ICS 17.060
备案号:505—1997

DZ

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和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悌平三同志组成。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、赫荣喜、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；然后由项目组修编为《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部纳入本标准。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：地质矿产部宜昌地质矿产研究所。

本标准主要起草人：张自超。

中华人民共和国地质矿产行业标准

同位素地质样品分析方法 总则及一般规定

DZ/T 0184.1—1997

1 主题内容和适用范围

本标准规定了同位素地质分析方法总则及一般规定。

本标准适用于同位素地质分析方法标准的制定。

2 引用标准

GB 3100—93 国际单位制及其应用

GB 3101—93 有关量、单位和符号的一般原则

GB 3102.8—93 物理化学和分子物理学的量和单位

GB 3170—87 数值修约规则

GB 6379—86 通过实验室间试验确定标准方法的重复性和再现性

DZ 0130.1～0130.2—94 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 定义

本标准采用下列定义：

3.1 同位素年龄(Isotope age,Radioactive age,Absolute age)

由岩石或矿物中有关同位素衰变系列(如^{87}Rb-^{87}Sr、^{40}K-^{40}Ar、^{238}U-^{206}Pb等)的母体和子体同位素含量的测定结果按放射性衰变定律导出的方程计算的衰变过程所经历的时间t,亦称放射性年龄或绝对年龄,通常以Ma(10^6年)或Ga(10^9年)为单位表示。或者以ka(10^3年)表示年轻的地质年龄。

3.2 同位素稀释法(Isotope dilution method)

用加入已知量与被测元素相同元素的某一富集同位素作示踪剂(俗称稀释剂)通过测定其同位素组成来测定元素含量的一种高精度测试方法。只要测得稀释剂、未加稀释剂的样品和加有稀释剂的混合试样的同位素组成及稀释剂中同位素的浓度,知道称取样品和加入稀释剂的准确的量,就可以根据稀释法公式计算出被测元素的含量。

$$N_{sa}^{A}=N_{sp}^{A}\left(\frac{R_m-R_s}{R_c-R_m}\right) \quad \text{(摩尔数)} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$N_{sa}=\frac{N_{sa}^{A}\cdot W_{sp}}{W_{sa}}\left(\frac{A_{bC}^{A}-A_{bC}^{B}}{A_{bC}^{A}}\right) \quad \text{(质量分数)} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中N代表被测元素,sa、sp、c和m分别代表被测样品、稀释剂、普通元素和样品与稀释剂的混合试样,A_{bC}^{A}与A_{bC}^{B}为普通元素中同位素A和B的丰度,N_{sp}^{A}为稀释剂中富集同位素A的原子数(摩尔数),N_{sa}^{A}为被测样品中同位素A的原子数(摩尔数),W_{sa}和W_{sp}分别为试样和稀释的重量,N_{sa}为被测样品元素N的以质量分数表示的含量。

根据被测对象和稀释剂富集同位素的不同,上述计算公式在形式上可稍有变化。

中华人民共和国地质矿产部1997-07-01批准 1998-01-15实施

本标准中的铷锶、铀铅、钐钕、钾氩年龄测定方法除钾的测定采用原子吸收分光光度法外，其他元素的定量均采用同位素稀释法。

3.3 同位素比值(Isotopic ratio)

指同一元素中不同同位素之间的比值或同一衰变系列中子体同位素与母体同位素的比值。均指原子个数比。

3.4 放射性比(活)度(Specific activity)

指样品的放射性活度除以该样品的总质量，鉴于在放射性年龄测定中通常采用以克为单位的样品进行测定，因此将放射性比度定义为每克物质的放射性活度。

3.5 δ 值

轻元素(H、C、N、O、S、Si 等)稳定同位素成分的一种表示方法，其意义为该元素中某二同位素之比值相对于标准物质中相应同位素比值的千分差。以($^{18}O/^{16}O$)为例，其定义为：

$$\delta^{18}O(‰)=[(^{18}O/^{16}O)_{SA}/(^{18}O/^{16}O)_{ST}-1]\times10^3 \quad \cdots\cdots (3)$$

式中 SA 表示被测样品；ST 表示标准样品，标准样品必须是通用的国际标准物质或可溯源到国际标准物质的国家标准物质。

4 总则

4.1 本标准所载入的方法，用于同位素地质实验室在测定同位素地质年龄和稳定同位素组成时使用。

4.2 同位素年龄测定中，有关母体和子体同位素的定量分析结果以质量分数表示，通常用 10^{-6}(或微克/克)，对气体同位素氩则以微摩尔每克表示。稀释法定量测定所用稀释剂溶液中有关同位素的浓度均以 μ mol/g(指每克溶液中所含富集同位素的摩尔数)表示。这种表示方法虽然与 GB 3102.8—93 的规定不完全一致，但鉴于国际上迄今仍通用，且改用质量分数表示后要对同位素含量计算公式进行诸多换算，因此仍暂沿用这一习惯用法。

