

应用 Argus 多接收稀有气体质谱仪准确测量空气的 Ar 同位素组成

李军杰, 刘汉彬*, 张佳, 金贵善, 张建锋, 韩娟

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要: 稀有气体质谱仪准确测量氩同位素组成是 Ar-Ar 法高精度定年的前提, 目前测量氩同位素主要应用单接收或多接收质谱仪, 其中多接收稀有气体质谱仪在数据准确性和重现性等方面具备优势。本文研究了 Argus 多接收稀有气体质谱仪应用于测量 Ar 同位素过程中一些主要因素对测量结果准确度和重现性的影响情况。结果表明, 整套系统在静态模式下不同时间段的本底值极低, 不影响测定; 仪器电子倍增器的接收效率优于 99.67%, 可显著提高 Ar 低含量样品测量精度, 当 ^{40}Ar 信号强度低于 0.5 V 时, 用电子倍增器测量 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 组成的标准偏差仅为 0.11%, 而用法拉第杯测量 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 组成的标准偏差为 0.53%; 仪器的质量歧视效应可通过多次循环测量并采用指数定律获得稳定的质量歧视校正因子(此值相对标准偏差为 0.0434%), 实现对 Ar 同位素组成的准确校正。本文以测量空气中的氩同位素组成为例, 证明了 Argus 多接收稀有气体质谱仪的测试效率比单个接收器跳峰方式的测试效率高, 测试结果更精确, 因此适合年轻样品或含钾量极低的样品的 Ar-Ar 高精度定年工作。

关键词: 稀有气体质谱仪; 多接收; 跳峰接收; Ar-Ar 定年; 电子倍增器接收效率; 质量歧视效应

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

氩气是空气中含量最多的稀有气体, 准确测量空气的氩同位素组成非常重要。首先, 空气的氩同位素组成被广泛应用于对质谱仪的质量歧视效应进行校正^[1]; 其次, 在 K-Ar 法和 Ar-Ar 法对岩石矿物进行定年时, 由于样品在冷却结晶初期会捕获空气中的 ^{40}Ar 而干扰放射成因 ^{40}Ar 的测定, 通过测试样品中的 ^{36}Ar , 利用空气的氩同位素组成来计算样品形成初期捕获的空气 ^{40}Ar 并进行扣除, 可以准确获得放射成因 ^{40}Ar 的含量, 这对于准确校正年轻样品或者含钾量极低的样品更为重要^[2-3]。

空气中稀有气体的丰度较低, 应用稀有气体质谱仪测量时, 为了提高测试灵敏度, 通常采用静态模式下进行测量。将气体引入质谱仪内, 通过热电子离子源进行轰击, 经过偏转磁场, 最终不同离子束被检测器采集。目前对于离子束的信号采集主要有两

种方式: ①单个检测器通过改变磁场, 采用跳峰方式逐一接收氩的同位素; ②采用固定磁场位置, 多个检测器对氩同位素进行同时接收。两者相比, 后者具备明显的优势, 不但可以节省检测时间, 降低了静态模式下质谱仪飞行管道内释放的非样品来源的 Ar 的干扰, 同时避免了在跳峰过程中由于磁场变化而引起磁滞效应带来的测量误差。最重要的是, 多接收质谱仪的每个检测器可以配备不同的高阻放大器, 这对于信号强度差别比较大的离子束(如大信号强度 $^{40}\text{Ar}^+$ 和小信号强度 $^{36}\text{Ar}^+$) 可以用配备不同高阻放大器的法拉第杯接收, 大大提高了检测低信号强度离子束的准确性^[4]。目前我国实验室基本上采用通过改变磁场, 采用跳峰的方式进行 Ar 同位素组成的测量, 这种测量降低了测试效率, 且需要通过延长时间来消除磁滞效应带来的影响^[5]。当前

收稿日期: 2015-08-08; 修回日期: 2016-05-06; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 中核集团地矿事业部铀矿地质科研项目(测 D1402-2)

