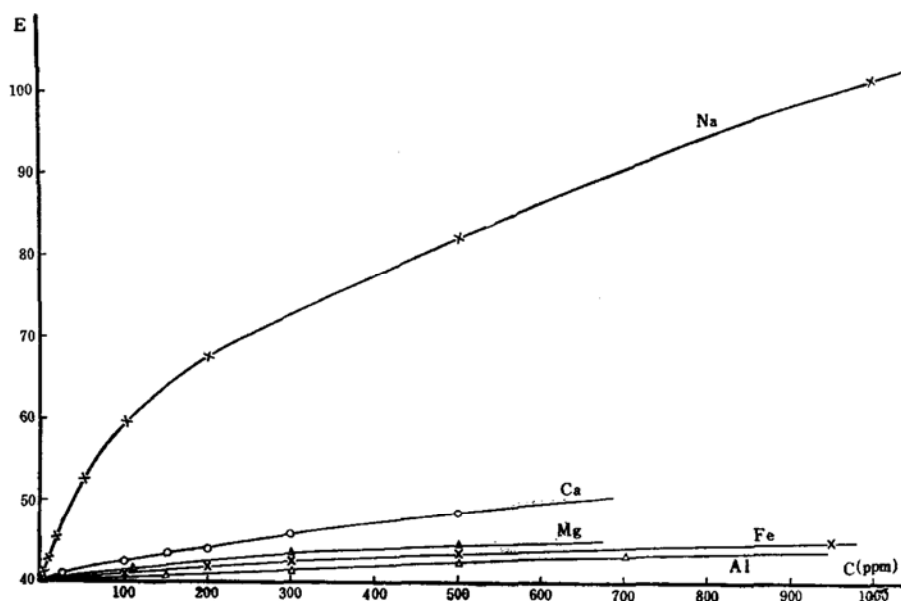


图1 火焰光度计上部分干扰元素对钾测定的影响

的组成有关。因而,在火焰光度计上要准确测定钾,不考虑这些干扰元素的影响必定会造成较大误差。我们认为要想校正这种随样品变化所产生的误差是困难的,企图使标准系列的组成与样品组成一致也是难于办到的。

B. 阴离子的影响

人们认为 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 浓度在 0.4N 以下时,对钾的测定影响均不大^[1]。我们从阴离子的影响实验发现:酸根阴离子对钾的测定产生负干扰。增加试液中无机酸的浓度,可使被测元素钾的灵敏度下降。

2. 用原子吸收法测钾时的干扰

A. 阳离子影响

在一定浓度的K溶液中,加入Na、Al、Fe、Ca、Mg、Mn、V、Ti、Mo、Ba、Cr、Sr、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Bi、Li、B、Si等元素,并改变这些元素的加入量,观看对K测定的影响。从实验结果看出:绝大多数的元素不干扰测定,只有Na、Mo、Al、Ba、Si对测定有影响。其中Mo、Al、Ba产生负干扰,Na、Si产生正干扰,且Na的影响较大。

B. 阴离子的影响

将所测试液的介质用 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HClO_4 配制成酸度为0到10%的溶液,而保持K的浓度不变。从实验结果得知,K在 HNO_3 介质中最稳定,酸度的改变基本不影响吸收值;在 HCl 、

H_2SO_4 和 HClO_4 介质中,钾的吸收值随酸度的增加明显下降,尤其在过氧酸介质中最不稳定。

二、共存干扰元素的分离方法

要准确测定钾,最好将共存干扰元素分出。用通常的化学方法能将Fe、Al、Ti等元素分离,但难于将Na与K分开。我们采用离子交换分离法,来完成钾与共存干扰元素的分离。

