



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、赫翥、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 和附录 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、万德芳。

硅同位素组成的测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了硅同位素的分析方法。

本标准适用于各种含硅物质的硅同位素测定。

2 方法提要

将各类含硅样品与 BrF_3 试剂在真空状态下加热反应, 转化为 SiF_4 , 生成的 SiF_4 经纯化后在气体同位素质谱计上进行同位素测定。

3 试剂和材料

- 3.1 五氟化溴(BrF_3), 化学试剂。
- 3.2 去离子水。
- 3.3 盐酸(ρ 1.19 g/mL), 分析纯。
- 3.4 盐酸, 分析纯, 1+1, 由 3.3 与 3.2 配制。
- 3.5 氢氧化钠, 分析纯, 固体试剂。
- 3.6 过氧化钠, 分析纯, 固体试剂。
- 3.7 动物胶。
- 3.8 盐酸, $\phi(\text{HCl})=1\%$, 由 3.3 与 3.2 配制。
- 3.9 丙酮, 分析纯。
- 3.10 无水乙醇, 分析纯。
- 3.11 干冰。
- 3.12 液氮。
- 3.13 乙醇-液氮冷液, 由 3.10 与 3.12 配制。
- 3.14 干冰-丙酮冷液, 由 3.11 与 3.9 配制。
- 3.15 钢瓶氦气。
- 3.16 无砷金属锌, 分析纯。
- 3.17 石灰水(桶装)。
- 3.18 聚四氟乙烯垫圈。
- 3.19 Whity 真空金属球阀。
- 3.20 纯镍管。
- 3.21 紫铜管。
- 3.22 加热带。
- 3.23 NBS-28, 石英砂, 国际标准物质。

4 仪器设备

- 4.1 玛瑙研钵。
- 4.2 石墨坩埚。
- 4.3 水浴。
- 4.4 铂金坩埚。
- 4.5 马弗炉。
- 4.6 真空机械泵。
- 4.7 真空烘箱。
- 4.8 分析天平。
- 4.9 分子泵。
- 4.10 冷却水装置。
- 4.11 小水浴杯。
- 4.12 加热炉。
- 4.13 气体质谱计,分析精度好于 0.005%。
- 4.14 电离真空计。
- 4.15 热偶真空计。
- 4.16 数字直读温度计。
- 4.17 可调变压器。
- 4.18 电炉。
- 4.19 试样制备装置。(见附录 A)

5 分析步骤

5.1 样品处理

5.1.1 对于纯度较高的二氧化硅和硅酸盐样品,若其中不含硫、碳、硼等杂质,则直接氟化。分析前用玛瑙研钵(4.1)将样品研磨至 200 目($<0.074\text{mm}$)。

5.1.2 对含 S、C、B 等元素杂质大于百分之一的样品必须先进行化学处理才能氟化。

5.1.2.1 若样品中含碳酸盐杂质,则用盐酸(3.4)溶解去除杂质;对于含闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿等可溶于酸的硫化物样品也用同样方法处理。

5.1.2.2 若样品中含有机碳,则用灼烧法(于马弗炉中在 800°C 下灼烧 4h)将其除掉。

5.1.2.3 对于复杂样品,含硫酸盐以及不溶于盐酸的硫化物样品,则用化学方法提纯二氧化硅。即:将试样与氢氧化钠(3.5)和过氧化钠(3.6)混合,置于石墨坩埚(4.2)中,放在马弗炉(4.5)内熔融。熔融物冷却后,用 $\text{HCl}(1+1)$ (3.4)提取。将提取液低温蒸干,加 10mL 浓盐酸(3.3),在水浴(4.3)中温热 10min。加动物胶(3.7)使 SiO_2 沉淀。溶液过滤,用 HCl 溶液(3.8)洗涤沉淀若干次,再用去离子水(3.2)清洗数次。先将带沉淀的滤纸放在铂坩埚(4.4)中,在电炉(4.19)上加热到 700°C 灰化 1h,然后放在加热到 1000°C 的马弗炉(4.5)内灼烧 1h,就得到了纯净的 SiO_2 。经提纯后的 SiO_2 试样保存备氟化用。

5.2 BrF_3 试剂的纯化

先将五氟化溴(3.1)试剂转移到金属真空系统(4.19)的纯化管道中,用温度为 -78°C 左右的乙醇-液氮混合冷液(3.13)冷冻五氟化溴于反应器 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 中,然后用真空机械泵(4.6)抽走 CF_4 、 SF_6 、 SF_4 等不凝气体杂质。经多次冷冻分离,五氟化溴试剂中的杂质含量可降至实验允许的范围内。随后将纯化好的五氟化溴转移到系统的 SB 中贮存待用。

5.3 SiF_4 的制备和提纯

5.3.1 装样:

将试样放置真空烘箱(4.7)中,在100℃温度下烘半天;用分析天平(4.8)称样,每次装样量为含硅5mg左右;先将反应器充满氟气(3.15),再逐一取下反应器,倒出前次氟化后的残留物,把称好的试样倒进反应器底部,然后将反应器接回真空系统中。

5.3.2 抽真空去气:

将反应器加热至150℃。在废气冷阱(T_1)上套上液氮杯(3.12),打开反应器上部的阀门 $V_{11} \sim V_{16}$ 和金属系统管线上的 V_{10} 、 V_9 、 V_3 及 V_8 阀门。接着缓慢打开阀门 V_1 ,用机械泵(4.7)对反应器抽低真空。30min后,在冷阱 T_2 和 T_3 上套液氮杯(3.12),关阀 V_3 ,开 V_{17} 、 V_{18} 、 V_{19} 阀,用分子泵(4.9)抽高真空。当真空度达到 2×10^{-3} Pa时,停止抽真空,准备加五氟化溴试剂。

5.3.3 加 BrF_5 :

在 $R_1 \sim R_6$ 反应器上套上冷却水装置(4.10),套上液氮杯(3.12),关上反应器上部阀门 $V_{11} \sim V_{16}$ 及管线阀门 V_8 、 V_3 和 V_{17} ,开阀门 V_7 ;缓慢打开 V_8 阀门,让 BrF_5 (3.1)气体扩充到纵、横主管道中,达到 3.4×10^4 Pa时,关阀门 V_8 ,开阀门 V_{11} ,将纵、横主管道中的五氟化溴气体冻入反应器 R_1 中,关闭 V_{11} 阀门。重复以上步骤,将 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 反应器加入五氟化溴;打开 $V_{11} \sim V_{16}$ 阀,慢慢开 V_3 阀,抽低真空;10min后关 V_3 阀,开 V_{17} 阀,抽高真空,待真空抽到 2×10^{-3} Pa时,关 $V_{11} \sim V_{16}$,撤下 $R_1 \sim R_6$ 反应器上的液氮杯(3.12),用小水浴杯(4.11)使反应器中的 BrF_5 解冻;关 V_{19} 和 V_9 ,开 V_3 ,撤走套在 T_2 和 T_3 冷阱上的液氮杯(3.12),用小水浴杯(4.11)使 T_2 、 T_3 冷阱化冻至室温,将其残留的极少量五氟化溴转至废气冷阱 T_1 中,关 V_{18} 、 V_{17} 、 V_3 和 V_1 阀门。

5.3.4 反应:

在 $R_1 \sim R_6$ 反应器上套上加热炉(4.12),接通电源加热。用调压器(4.17)调节温度。反应温度视样品性质不同而异。对石英、硅华、长石、云母和花岗岩等较易反应的矿物岩石,一般用550℃~600℃;对橄榄石、辉石、阳起石、黄玉、电气石等矿物和基性、超基性岩类,则温度为650℃~700℃。氟化反应时间6~14h。

5.3.5 SiF_4 的提取和纯化:

试样反应完后停止加热,撤走加热炉(4.12),迅速将反应器冷却至室温。在 T_1 、 T_2 、 T_3 冷阱和反应器 $R_1 \sim R_6$ 上套上液氮杯(3.12),5min后开 $V_{11} \sim V_{16}$ 和 V_{10} 、 V_3 阀门,缓慢打开 V_1 用低真空泵(4.6)抽走反应器析出的 O_2 气;待 O_2 气抽走后关 V_3 阀门,开 V_{17} 、 V_{18} 、 V_{19} 阀门,经分子泵(4.9)抽高真空至 2×10^{-3} Pa时,在 R_1 反应器上套上干冰-丙酮混合冷液杯(3.14),关 V_{18} ,开 V_{11} ,让 SiF_4 气体由 R_1 转到 T_2 中,1min后关 V_{19} ,开 V_{18} ,再慢慢打开 V_{19} 阀门抽高真空,10min后 SiF_4 向 T_2 转移完毕;关 V_{17} 、 V_{19} ,取下 T_2 上的液氮杯,换上干冰-丙酮混合冷冻剂杯(3.14), SiF_4 向 T_3 转移,1分钟后慢慢打开 V_{19} ,抽真空,6min后 SiF_4 全部转移到 T_3 中;在 T_4 上套液氮杯(3.12),关 V_{18} 、 V_{19} 、 V_{20} , T_2 冷阱上的液氮杯(4.12)取下,换上干冰-丙酮冷液杯(3.14),开 V_{22} 、 V_{24} ,开 V_{20} 、 V_{21} ,让 SiF_4 通过加热至50℃~60℃的铈粒管(3.16)转移至 T_4 冷阱中,2min时开 V_{22} ,抽高真空,8min后关 V_{21} 、 V_{22} ;在ST样品管上套上液氮杯(3.12),撤下 T_4 上的液氮杯(3.12),用水浴杯(4.11)将 T_4 解冻,开 V_{23} ,让 SiF_4 转移至ST中,5min后关上样品管活塞,关 V_{23} ,取下样品管。重复以上步骤,分别提取和纯化 $R_2 \sim R_6$ 中的 SiF_4 。最后将收集有纯净 SiF_4 的样品管(3.24)送质谱分析。