作者简介: 李军杰, 在读硕士研究生, 工程师, 主要从事稀有气体同位素示踪及 Ar-Ar 同位素年代学工作。

E-mail: 564484480@163.com。

通讯作者: 刘汉彬, 博士, 博士生导师, 研究员级高级工程师, 主要从事同位素地球化学及同位素分析测试研究。

E-mail: hanbinliu@sina.com。

只有少数实验室采用大型气体质谱仪 Helix - MC 同时接收的方式进行测试,由于 Helix - MC 气体质谱仪内部的飞行管道体积较大,且接收杯调节及选择过程较为繁琐,这在一定程度上限制了仪器测试的灵敏度和稳定性。

Argus 多接收稀有气体质谱仪专门用来测试 Ar 同位素组成,该仪器多接收的测试方式提高了测量效率,且可以保证测试过程的灵敏度,本文重点探讨了该仪器应用于测量 Ar 同位素组成过程中影响其准确度和重现性的因素,包括系统本底值、质量歧视效应、电子倍增器的测量效率及其同时接收的方式测量 Ar 同位素的优势等方面的内容。

1 测试方法

1.1 稀有气体质谱仪及其主要技术指标

Argus VI 质谱仪:美国赛默飞世尔 (ThermoFisher Scientific) 公司生产,专为测试样品中 Ar 同位素组成及相关的 K - Ar 和 Ar - Ar 定年工作而设计。Argus VI 稀有气体质谱仪配备 5 个法拉第杯和 1 个电子倍增器,可以实现对 Ar 的同位素同时接收,且 5 个法拉第杯之间可以进行相互校正,大大提高了测试的效率和测试结果的准确性。仪器设计非常紧凑,飞行管道体积仅约 600 cm^3 , 阱电流 $200\text{ }\mu\text{A}$, 对 Ar 测试的灵敏度达到 $7.5 \times 10^{-6}\text{ A/Pa}$, 电子倍增器背景值小于 10 cpm, 可以满足较小样品量测试的需要。因此,特别适用于年轻样品或者含钾量较低样品的 K - Ar 和 Ar - Ar 准确定年。

1.2 空气样品中氩气的提取纯化

由于空气中氩的含量相对于其他稀有气体较高,约为 0.934%, 而 Argus VI 质谱仪的灵敏度较高,达到 $7.5 \times 10^{-6}\text{ A/Pa}$, 即 1 Pa 的纯氩气即可产生高达 $7.5 \times 10^{-6}\text{ A}$ 的信号强度,远远超过了法拉第杯的检测线性范围,因此必须取极少量的空气进行纯化,并将纯化后的气体进行一定倍数的稀释才可以进行测量。为了避免实验室内部有其他钢瓶纯氩气的干扰,本实验选用经过高温烘烤、真空达到 $\sim 10^{-7}\text{ Pa}$ 的取样钢瓶,两端用全金属阀门密封,在奥林匹克森林公园内,打开阀门平衡 10 min 进行取样,取样结束后带回实验室,取其中 0.1 cm^3 的空气,进入纯化系统纯化。

气体纯化系统设有两个铅铝合金吸气泵和一个装有活性炭的冷阱。吸气泵一个在室温下,吸附空气中的氢气,另一个设在 450°C , 高效吸附空气中除稀有气体以外的其他活性气体,吸气剂泵在 4 h 内

能基本吸附完在一个标准空气压下,体积为 0.1 cm^3 空气内的活性气体。在活性炭冷阱上套上液氮,吸附稀有气体中的氩、氦和氙,并抽走解冻的氦气和氙气,由于空气中氦和氙的含量较低,约为 0.000123%^[6],不会对氩同位素的测量造成影响,因此没有对其进行分离。纯化好的氩气随后稀释至一个约 2 L 经过高温烘烤、真空达到 $\sim 10^{-7}\text{ Pa}$ 的取样钢瓶内,用阀门密封备用。

1.3 空气样品中氩气的测量

在静态模式下对氩同位素进行测量,法拉第杯配置 $10^{11}\text{ }\Omega$ 高阻,用来接收 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子束。对于接收信号强度较低的 $^{38}\text{Ar}^+$ 和 $^{36}\text{Ar}^+$ 离子束,法拉第杯配置了 $10^{12}\text{ }\Omega$ 高阻;对于信号强度更低的离子束,该仪器配备了带有偏转电场的电子倍增器对其进行准确测定。