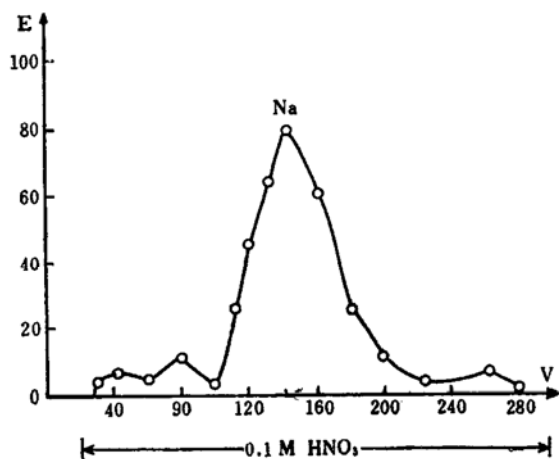
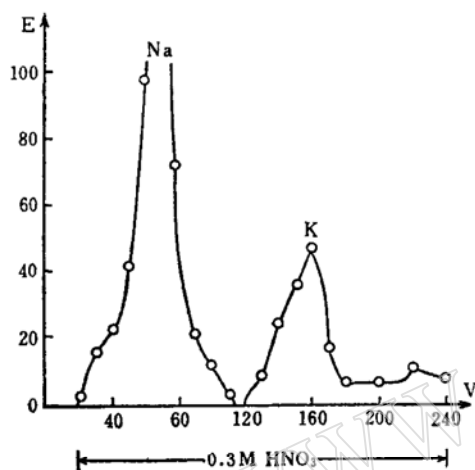
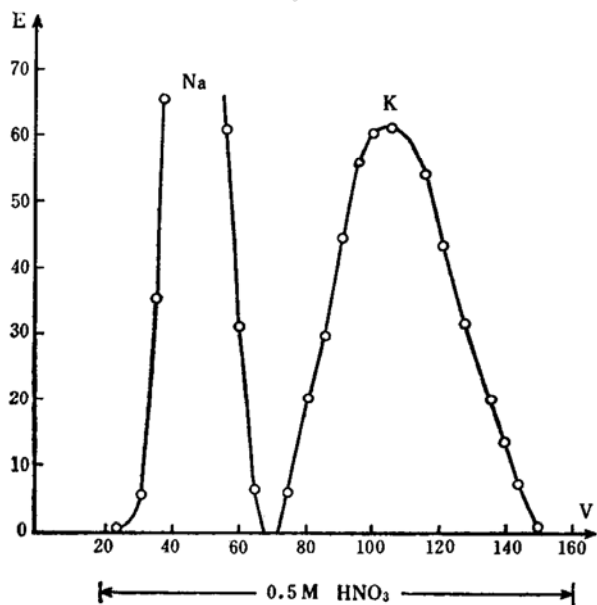
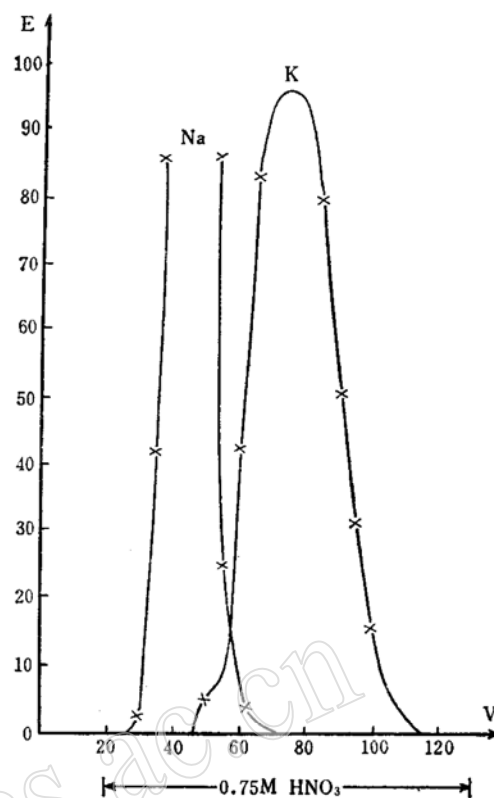
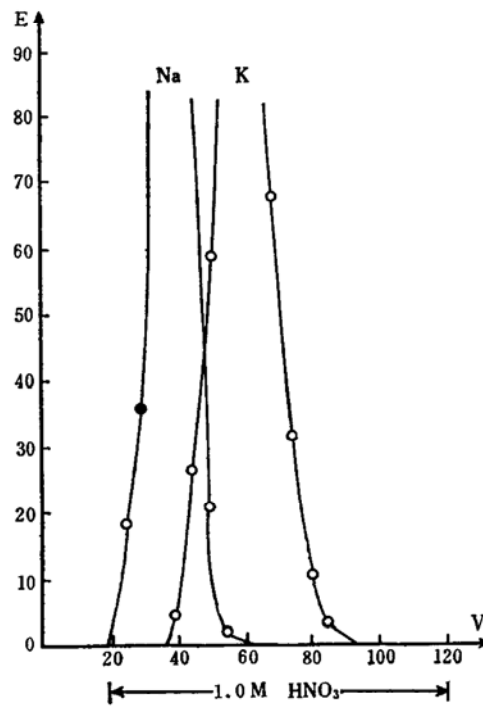
1. 71—616强酸性阳离子树脂交换分离流程

