



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 都是标准的附录。

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：地质矿产部矿床地质研究所。

本标准主要起草人：丁悌平、李延河。

硫化物中硫同位素的六氟化硫法测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用六氟化硫法分析硫化物硫同位素的测定方法。

本标准适用于硫化物的硫同位素测定。

2 方法提要

样品与五氟化溴(BrF_5)试剂在镍管中加热反应生成六氟化硫(SF_6)。六氟化硫经冷冻蒸发法和气相色谱法分离纯化,最后在气体同位素质谱计上测定硫同位素组成。

3 试剂和材料

3.1 五氟化溴(BrF_5)

3.2 丙酮。

3.3 干冰。

3.4 干冰-丙酮冷液,由 3.2 与 3.3 配制。

3.5 液氮。

3.6 无水乙醇。

3.7 液氮-无水乙醇冷液,由 3.5 与 3.6 配制。

3.8 铝箔。

3.9 钢瓶氩气。

3.10 钢瓶氮气。

3.11 石灰水(桶装)。

3.12 工作标准(国家一级标准物质 GBW-04414,GBW-04415)。

3.13 国际标准物质(CDT)。

3.14 纯镍棒。

3.15 不锈钢管。

3.16 Whity 金属真空球阀。

3.17 聚四氟乙烯垫圈。

3.18 玻璃样品管。

3.19 电阻加热带。

3.20 质谱分析用参考气。

4 仪器设备

4.1 电子天平。

4.2 真空干燥箱。

4.3 真空机械泵。

- 4.4 电阻加热炉。
- 4.5 水冷却装置。
- 4.6 气相色谱仪。
- 4.7 气体同位素质谱计,分析精度 0.005%。
- 4.8 涡轮分子泵。
- 4.9 电离真空计。
- 4.10 热偶真空计。
- 4.11 电阻压力计。
- 4.12 数字直读温度计。
- 4.13 可调变压器。
- 4.14 制样系统(实验装置),见附录 A。

5 分析步骤:

5.1 样品及样品预处理

5.1.1 一般硫化物样品经分选达到 99% 的纯度,并磨至 $<0.1\text{mm}$ 。

5.1.2 硫酸盐、全岩硫、水中硫和空气中硫均应经常规化学方法转化为硫化银。其步骤为:将试样先转化为 BaSO_4 ,再与三酸(HCl 、 HI 和 HPO_3)或 Kuba 试剂反应,生成 H_2S 、 H_2S 与 CdAC 反应生成 CdS , CdS 再与 AgNO_3 反应生成 Ag_2S 。

5.2 五氟化溴(BrF_5)试剂的纯化:

市售试剂五氟化溴(3.1)含有 BrF_3 及相当数量的 CF_4 、 SiF_4 和 SF_6 等杂质,使用前必须清除干净。用于冰-丙酮混合液(3.4)(-78°C)或液氮-乙醇混合液(3.7)对五氟化溴进行纯化。在冷液温度下,五氟化溴呈固态,蒸气压很低;而 CF_4 、 SiF_4 和 SF_6 等杂质呈气态或蒸气。在真空系统中,经 10 次以上纯化可将五氟化溴试剂中的杂质纯化干净。纯化好的五氟化溴置于贮存瓶(SB)(见附录 A)中备用。

5.3 六氟化硫(SF_6)气体的制备

5.3.1 装样

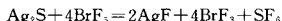
在分析天平(4.1)上称取适量样品(含硫 $0.3\text{mg}\sim 0.4\text{mg}$),用纯铝箔(3.8)包裹,置于真空干燥箱(4.2)中,在 70°C 温度下烘干脱水半天。然后将样品投入反应器。将反应器接回试样制备装置(见附录 A)的真空系统,用机械真空泵(4.3)和涡轮分子泵(4.8)抽真空,直至真空达到 $<2.0\times 10^{-3}\text{Pa}$ (由电离真空计(4.9)指示),表明反应器密封良好,去气干净。