开启离子源,调用氩同位素测量离子源参数并稳定 30 min,连接纯化系统与质谱仪的阀门,关闭所有真空泵组阀门,静态测量仪器本底,使其满足实验要求。打开储有空气中的氩气的钢瓶阀门,取其中 0.1 cc 体积的氩气,进入纯化系统,用锆铝泵进一步纯化 5 min,除去钢瓶内静态条件下释放的极少量活性气体。将标准氩气引入质谱仪内,利用 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子束对 5 个接收杯进行交叉校正,利用中心杯和离子倍增器对 $^{36}\text{Ar}^+$ 离子束分别接收,对电子倍增器效率进行校正。通过高压扫描,确定峰中心位置,通过磁场扫描,监测 Ar 同位素的套峰情况,编辑样品,依次经过基线校正、本底测量、样品测量等步骤,选用相应的探测器进行测量并获得 Ar 的各个同位素强度值。

2 结果与讨论

2.1 氩同位素测定的影响因素

2.1.1 测量系统的 ^{40}Ar 本底值

Argus VI 稀有气体质谱仪对氩同位素的测定采用静态模式,即在进样后关闭仪器真空泵组阀门,这种测试模式保证了仪器测试稀有气体的高灵敏度,但是也会使得系统本底水平随着时间不断上升^[7],从而影响氩同位素组成的准确测量。因此在测试之前,必须对系统的静态本底水平进行测定。待真空达到要求后,关闭所有泵组阀门,将纯化系统与质谱仪连通,测量整套系统的静态本底,确保本底达到测量要求。用高阻为 $10^{11}\text{ }\Omega$ 的法拉第杯和电子倍增器分别在 4 个时间段检测整套系统 ^{40}Ar 和 ^{36}Ar 的强度值,并计算系统本底 ^{40}Ar 的量如式(1)^[8]所示。

$$\text{系统本底值} = (\text{本底信号强度} \times \text{系统体积}) / (760 \times \text{灵敏度}) \quad (1)$$

式中:整套系统包括压碎装置、纯化系统以及质谱仪的体积为 812 cc,仪器对氩的测量灵敏度为 7.5×10^{-6} A/Pa。

静态模式下,整套系统的本底是随着时间的增加,其释气量不断上升而导致本底增多,因此在短时间内完成对样品的测量有利于提高测量结果的准确性。Argus VI 质谱仪采用多接收方式对 Ar 同位素同时测量,相比于传统的跳峰测量模式,大大缩短了测量时间,该仪器从样品纯化到样品测试结束仅用约 250 s 即完成一个样品 10 个循环的准确测量,其 ^{40}Ar 静态本底值低于 5.4×10^{-15} mol,这对于样品测量的影响可以忽略不计。对于 Ar 含量极低的样品,可以通过在测试之前做基线校正或者测量整套系统相同测量时间的本底值进行扣除的方式进行校正。

2.1.2 不同法拉第杯增益系数的确定

Argus VI 质谱仪采用法拉第杯对氩同位素进行同时接收而确定其同位素组成,5 个法拉第杯之间其通道存在电子学上的测试差异,因此在测试之前,必须选用一个的基准电信号对每一个接收器进行一致性校正,获得其增益系数,进而实现对同位素的准确测定。本仪器利用 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子束对 5 个接收杯进行交叉校正,进而获得了各个杯的增益系数(表 1)。

表 1 法拉第杯之间增益系数确定

Table 1 The determination of the gain between the Faraday cups

法拉第杯名称	UFC 补偿(fA)	增益系数	校正因子
H2	-13.9771985	0.0001179	1
H1	-0.7418739	0.0020749	1
AX	-6.7486484	0.0019324	1
L1	-3.354546	0.0010854	1
L2	-1.6338639	0.0017126	1

2.1.3 电子倍增器接收效率的确定

电子倍增器由于其极低的噪音值,使其对于信号较小的离子束可以进行准确测定^[9-10]。在测试之前,需要对电子倍增器的接收效率进行校正,通过调节磁场大小,使同一信号分别被法拉第杯和电子倍增器接收,以法拉第杯为标准,确定电子倍增器的接收效率。Argus VI 在引入低信号离子束后,软件自带电子倍增器效率校正功能,其经过本底测量、信号强度测定等过程,计算出电子倍增器效率。由于电子倍增器不适合接收强度大于 250 fA 的信号,本实验在标准氩气进入至质谱后,用离子泵吸附大部