(1) 树脂柱制作:树脂管用白色聚乙烯塑料管(ϕ 内8mm)拉制,下塞聚四氟乙烯纤维,内装71—616阳离子交换树脂(60—80目)4克。

(2) 钾的淋洗曲线:将K、Na溶液上柱交换,分别用0.1、0.3、0.5、0.75、1.0M HNO_3 淋洗,测出分段收集的解吸液中的K、Na吸收值,绘出淋洗曲线,如图2—图7所示。从这些淋洗曲线可以发现:选择0.5M HNO_3 作淋洗剂,0.75M HNO_3 作解吸剂,K、Na彼此能很好分离,如图7所示。

(3) 回收试验:按上述条件作K的回收试验,试验结果如表2所示。

回收率的变化范围为98.8—100.7%,证明按上述条件能将Na与K分离,并能定量回收K。从多元素的淋洗实验得知,在此条件下Fe、Al、Ca、Mg、Ba等元素均不能在此条件下解吸。

图2 用0.1M HNO₃淋洗曲线图3 用0.3M HNO₃淋洗曲线图4 用0.5M HNO₃的淋洗曲线图5 用0.75M HNO₃淋洗曲线图6 用1.0M HNO₃淋洗曲线

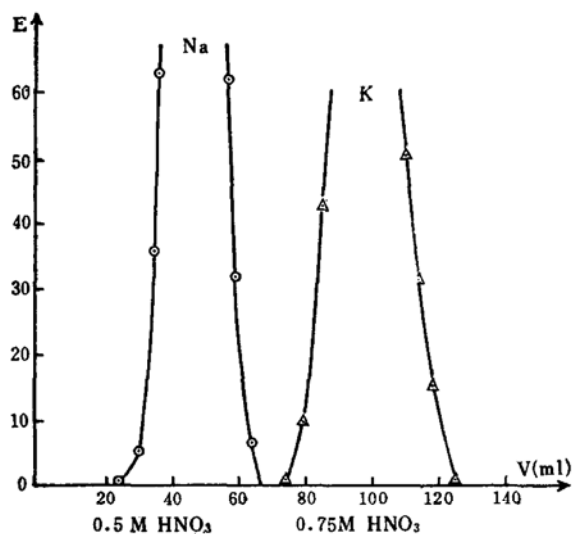


图7 先用0.5M HNO_3 淋洗Na, 后用0.75M HNO_3 解吸K的淋洗曲线

钾的回收试验结果 表2

分析号	1	2	3	4	5
加入 $\text{K}_2\text{O}(\mu\text{g})$	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
加入 $\text{Na}_2\text{O}(\mu\text{g})$	0	500	1000	2000	3000
回收 $\text{K}_2\text{O}(\mu\text{g})$	100.7	99.3	100.0	98.8	100.0

2. Dowex 50W×4(100—200目) 阳离子交换柱分离流程

(1) 树脂柱：柱的设计如图8所示。全套由高纯石英玻璃制作。柱子内径7mm, 下端安装石英

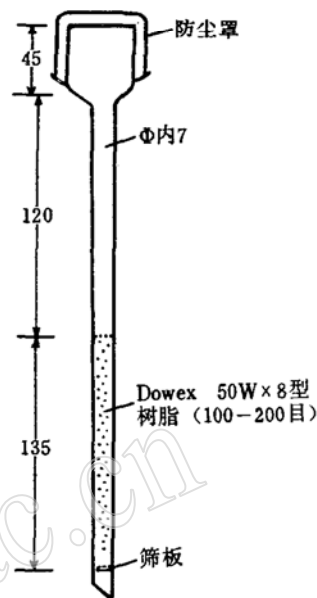


图8 Dowex 50W×4型石英离子交换柱结构示意图
(单位: mm)