4.3 数字修约方法原则上按 GB 8170—87 执行。元素含量测定结果取 5 位有效数字，年龄测定结果取 3 位有效数字，年龄大于 1000Ma 时只取整数。同位素比值取 5 位有效数字(如$^{87}Sr/^{86}Sr$，$^{207}Pb/^{206}Pb$ 等)或 6 位有效数字(对$^{143}Nd/^{144}Nd$)。稳定同位素的 δ 值在其绝对值小于 10 时取两位小数，绝对值大于 10 时保留一位小数。

4.4 物质的量、单位和符号按 GB 3100—93、GB 3101—93 和 GB 3102.8—93 的要求执行。

4.5 本标准采用国际原子量表。

4.6 本标准中使用的有关放射性同位素的衰变常数均采用国际地质年代学分会 1967 年的推荐值。(见附录 A：参考文献)

4.7 本标准中凡是有精密度试验数据的均按 GB 6379—86 中非分割水平实验数据处理方法计算出方法的重复性和再现性。

重复性指用本方法在正常和正确操作情况下，由同一操作人员，在同一实验室内，使用同一仪器，并在短时期内，对相同试样所作的两个独立单次测定结果，在 95% 概率水平下的最大差值。亦即两个单次测定结果出现超过本方法精密度的情况，平均来说 20 次中不多于一次。

再现性是用本方法在正常和正确操作情况下，由两名操作人员，在不同实验室内，对相同试样各作单次独立测定结果，在 95% 概率水平下最大差值。亦即各作的单次测定结果出现超过本方法精密度的情况，平均来说 20 次中不多于一次。

如果两个独立测定结果之间的差值超过相应的重复性或再现性数值，则认为这两个结果是可疑的。

本标准公布重复性(r)和再现性(R)的数据表格中，均用 r、R 表示。

4.8 本标准中对没有精密度试验的方法，在对分析方法的精度进行总的评价时，根据对标准物质长期测定积累的经验数据的统计计算结果给出允许误差范围，对年代学中元素含量及同位素比值的测定结

果用以百分数表示的相对偏差表示；对稳定同位素比值（δ 值）的测定结果用以千分数表示的绝对偏差表示。

标准中关于分析数据的精度的具体叙述，定义如下：

4.8.1 精密度系指质谱计对单次试样分析多次信号采集和测定数据平均值的相对标准偏差，即：

标准偏差为：$$S=\pm\sqrt{[\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2/(n-1)]}$$

相对标准偏差为：$S_r=\frac{S}{\overline{X}}$，沿用百分数的习惯表示方法。

4.8.2 准确度系指对标准物质测定结果与标准（证书）值的相对偏差，即：

$$RE=\frac{X-X_0}{X_0}$$，沿用百分数的习惯表示方法。

4.8.3 对重复样品的分析结果以相对双差（D_r）表示其重复性，即：

$$RD=\frac{X_2-X_1}{(X_2+X_1)/2}$$，沿用百分数的习惯表示方法。

4.9 本方法对年龄测定结果的不确定度，根据等时线回归计算的标准偏差由不确定度公式计算：

$$U=\pm t_{0.05(n-1)}\cdot S/\sqrt{n}$$

式中 U 表示 95%置信概率下的不确定度，S 为标准偏差，n 为测定样品数，一般不少于 6 个，$t_{0.05(n-1)}$ 系自由度为 $n-1$ 时 95%置信概率下的 t 分布系数。

4.10 稳定同位素 δ 值的测定结果，以不少于试样与标准物质（或参考气）的 6 次比较测量获得的数据计算其平均值并给出 1σ 标准偏差。

5 一般规定

5.1 分析样品除特殊注明外，均应严格加工粉碎至 75μm～80μm（即过 200 目筛）以下。碎样前用去离子水和压缩空气对样品进行清洁处理，破碎、研磨机械必须彻底清洗。应将破碎机械可拆卸部分全部拆开，用毛刷刷除灰尘，用纸巾沾无水乙醇拭洗，压缩空气吹干，反复拭洗和吹干数次，直至拭洗纸巾无污色为止，重新将机械组装复原，在破碎机出样口下面铺白纸，开机空转数分钟，检查白纸上无污物落下时，才可使用。正式碎样前，先取部分岩石样品（数百克）放入破碎机中破碎，并弃去这部分样品，压缩空气吹干净后，正式开始碎样。一个样品破碎完后，以同样的方法清洗干净，再加工下一个样品。