分气体,仅留一小部分氩气使其分别被法拉第杯和电子倍增器进行接收(表 2),进而按照下式^[8]确定电子倍增器的接收效率。

$$\text{电子倍增器的接收效率} = \text{电子倍增器信号强度 (fA)} / \text{法拉第杯信号强度 (fA)}$$

通过中心杯确定磁场位置,使得 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子束分别被电子倍增器和第一个法拉第杯以跳峰的形式多次循环检测,获得同一离子束在两个检测器的信号,然后确定电子倍增器的接收效率。由表 2 可知:①对于同一离子束($^{40}\text{Ar}^+$),电子倍增器检测可以获得与法拉第杯几乎相同强度的信号,其平均接收效率可以达到 99.76%。由于法拉第杯在电子倍增器之后检测,考虑到在跳峰检测过程中,质谱仪会静态释放 ^{40}Ar ,在同一循环内,法拉第杯的实际信号强度会高于电子倍增器的信号强度,电子倍增器的检测效率应该优于 99.76%;②电子倍增器的检测效率非常稳定,其值的标准偏差仅为 0.1443%,可以满足测试的精度要求。

表 2 电子倍增器的接收效率

Table 2 The receiving efficiency of the SEM

循环次数	中心杯测量质量数: 43.288	电子倍增器测量质量数: 39.962	第一个法拉第杯测量质量数: 39.962	中心杯测量质量数: 38.962	电子倍增器的接收效率 (%)
1	-0.147734	56.513159	56.635510	-0.154347	99.78
2	-0.131512	56.824269	56.905517	-0.099949	99.86
3	-0.064739	57.069140	57.321538	-0.099247	99.56
4	-0.095934	57.380536	57.502257	-0.066231	99.79
5	-0.149298	57.602783	57.887258	-0.068898	99.51
6	-0.160772	57.960536	57.994782	-0.037516	99.94
7	-0.009275	58.261207	58.384115	-0.082337	99.79
8	-0.093395	58.524347	58.599753	-0.165132	99.87
9	-0.114019	58.863647	58.937859	-0.179805	99.871
10	-0.119440	59.107328	59.381736	-0.110706	99.54
11	-0.151464	59.489227	59.584644	-0.086769	99.84
12	-0.115166	59.744958	59.899836	-0.116371	99.74

注:法拉第杯和离子倍增器信号强度均已扣除信号噪音值。AX 代表中心法拉第杯,SEM 代表电子倍增器,H1 代表第一个法拉第杯。

2.1.4 氩气信号强度对同位素比值的影响

Burnard 等^[11-13]曾报道不同强度的氩气而导致的系统压力不同会使离子源对 Ar 的同位素离子化能力产生影响,从而会造成一定的同位素分馏。本实验通过引入不同气量的标准纯氩气,进而测量其同位素组成,验证质谱仪内不同 Ar 含量与其同位素组成的关系。由图 1 可知,进入不同量的标准氩气(^{40}Ar 强度从 4 V 到 0.2 V), $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 测量值并未有

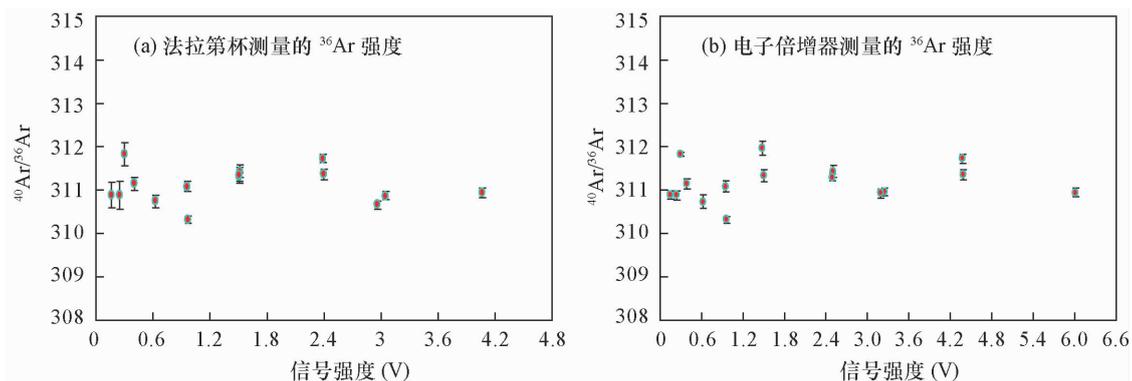


图1 不同 Ar 强度下⁴⁰Ar/³⁶Ar测量值

Fig. 1 Measurement of ⁴⁰Ar/³⁶Ar with different Ar signals (³⁶Ar on Faraday Cup and CDD respectively)