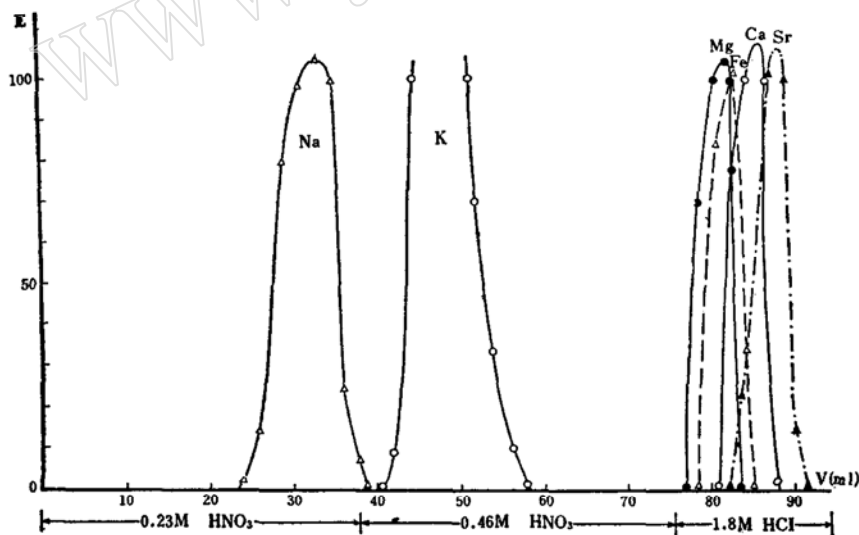


图9 Dowex 50W×4型离子交换柱, K、Na、Ca、Mg、Fe、Sr 淋洗曲线
(ϕ 内=7mm, h =13.5cm, v =1ml/4—5分)

筛板, 内装树脂6ml (合干燥树脂1.383克), 柱上部有一个40ml的贮液漏斗, 上盖防尘罩。

(2) 淋洗曲线：通过实验选择出最佳淋洗曲

线, 如图9所示。按淋洗曲线所示条件, 在试液上柱之后先用0.01M HNO_3 (内含 H_2O_2 0.05%) 10ml淋洗, 再以0.23M HNO_3 36ml洗去Na, 最后用0.46M

HNO₃ 26ml 就可将K定量回收, 并除去全部干扰元素。

三、容器对微量钾测定的影响

对于常量钾分析来说, 未发现玻璃器皿对钾测定结果产生不容忽视的影响。对低含量钾的样品分析来说, 钾钠玻璃器皿的使用会给钾的准确分析带来较大误差。

1. 在不同材料的容器中存放钾溶液试验

将同一浓度 (1ppm) 的钾溶液分别灌入已清洗干净的聚乙烯塑料瓶、石英玻璃、95料玻璃和普通玻璃容量瓶中。在不同时间用日立 518 型原子吸收分光光度计测定钾。结果列入表3。

从表 3 可见, 低浓度的钾溶液在不同材料的容

不同材料对钾溶液存放的影响

表 3

E 放置时间 (小时)	材料	石英玻璃	白色聚乙烯塑料	95 料 玻 璃	普 通 玻 璃
0		182	182	182	182
3		182	182.5	183	187.5
27		181.5	180.5	186	193.5
70		182	179	189.5	196

器中随放置时间的增加而有所变化。其中石英玻璃最稳定, 聚乙烯塑料次之。普通玻璃由于表面的微弱溶解而使钾浓度逐步有所增加。

2. 在塑料瓶中贮存溶液的影响

我们将分离干扰元素后的样品溶液, 贮存在塑料瓶中。当天测定结果之后, 48小时后再次测定。48小时之后所得结果系统偏低。这说明塑料容器壁对钾离子产生了微弱吸附, 使溶液中钾浓度逐步有所下降。