5.3.6 废气处理

将反应器中的废五氟化溴和其他杂质气体冻入 T_1 冷阱;关 V_9 、 V_{17} 、 V_8 和 V_{10} 阀门,打开Ar气(3.15)钢瓶阀门和 V_4 、 V_5 ,往 T_1 冷阱通入少量氩气;关于 V_3 ,撤 T_1 上的液氮杯(3.12),用小水浴杯(4.11)解冻 T_1 冷阱,开 V_2 和 V_3 ,让Ar气将 T_1 中的五氟化溴经废气管道输送至通风橱(4.13)内的石灰水桶(3.17)中;这时五氟化溴和其他杂质气体与石灰水反应,生成 CaF_2 及 CaBr_2 。等废气反应完毕后继续用氩气冲5min,然后关Ar瓶(3.15)及 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 阀门。废气就处理完毕。

5.3.7 同位素测定

将制备好的 SiF_4 试样在气体质谱计(4.13)上进行同位素分析,测定其 $\delta^{30}\text{Si}$ 的值。工作条件为:加

速电压 10kV, 磁场强度为 0.55T。通过测量 $^{30}\text{SiF}_3^+$ 离子和 $^{28}\text{SiF}_3^+$ 离子的比来计算 ^{30}Si 与 ^{28}Si 的比值。测定时用两个接收器同时分别收集质量为 85 的 $^{28}\text{SiF}_3^+$ 离子和质量为 87 的 $^{30}\text{SiF}_3^+$ 离子。采用试样与标准物质 NBS-28(3.23) 双样比较, 直接测定试样相对于 NBS-28 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值表示。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平均值和标准偏差。

6 测定结果的表述与 δ 值的计算

硅同位素测定结果以样品中 $\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}}$ 相对于国际标准物质 NBS-28 $\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}}$ 的千分差表示。其计算公式为:

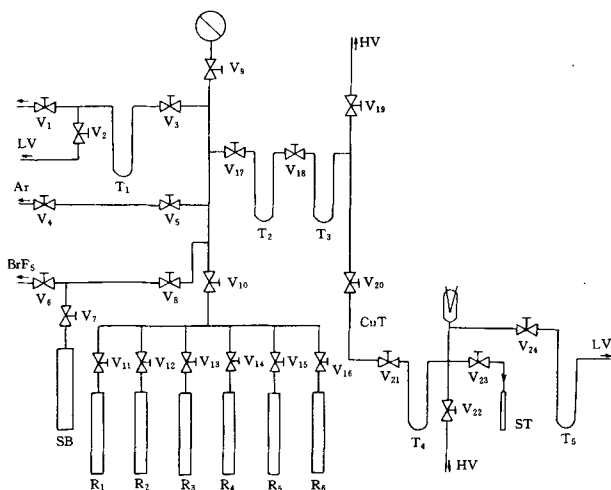
$$\delta^{30}\text{Si}_{\text{SA-NBS28}}\text{‰} = \frac{\delta^{30}\text{Si}_{\text{SA-RE}} - \delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28-RE}}}{1 + \delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28-RE}} \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (1)$$

式中: SA——代表待测试样; RE——代表参考气。

7 精密度

本方法对 $\delta^{30}\text{Si}$ 测定的精密度好于 $\pm 0.1\text{‰}$, 重复样品分析的相对双差小于 $\pm 0.2\text{‰}$, 长期对国际标准物质 NBS-28 进行监测其准确度也好于 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

附录 A
(标准的附录)
SiF₄ 制样装置图



R₁~R₆—反应管(外绕加热带(3.22));V₁~V₂₄—金属阀门;T₁~T₅—金属冷阱;

CuT—装锌粒的铜管;SB—BrF₅ 贮瓶;ST—样品管;LV—通低真空;HV—通高真空

图的左侧为 SiF₄ 制备和提取部分,包括反应管、BrF₅ 贮瓶、废气冷阱及分离冷阱、Ar 气进气管道、废气处理管道、压力表、金属阀门和连接管道。图的右下侧为 SiF₄ 纯化、收集部分,包括锌粒管、冷阱、电阻规管。金属阀门、连接管道及样品管。反应管由纯镍(3.20)制成。锌粒管为紫铜管(3.21)制成,内填满高纯锌粒(3.16)。样品管由玻璃制成。其余管道、冷阱和贮瓶全由不锈钢制成。所用阀门全为 Whity 三通或三通真空金属球阀(3.19)。

系统的低真空用旋片机械泵(4.6)获得。高真空采用以机械泵(4.6)为前级的涡轮分子泵(4.9)获得。低真空由热偶真空计(4.16)指示,全系统动态真空由分子泵罩口处的电离真空计(4.15)规管测定。动态真空可达 1×10^{-3} Pa, 24h 停抽后,静态真空可保持在 2Pa~4Pa 范围内。

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。

常用有关标准物质的同位素数据列于表 B1, 其中 GBW-04421 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值系以 NBS-28 为比照标准。

表 B1 常用有关标准物质的同位素数据

标准物质	类 型	$\delta^{30}\text{Si}/\text{‰}$
NBS-28	石英砂	0
GBW-04421	石英砂	-0.02 ± 0.10
GBW-04422	石英砂	-2.68 ± 0.10