相关性的变化,说明同位素组成的测量与信号强度大小没有必然的关系。但是同样可以发现,在氩气信号强度低于0.5 V时,用法拉第杯测量信号强度较低的³⁶Ar时,仪器测量的不确定度变大,其标准偏差(SD)达到0.53%,而用噪音值更低的电子倍增器测量³⁶Ar时,这种不确定度明显变小,标准偏差(SD)仅为0.11%。由此可见,氩同位素组成的不确定度较高主要是由于信号强度较低的³⁶Ar引起的,³⁶Ar信号强度越低,检测器的噪音值对信号的影响就越大,因此在测量信号强度较低的粒子束时,应该选用阻值较高(10¹² Ω)的法拉第杯或者噪音值更低的电子倍增器进行测量。

2.1.5 仪器质量歧视效应的稳定性及校正

由于离子源对不同质量数元素的离子化效率不同,以及质谱仪内气体压力对不同质量数元素的被离子化程度造成不同的影响^[14-19],而引起测量值与实际值存在差异,称之为质量歧视效应。

质量歧视因子的确定,是依据空气中实际 Ar 同位素组成,通过质量歧视方程而计算获得的,目前国际理论和应用化学联合会(IUPAC)推荐以 Nier^[20](1950)所确定的值作为空气中实际的 Ar 同位素组成,即⁴⁰Ar/³⁶Ar = 295.5 ± 0.5, ³⁸Ar/³⁶Ar = 0.18880 ± 0.0003, 但 Mark 等^[2]通过大量的空气氩同位素测量,结合质量歧视方程,验证了 Lee 的同位素组成值更为可靠,即⁴⁰Ar/³⁶Ar = 298.6 ± 0.3, ³⁸Ar/³⁶Ar = 0.18850 ± 0.0003,本实验室采用 Lee 值作为空气中实际 Ar 同位素组成。对于质量歧视校正因子的计算,主要有三种质量歧视方程,即指数校正定律、线性校正定律和对数校正定律,三种方法给出的结果相似。需要说明的是,各种校正方法基本上建立于经验公式之上,具体采用何种同位素分馏校正方法

并没有定论,本文采用对数定律而获得其校正因子(D)。

$$D = 1 + \frac{\ln\left(\frac{({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_a}{({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_m}\right)}{4 \ln\left(\frac{40}{36}\right)}$$

式中:(⁴⁰Ar/³⁶Ar)_a为空气中 Ar 同位素实际组成(≈298.6 ± 0.3);(⁴⁰Ar/³⁶Ar)_m为质谱仪测量值^[3]。

质量歧视效应是质谱仪的固有特征,与质谱仪离子源的性能与参数、检测器的设计及仪器飞行管道的设计等有关。随着仪器的不断使用,要保持离子源的阱电流稳定一致,离子源的灯丝电流会有一些的变化,这会导致质谱仪的质量歧视因子产生变化。因此,在每次测样品之前,都必须用标准氩气对质谱仪的质量歧视效应进行校正。对标准氩气同位素组成进行多次循环测定,结果见图2。