从以上试验结果, 我们认为对于微量钾的测定最好不要使用普通玻璃器皿, 一般可使用白色聚乙烯瓶贮存试液, 且放置时间不要过长。

四、测试仪器对结果精度的影响

我们在蔡司 IV 型火焰光度计、Sp—90A 型、日立 170—5A 型和日立 518 型原子吸收分光光度计上作了测钾灵敏度, 精确度的比较。从比较中可以看出日本的日立牌原子吸收光谱仪测钾具有较高的灵敏度和精确度。要准确测定钾, 在排除了内外干扰因素之后, 最重要的是应选择性能好的测试仪器。

钾—氩年代学中钾的分析方法

一、仪器和主要试剂

原子吸收分光光度计 (或火焰光度计) 一台
台平: 称量 100 克, 感量为 0.1 克

称量 500 克, 感量为 0.5 克

阳离子交换树脂柱 (制备和使用方法如前)

试剂瓶、移液管和烧杯均为聚乙烯塑料或石英玻璃制作。所有操作过程, 均不使用普通钾钠玻璃器皿。

所使用的无机酸为一级或优级品。所使用的水为电蒸馏器制取, 再经离子交换的二次水。

Cs₂SO₄ 溶液: 由一级品配制成每毫升含 Cs₂S O 13 毫克的 0.5M HNO₃ 溶液。

K 标准溶液: 将光谱纯 KCl 放入铂金坩埚中, 在 450℃ 灼烧 4 小时以上, 在干燥器中冷却。定量准确称取部分 KCl, 配制成 1mg/g 钾贮备标准溶液, 稀释成 100μg/g, 20μg/g 备用。

二、实验操作手续

样品分解: 准确称取 20—100 毫克样品放于铂金坩埚 (或聚四氟乙烯坩埚) 中, 加入氢氟酸、高氯酸在低温电热板上分解样品。样品分解完成后, 用几滴高氯酸赶走氟离子, 蒸至白烟冒尽后取下冷却, 加入硝酸 5 滴和少许水溶解盐类, 转入塑料瓶中, 以水稀释至 100 克重。

离子交换分离: 1. 使用 71—816 阳离子交换柱: 用经校正过的聚乙烯 (或石英) 移液管移取 5.00—

10.00 克试液, 注入已再生过的离子交换柱中。加入 10ml 0.01M HNO_3 (含 H_2O_2 0.05%) 淋洗。再用 40ml 0.5M HNO_3 淋洗 Na 。用 65—70ml 0.75M HNO_3 解吸钾于已称过重的塑料瓶中;

2. 使用Dowex 50W×4(100—200目)阳离子交换柱; 样品溶液的分取、上柱操作均同1。加入 0.01M HNO_3 10ml, 洗去 ClO_4^- , SO_4^{2-} , VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} 等阴离子。加入 0.23M HNO_3 36ml 淋洗钠离子。最后用 0.46M HNO_3 26ml 解吸钾于已烘干称重的塑料瓶中

钾的测定: 1、火焰光度法: 向钾解吸液中补加与解吸液浓度相同的硝酸至溶液为 100 克重。在火

焰光度计上与标准系列同时测定;

2. 原子吸收法: 向钾解吸液中加入 10ml Cs_2SO_4 溶液, 用 0.46M HNO_3 稀释至 100 克重, 与标准系列同时在原子吸收分光光度计上测定钾。若标准系列成线性关系, 可采用插值法对样品反复测定, 以求得准确的结果。

两种离子交换分离方法和两种测试方法都可以根据各实验室的条件选择使用。经离子交换分离干扰元素之后, 最好选择精度高的仪器进行测定。

标准样分析

采用本法, 对国内外的六个标准样品进行了分析。现将分析结果列入表 4 中。

标准样测定结果

表 4

样 品	ZBH-K6329 黑 云 母	GA-1550 黑 云 母	ZBJ 角 闪 石	ZGC-02 粗 面 岩	花岗岩 所陕—10	花 岗 闪 长 岩
测定结果 K (%)	41个结果, 不一一列出。	7.750, 7.700 7.660, 7.750 7.779, 7.680 7.760, 7.764	1.09 1.10 1.06 1.10	4.620 4.474 4.625 4.620	3.864 3.853 3.916 3.950	3.064 3.136 3.072 3.120
平均值K (%)	7.620	7.730	1.088	4.585	3.896	3.098
标准偏差	0.060	0.044	0.019	0.074	0.045	0.035
与平均值的最大相对误差 (%)	2.40	0.91	2.57	2.42	1.41	1.22
原 结 果 K (%)	7.597* ± 0.030 7.71 (美国) 7.74	7.72* (澳大利亚)	1.083 ± 0.018	4.58 (17)	3.88	3.23