5.3.2 五氟化溴试剂的加入

用扩散法将五氟化溴贮存瓶(SB)中的五氟化溴(3.1)逐一扩散到各反应器中。每个反应器的五氟化溴压力(由电阻压力计(4.11)指示)都大致相当于五氟化溴的饱和蒸气压(常温下约为 0.34MPa)。每个反应器加入五氟化溴后立即关闭其上方的阀门,以免造成 SF_6 的逸失。残留在连接管道中的五氟化溴用液氮(3.5)冻回贮存瓶(SB)。

5.3.3 反应

在各反应器上套加热炉(4.4),接通反应器水冷却系统(4.5),将炉温控制在 $300^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ 范围内(由温度计(4.12)显示),使样品与五氟化溴反应。对硫化银(Ag_2S)只需 $3\text{h}\sim 4\text{h}$ 。对天然硫化物,可利用夜间进行反应,反应时间多于 14 小时,确保反应完全。以 Ag_2S 为例,其氟化反应的方程为:



5.4 六氟化硫(SF_6)气体的提取和纯化

5.4.1 SF_6 气体的提取

反应完毕后,对反应器中的 SF_6 逐个进行提取,先用液氮(3.5)将反应器冷冻,由抽气系统抽走液氮不能冷冻的杂气。然后用于冰-丙酮冷冻液(3.4)替换液氮冷冻,使 SF_6 气体逸出,转移到事先套好液氮

杯的分离冷阱 T_2 中(见附录 A 图)。残余的 BrF_5 和 BrF_3 则基本留在反应器内。用液氮(3.5)和干冰—丙酮冷液(3.4)交替冷冻,对 SF_6 进行三次分离,最后将 SF_6 转移到色谱系统的冷阱 T_4 中。

5.4.2 SF_6 气体的色谱纯化

以氦为载体,用气相色谱(4.6)分离系统分离仍残留在经冷冻—蒸发提取的 SF_6 中的极微量 BrF_3 、 CF_4 和 SiF_4 等杂质。使 SF_6 进一步纯化,最后冻入样品管(3.18)中。

5.5 废气的处理

每次氟化和 SF_6 提取纯化完毕后,都要对残留在反应器和管道中的 BrF_5 、 BrF_3 和其他有害杂质气体进行处理。先用液氮(3.5)冷冻将这些杂质气体转移到废气冷阱 T_1 中,然后用 Ar 气(3.9)将这些化冻后的废气载送入置于通风橱内的石灰水桶(3.11)中。 BrF_5 和 BrF_3 等与石灰水反应生成 CaF_2 、 CaBr_2 及 O_2 。从而避免对环境的污染。

5.6 质谱测定

5.6.1 经纯化并收集于样品管中的 SF_6 气体在气体质谱计(4.7)上分析硫同位素组成。采用双样比较方法轮回测定样品与参考气(3.20)中的硫同位素组成。一般情况下,用质谱计同时收集质量数为 127($^{32}\text{SF}_5^+$)、128($^{33}\text{SF}_5^+$)和 129($^{34}\text{SF}_5^+$)的三种离子,测定 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 值。测定时加速电压为 10kV。使用的工作标准为 GWB04414 和 GWB04415(3.11)。由试样与标准物质(或参考气)不少于 6 次比较测量数据计算测定结果的平均值及其标准偏差。

6 计算公式

样品相对于硫同位素国际标准 CDT 的 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 值按下列公式计算:

$$\delta^{33}\text{S}_{\text{SA}-\text{CDT}}(\text{‰}) = (\delta^{33}\text{S}_{\text{SA}-\text{RE}} + 10^3) \left(\frac{\delta^{33}\text{S}_{\text{ST1}-\text{CDT}} - \delta^{33}\text{S}_{\text{ST2}-\text{CDT}}}{\delta^{33}\text{S}_{\text{ST1}-\text{RE}} - \delta^{33}\text{S}_{\text{ST2}-\text{RE}}} \right) - 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SA}-\text{CDT}}(\text{‰}) = (\delta^{34}\text{S}_{\text{SA}-\text{RE}} + 10^3) \left(\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST1}-\text{CDT}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST2}-\text{CDT}}}{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST1}-\text{RE}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST2}-\text{RE}}} \right) - 10^{-3} \dots\dots\dots (2)$$