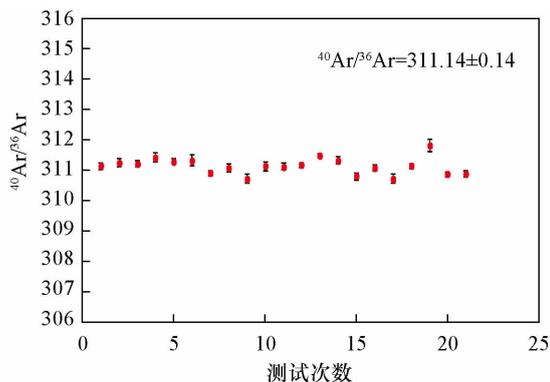


图2 空气中氩同位素测定

Fig. 2 The measurement of Ar isotopes in air

由图2可知,质谱仪对空气中氩同位素测定的标准偏差(SD)为13.5%,相对标准偏差(RSD)为0.0434%,说明仪器测试非常稳定,多次测量具有很

好的重现性和精密度,所测数据经过质量歧视校正,可以获得稳定的校正因子,进而实现对样品的准确测量。

2.2 多接收检测方式测量的优越性

Argus VI 稀有气体质谱仪采用多接收检测的方式,相对于传统单接收器“跳峰”方式检测,节省了检测时间,可以降低质谱本身释放非样品 Ar 的干扰的影响;多接收检测方式测试过程中,加速电压和磁场强度不变,而单检测器采用“跳峰”方式是利用不断变化的磁场而使不同质量数的同位素被分别接收^[21],如果磁场变化间隔时间短,就会引起磁滞效应而带来误差。

本实验室使用 Argus VI 稀有气体同位素质谱仪分别以单杯跳峰方式($^{40}\text{Ar}^+$ 离子束和 $^{36}\text{Ar}^+$ 离子束用 $10^{11}\ \Omega$ 高阻)和两个杯多接收方式($^{40}\text{Ar}^+$ 离子束用 $10^{11}\ \Omega$ 高阻, $^{36}\text{Ar}^+$ 离子束用 $10^{12}\ \Omega$ 高阻),对空气中的氩同位素进行检测,两种接收方式的测量结果比较如图3所示。由图3可知:①Argus VI 多接收方式测量空气中的氩同位素组成,仅用不到 250 s 的时间即可完成,而采用跳峰方式则需 600 s 左右才可完成,对于 Ar-Ar 定年的样品,需要测定氩的 5 种同位素,这意味着利用单检测器跳峰方式需要更长的时间完成样品的测量。可见,对于年轻样品和或者含钾量极低样品的 Ar-Ar 定年,由于测试时间长而产生的非放射成因的 ^{40}Ar 必定会对少量的放射成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 造成很大的干扰^[23];②Argus VI 多接收方

式测量 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的不确定度更低,原因主要在于 Argus VI 配备的 $10^{12}\ \Omega$ 高阻放大器能够更加准确地测定小信号强度 ^{36}Ar (图3d,e),且多接收方式测量过程中磁场强度恒定,使得 ^{36}Ar 的测量不受 ^{40}Ar 的影响。③由图3a、b和d、e可知,虽然在静态模式下的测试过程中气体信号强度会不断衰减,但通过进样结束后设置零点,以线性回归的方式,可以获得气体刚扩散至质谱内气体的强度。由图3f可知,Argus VI 质谱仪采用多接收方式测试氩同位素组成受信号不断衰减的影响较小,其同位素组成随着测试时间的增加变化不明显。

3 结论

应用 Argus VI 多接收稀有气体质谱仪测量氩同位素,由于其较小的飞行管道内部体积,使得此类型仪器比传统的多接收质谱仪在高灵敏度方面具备了较大的优势。本文通过对仪器本身静态本底值、电子倍增器效率以及质量歧视因子等方面的实验研究,证明了该仪器具有极低的静态本底值,非常适合 Ar 含量较低样品的测定,电子倍增器效率高且稳定,可对小信号强度进行准确测定;仪器存在一定的质量歧视效应,但获得的质量歧视因子非常稳定,可实现对样品 Ar 同位素组成的准确校正。Argus 多接收气体质谱仪具备同时接收 5 种 Ar 同位素的特点,使其在测试效率和准确度方面比以往的单接收跳峰测量方式有显著提高,仪器自带的接收杯增益系数