* 王松山同志在澳大利亚测定

从这些结果可以看出: 我们所获得的结果与美国和澳大利亚所得结果基本一致。所测结果的标准偏差小于 0.075, 相对平均值的最大相对误差小于 3%。过去国内许多实验室获得中国钾—氩年龄标准样 ZBH-K63 的平均结果为 7.40 ± 0.16 , 比国外检查分析结果系统偏低。在实验研究中, 我们找到了国内结果偏低的主要原因。应用本法测钾, 就可以取得准确的结果。

结 语

本文通过大量实验结果, 证实了无论使用火焰光度法还是原子吸收法测定钾, 岩石矿物样品中许多元素干扰钾的准确测定。特别应注意的是钠对钾产生严重的正干扰影响。阳离子树脂柱动态交换分

离法是分离化学性质相似元素的较好方法。我们从简单、快速、经济的原则出发, 建立了两套不同离子交换柱分离干扰元素的方法。

在低含量钾的测定中, 选择使用性能稳定的器皿也是应注意的。用钾钠玻璃器皿贮存标准溶液和试样溶液, 会对微量钾的测定产生一定影响。塑料和石英器皿是存放溶液的较好器具。

钾的测定可以用火焰光度法, 也可以用原子吸收法。但好的原子吸收分光光度计测钾具有干扰元素少、灵敏度高、精确度高的优点。

使用本法可以比经典的火焰光度法获得更为准确的结果。本法可测定 0.00X—X% 的 K。K 含量在 1—10%, 所得结果与平均值的最大相对误差小于 3%。可适用于 K—Ar 年代学中钾的准确测定, 也可适用于某些试样中微量钾的准确分析。

中国科学院地球化学研究所戴槿谟、地质研究所王松山和何娟华同志提供了部分标准样,四川省冶金研究所窦海涛和穆文生同志提供了原子吸收测试的方便;崔运范和杨大雄同志对本工作给予了大力支持。在此一并致谢!

参 考 文 献

- [1] 岩石矿物分析, 1974.P.1039, 地质出版社。
- [2] Cooper, J. A., 1963, *Geochim, Cosmochim Acta*, 27, 525.
- [3] Rice, T. D., 1976. *Talanta*, 23, 5, 359-367.
- [4] Steger, H. Y., et al., 1980. *Talanta*, 27(4), 327-324.
- [5] Strelow, F. W. E., et al., 1974. *Analyt, Chem*, 46(1), 1409-1414.
- [6] Maier, D., et al., 1979. *Anal, Chem.*, 296 (2-3) 114-124.
- [7] Patterson, J. E., 1979. *Anal. Chim., Acta*, 107, 201-209.
- [8] Flanagan, F. J., 1967. *Geochim Cosmochim Acta*, 31, 289.
- [9] Rice, T. D., 1977. *Anal, Chim, Acta*, 91, 221.
- [10] Bower, N. W., et al., 1979, 51, 73.

The Accurate Determination of Potassium for K-Ar Dating

Yin Guoshi Yan Duanwen ·

Abstract

Potassium has to be determined accurately in studies of geological age by the potassium-argon method. This paper recommends a procedure for the accurate determination of potassium. In order to overcome the interferences from other elements in rocks and minerals, potassium was separated from aliquots of sample solutions by cation-exchange chromatography on Dowex 50W×4 or 71-616 resin columns. Solutions were prepared gravimetrically instead of volumetrically. Possible contamination due to potassium in glassware was avoided by the use of platinum, quartz and polyethlend vessels. The accuracy may be greatly raised after the determination of potassium by AAS.

Six standard samples were measured many times in this way, and the results agreed well with those obtained from laboratories in U. S. A. and Australia. The relative standard deviations do not exceed 3% of the mean result within 1-10% of potassium. The procedure may be applied to the accurate determination of potassium in K-Ar dating and other fields.