式中 ST_1 和 ST_2 分别代表标准样品 GBW04415 和 GBW04414;SA 代表被测试样,RE 代表质谱测量参考气;CDT 代表国际标准样品。

7 本方法的重复性和再现性

通过用本方法定值的两个硫化银硫同位素标准物质的定值数据按 GB 6379—86 的方法计算的重复性和再现性如表 1:

表 1 本方法对硫化银标准物质硫同位素测定的重复性和再现性

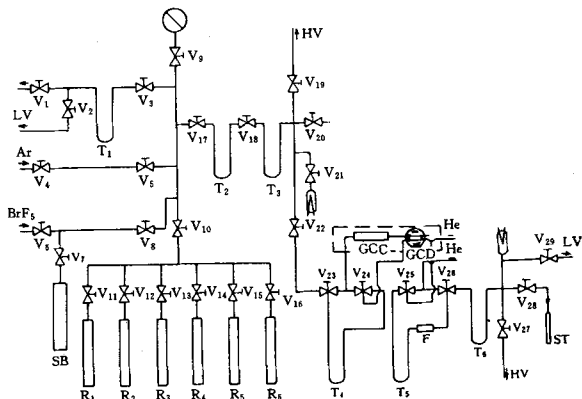
测定样品	项 目	水平值	重复性 Sr r		再现性 SR R	
04414	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	-30.05	0.20	0.54	0.20	0.56
04414	$\delta^{33}\text{S}/\text{‰}$	-15.69	0.10	0.27	0.10	0.27
04415	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	-8.34	0.16	0.45	0.14	0.39
04415	$\delta^{33}\text{S}/\text{‰}$	-4.34	0.10	0.28	0.10	0.28

注:表中给出的是 95%置信概率下 $\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$ 值的绝对差值。

本方法对 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 的测定结果的精密度的精密度为 $\pm 0.1\text{‰}$ 。对 $\delta^{36}\text{S}$ 的测定精密度的精密度为 $\sim \pm 0.4\text{‰}$ 。本方法的准确度由标准物质分析结果间接给出,对 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 一般情况下好于 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

附录 A

(标准的附录)

SF₆ 法硫同位素分析制样装置

R₁~R₆—反应管； V₁~V₂₉—金属阀门； T₁~T₆—冷阱； ST—样品管；

SB—BrF₅ 贮气瓶； GCC—气相色谱柱； GCD—气相色谱检测器；

LV—通低真空； HV—通高真空； F—过滤器

A1 图的左侧为六氟化硫的制备和提取部分，包括反应管、BrF₅ 贮气瓶、废气冷阱、压力表、金属阀门、金属连接管、Ar 气进气管和废气处理管道。

A2 图的右下方为色谱纯化部分，包括冷阱、色谱柱(0.5nm 分子筛)、热导池检测器、电阻规管、过滤器、氮气通道、金属阀门、连接管通及样品管。

A3 反应器由纯镍(3.13)制成。其余冷阱、贮存瓶和连接管道全部用不锈钢(3.14)制成。阀门用 Whitey 二通及三通不锈钢金属球阀(3.15)。色谱柱用外径为 6.3mm，壁厚 1mm，长 2m 的紫铜管，内装 0.5nm 分子筛。

A4 系统低真空用旋片式机械真空泵(4.3)获得，高真空用涡轮分子泵(4.8)获得。全系统动态真空为 2×10^{-3} Pa，停抽 24h 后，系统静态真空保持在 2.0Pa~4.0Pa 之间。

A5 各金属部件联结处，均用聚四氟乙烯垫片(3.16)密封。

附录 B

(标准的附录)

分析质量监测

B1 分析质量监测按中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ 0130.2—94 执行。

常用标准物质的硫同位素数据列于表 B1。其 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 值均以国际标准物质 CDT 为比照标准。

表 B1 常用硫同位素标准物质的数据

标准物质	类 型	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	$\delta^{33}\text{S}/\text{‰}$
CDT	陨硫铁	0	
GBW-04414	Ag_2S	-0.07 ± 0.13	-0.02 ± 0.11
GBW-04415	Ag_2S	22.15 ± 0.14	11.36 ± 0.14
注：CDT 为迪亚布洛峡谷陨石中的陨硫铁，其 $^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ 绝对比值为 22.22			