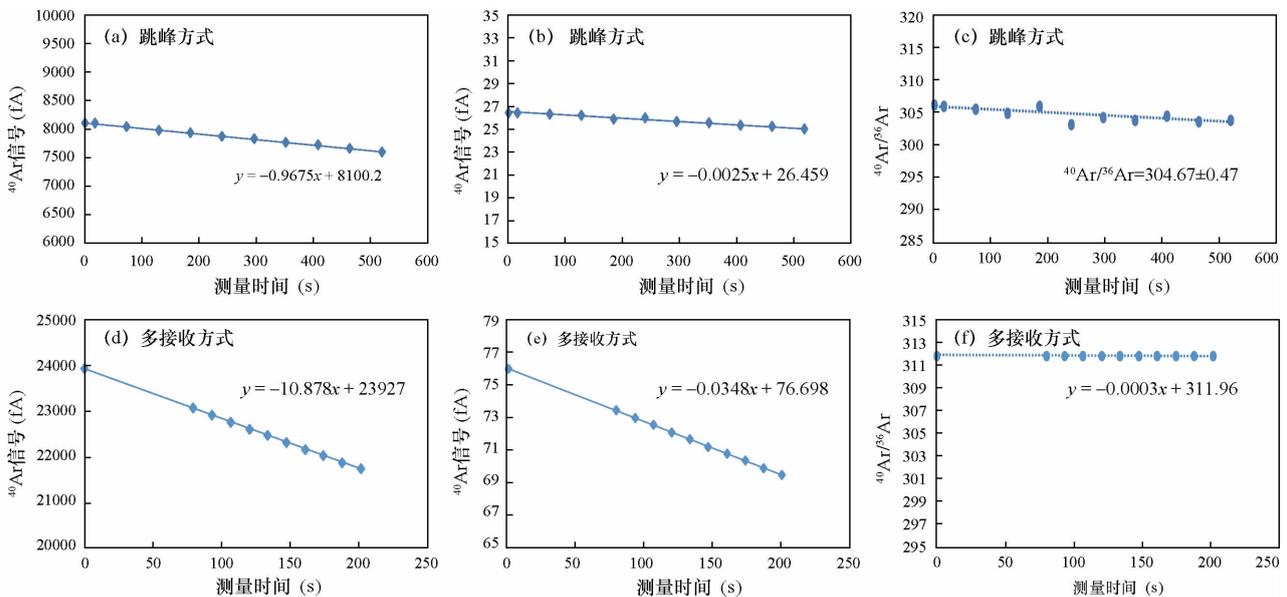


图3 Argus VI 稀有气体质谱仪跳峰方式(a、b、c)和多接收方式(d、e、f)测量空气氩同位素组成

Fig. 3 Measurement of Ar isotopes in air by Argus VI with (a, b, c) jump mode and (d, e, f) multi-collect mode

校正及电子倍增器校准功能提高了其测量 Ar 同位素组成的准确度和重现性。

目前,对于年轻样品或者含钾量较低样品的 Ar - Ar高精度定年是同位素地质年代学的热点问题,这些样品的测试对质谱仪的灵敏度、背景值及测试准确度等方面都有较高的要求,而 Argus VI多接收气体质谱仪无疑将在这方面发挥更重要的作用。