5.2 本标准中以 Pa 表示质谱仪器和制样系统的真空度，其与仪器及真空仪表传统标度的 mmHg 的关系为 1mmHg＝133.322Pa。

使用的真空计应按规定定期进行计量检定。在检定真空仪表时应将其 mmHg 标度更换为以 Pa 或 kPa 表示的标度。

5.3 本标准中的超净实验室采用初效、中效和高效三级过滤的送风系统，实验室内保持 0.1Pa 左右的正压。实验室内置超净工作柜，以进一步满足微量分析之空气净化要求。超净工作柜内大于 0.5μm 的尘埃数应少于 3.5 粒/升（即 100 级，相当于每立方英尺内不多于 100 粒）；实验室内大于 0.5μm 的尘埃数应少于 350 粒/升（即 10 000 级）。实验室及净化工作柜内的尘埃数应定期检测，净化系统的过滤器应定期换新。

5.4 本标准的铷锶、铀铅、钐钕年龄测定方法中去离子水指二次蒸馏水，只用作清洗器皿和配制洗液用。分析用水均使用去离子水经水纯化系统（Milli-Q 或类似型号）纯化后的超纯水，或用石英亚沸蒸馏器对纯化系统纯化的水进行进一步纯化。纯化系统纯化后的超纯水的电阻率应达到 18MΩ，水中有关元素的空白应达到 10^{-12}g/g 量级。

5.5 年龄测定方法分析样品时，需平行进行空白测定，其有关元素的流程空白不应高于 5×10^{-9}g，否则不能分析样品。当空白达到试样中相应元素含量的 0.5%以上时，在计算测定结果时应进行空白校正

(铀铅年龄测定中则必须对每个样品的 Pb 同位素进行空白校正)。

5.6 稀释剂的标定

5.6.1 用以标定稀释剂浓度的标准溶液必须由基准物质配制,稀释剂及所用基准物质的同位素成分均需取 6 份配制好的溶液于清洗干净的氟塑料烧杯中在电热板上蒸干后进行质谱同位素分析,由 6 份分析结果计算其平均值及其标准偏差。

5.6.2 以不同混合比例准确称取配制的标准溶液和同位素稀释剂,混合均匀,蒸干后在质谱计上以相同的程序测定同位素比值,根据同位素稀释法公式计算稀释剂中有关同位素的质量摩尔浓度,由 6 份不同混合比例的混合试样的测定结果计算其平均值及其标准偏差。

5.7 本标准中使用的超纯试剂,盐酸和硝酸由市售优级纯或分析纯试剂经石英亚沸蒸馏器亚沸蒸馏制备;氢氟酸由氟塑料(F_{46})双瓶亚沸蒸馏器蒸馏;高氯酸用减压石英亚沸蒸馏器减压蒸馏制备;磷酸用阳离子交换分离法纯化。超纯试剂中有关被测元素的空白不应高于 10^{-11}~10^{-12}g/mL。

5.8 本标准中所有样品、试剂和器皿的称重,均沿用重量的习惯用法而不用质量表示,以与表示"好坏"的质量相区别。

5.9 本标准中称重所用的天平精度级别不应低于三级,型号不限。其感量视不同方法的要求,应分别达到 0.1mg,0.01mg 或 0.001mg(在单颗粒锆石铀铅年龄测定中应用)。由于在年代学的同位素稀释法测定中多采用混合稀释剂,即一次称取试样和稀释剂,同时测定母体和子体同位素的含量,其称量不准引人的误差互相抵消,因此除配制标准溶液和稀释剂外,在试样测定中,对称重准确度的要求不必十分严格。

天平与砝码按规定由计量部门定期检定。

5.10 同位素分析使用的质谱仪器型号不限[注],但在测试样品前应检查仪器的工作条件、稳定性能,且用标准物质进行检查测量,确定无误后方可使用,并按规定定期进行计量检定或校验。

注:下列仪器在保持正常指标的情况下,都可用于年代学测定中固体同位素分析:MAT-260,MAT-261,MAT-262,VG-54E,VG-354 等;下列仪器在保持正常指标的情况下,都可用于稳定同位素分析:MAT-230,MAT-250,MAT-251,VG-903 等;下列仪器在保持正常指标的情况下,都可用于钾氩和氩氩年龄测定中氩同位素分析:MM-1200,MS-10,ZHD-102 等。

5.11 本标准中分析质量的监控参照 DZ 0130.2—94 执行。