4 参考文献

- [1] Turrin B D, Swisher C C, Diano A L. Mass Discrimination Monitor and Intercalibration of Dual Collectors in Noble Gas Mass Spectrometer Systems [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11: doi: 10. 1029/2009GC003013.
- [2] Mark D F, Stuart F M, de Podesta M. New High Precision Measurement of the Isotopic Composition of Atmospheric Argon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 7494 - 7501.
- [3] Renne P R, Sharp W D, Diano A L, et al. The Isotopic Composition of Atmospheric Argon and Ar/Ar Geochronology: Time for a Change? [J]. *Quaternary Geochronology*, 2009, 4(4): 288 - 298.
- [4] Kim J, Jeon S. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Age Determination Using Argus VI Multiple-collector Noble Gas Mass Spectrometer: Performance and Its Application to Geosciences [J]. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2015, 6: 4 - 11.
- [5] McDougall I, Harrison T M. *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1999: 89 - 90.
- [6] Alexander E C, Ozima M. *Terrestrial Rare Gas* [M]. Tokyo: Center for Academic Publications, 1978.
- [7] Mark D F, Barfod D B, Stuart F M, et al. The Argus Multicollector Noble Gas Mass Spectrometer: Performance for Ar/Ar Geochronology [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 2009, 10(2): 1 - 9.
- [8] 李军杰, 李剑, 刘汉彬, 等. Helix SFT 惰性气体质谱仪分析矿物包裹体中氩同位素组成 [J]. *地质学报*, 2015, 89(10): 1826 - 1831.
Li J J, Li J, Liu H B, et al. The Analysis of Helium Isotope of Inclusions in Mineral Using Helix SFT Noble Gas Mass Spectrometer [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(10): 1826 - 1831.
- [9] Eiler J M, Clog M, Magyar P, et al. A High-resolution Gas-source Isotope Ratio Mass Spectrometer [J]. *International Journal of Mass Spectrometry* [J]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2012.10.014>. 2012.
- [10] Turrin B D, Swisher C C, Deino A L. Mass Discrimination Monitoring and Intercalibration of Dual Collectors in Noble Gas Mass Spectrometer Systems [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 2010, 11. doi: 10. 1029/2009GC003013.
- [11] Burnard P G, Farley K A. Calibration of Pressure-dependent Sensitivity and Discrimination in Nier-type Noble Gas Ion Sources [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 2000, 1: 33 - 38.
- [12] Baur H A. Noble-gas Mass Spectrometer Compressor Source with Two Orders of Magnitude Improvement in Sensitivity [J]. *EOS*, 1999, 80: 1118.
- [13] Reynolds J H. High Sensitivity Mass Spectrometer for Noble Gas Analysis [J]. *Review of Scientific Instrument*, 1956, 27(11): 928 - 934.
- [14] Ryuji O, Tomoki N, Nobuo T, et al. Noble Gases in Ureilites Released by Crushing [J]. *Meteoritics and Planetary Science*, 2003, 5: 767 - 781.
- [15] Ozima M, Podosek F A. *Noble Gas Geochemistry* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002: 286.
- [16] Baski A K, Archibald D A, Farrar E. Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating Standards [J]. *Chemical Geology*, 1996, 129: 307 - 324.
- [17] Rudenhauer F G. Gas Scattering as a Limit to Partial-pressure Sensitivity [J]. *Vacuum Science Technology*, 1972, 9: 215.
- [18] Lee J Y, Marti K, Severinghaus K, et al. A Redetermination of the Isotopic Abundances of Atmospheric Ar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 4507 - 4512.
- [19] Holst B, Buckland J R, Allison W. Spatial Mapping in the Electron Impact Ion Source of a Residual Gas Analyser [J]. *Vacuum*, 1999, 53: 207 - 210.
- [20] Nier A O. A Redetermination of the Relative Abundances of the Isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon and Potassium [J]. *Physics Review*, 1950, 77: 789 - 793.
- [21] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and Equilibrium Mass-dependent Isotope Fractionation Laws in Nature and Their Geochemical and Cosmochemical Significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(6): 1095 - 1104.
- [22] Valkiers S, Vendelbo D, Berglund M, et al. Preparation of Argon Primary Measurement Standards for the Calibration of Ion Current Ratios Measured in Argon [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 291: 41 - 47.

The Accurate Measurement of Argon Isotopes Composition in Air by Argus Multi-collector Noble Gas Mass Spectrometer

LI Jun-jie, LIU Han-bin^{}, ZHANG Jia, JIN Gui-shan, ZHANG Jian-feng, HAN Juan*
(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: The accurate measurement of Argon isotopes is the primary of Ar-Ar dating with high precision, The two main kinds of instruments for Argon isotopes measurement are single collector and multi-collector mass spectrometers, where the multi-collector noble gas mass spectrometer has advantage on the accuracy and reproducibility of the data. The paper discussed some main factors which affect the accuracy and reproducibility of the results during the measurement of the Argon isotopes by the Argus multi-collector noble gas mass spectrometer. Results show that the background of the whole system in static mode has little effect on the Argon isotopes composition measurement. The efficiency of the multiplier of the instrument is superior to 99.67%, which can measure the small signal precisely. When the signal of ^{40}Ar is less than 0.5V, the standard error is only 0.11% of the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ measured by the CDD, while the standard error is 0.53% when measured by the Faraday Cup. The mass discrimination effect of the instrument is existed but could be calibrated with Logarithmic Law through the repeated measurement of argon isotopes in air, the relative standard error of the mass discrimination is only 0.0434%, indicate that the mass discrimination effect is very stable. The paper take the argon isotopes in air as an example, proved that the efficiency of the measurement by Argus multi-collector mass spectrometer is higher than that of the single-collector method, the data is more precise and accurate. Therefore, it is very suitable for the high precise Ar-Ar dating research of the young samples or poor-potassium samples.

Key words: Noble Gas Mass Spectrometer; multi-collecting; jump collecting; Ar-Ar dating; efficiency of CDD; mass discrimination effect