ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.15—202X
代替 DZ/T 0184.12-1997

地质样品同位素分析方法 第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 15: Determination of lead isotopic composition—Thermal Ionization Mass Spectrometry

（报批稿）

202X－XX－XX 发布　　202X－XX－XX 实施

中华人民共和国自然资源部　　发 布

目　　次

前　　言 II
引　　言 IV
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 方法原理 1
5 试剂和材料 1
6 仪器设备 3
7 分析步骤 4
7.1 样品的预处理 4
7.2 器皿清洗 4
7.3 样品的溶解 4
7.4 分离和纯化 4
7.5 铅同位素组成质谱分析 4
8 分析结果的计算和表述 5
9 精密度 5
10 质量保证和控制 6
附　录　A　（资料性）　适用于不同类型样品的溶剂 7
附　录　B　（资料性）　分析质量监控 8

前　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件为DZ/T 0184—202X的第15部分。DZ/T 0184已经发布了以下部分：

——第 1 部分：总则和一般规定；
——第 2 部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第 3 部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法；
——第 4 部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法；
——第 5 部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法；
——第 6 部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第 7 部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法；
——第 8 部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法；
——第 9 部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法；
——第 10 部分：地质样品 碳-14 地质年龄测定 液闪能谱法；
——第 11 部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α 能谱法；
——第 12 部分：沉积物 铅-210 地质年龄测定 α 能谱法；
——第 13 部分：沉积物 铅-210 地质年龄测定 γ 能谱法；
——第 14 部分：沉积物 铯-137 地质年龄测定 γ 能谱法；
——第 15 部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法；
——第 16 部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第 17 部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法；
——第 18 部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第 19 部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第 20 部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第 21 部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法；
——第 22 部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法；
——第 23 部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定　五氟化溴法；
——第 24 部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法；
——第 25 部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法；
——第 26 部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第 27 部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第 28 部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法；
——第 29 部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第 30 部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第 31 部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第 32 部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法；
——第 33 部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第 34 部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法；
——第 35 部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第 36 部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法；
——第 37 部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。

本文件代替 DZ/T 0184.12—1997《同位素地质样品分析方法 第 12 部分：岩石、矿物中微量铅的同位素组成的测定》，与 DZ/T 0184.12—1997 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 增加了“前言”、“引言”和“警示”（见前言、引言和警示）；
b) 将“主题内容与适用范围”改为“范围”，修改了范围（见第 1 章，1997 年版的第 1 章）；
c) 增加了“规范性引用文件”（见第 2 章）、“术语和定义”（见第 3 章）；
d) 将“原理及意义”改为“方法原理”，更改了其内容（见第 4 章，1997 年版的第 2 章）；
e) 删除了“方法提要”（见 1997 年版的第 3 章）；
f) 调整了“试剂和材料”中试剂材料的排列顺序，增加了部分材料（见第 5 章，1997 年版的第 4 章）；
g) 删除了“仪器设备”中部分非仪器设备，调整了“仪器设备”中的排列顺序（见第 6 章，1997 年版的第 5 章）；
h) 删除了“分析结果的表述和计算”中同位素丰度的计算和模式年龄及有关参数的计算的内容，增加了质量分馏系数和质量分馏校正的计算方式（见第 8 章，1997 年版的第 7 章）；
i) 更改了精密度的表述（见第 9 章，1997 年版的第 8 章）；
j) 增加了质量保证和控制（见第 10 章）。
k) 增加了附录的引导语（见附录 A，1997 年版的附录 A）。
l) 更新了标准物质的推荐值（见附录 B，1997 年版的附录 B）。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC 93）归口。

本文件起草单位：中国地质调查局武汉地质调查中心

本文件主要起草人：卢山松、童喜润、杨红梅、段瑞春、朱家平、张自超

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1997年首次发布为DZ/T 0184.12—1997；

——本次为第一次修订。

引　言

运用地质样品同位素分析方法行业标准，严格规范分析技术要求，提交客观、可靠的同位素测试数据，是地质调查和地球科学研究工作可持续发展的重要保证。现行的行业标准 DZ/T 0184.1～22—1997《同位素地质样品分析方法》，在地质样品同位素分析工作中发挥了重要作用。然而，自 1997 年发布实施以来一直未作过相应修订。随着地球科学研究的纵深发展，新的同位素实验室、新技术方法与新仪器日益增多，DZ/T 0184—1997 已无法满足实际应用需求，修订该系列标准已是迫在眉睫。

本次修订工作，依据各方法使用和发展状况，将原22个标准修订为21个标准（DZ/T 0184.2—1997与DZ/T 0184.3—1997合并修订为1个方法），新制定16个标准方法。修订后的DZ/T 0184更名为《地质样品同位素分析方法》，由37个部分构成。

——第1部分：总则和一般规定。旨在确立同位素分析中需要遵守的总体原则和相关规则。

——第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第3部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第4部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值的分析方法。

——第5部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值的分析方法。

——第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、同位素稀释热电离质谱法测定脉石英铷-锶体系同位素年龄的分析方法。

——第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、蒸馏法分离—电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿铼-锇体系同位素年龄的分析方法。

——第8部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品钾-氩体系同位素年龄的分析方法。

——第9部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品氩-氩同位素年龄及氩同位素比值的分析方法。

——第10部分：地质样品 碳-14地质年龄测定 液闪能谱法。旨在确立液体闪烁能谱法测定地质样品碳-14地质年龄的分析方法。

——第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定碳酸盐岩铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值的分析方法。

——第12部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定海洋、湖泊沉积物^{210}Pb地质年龄的分析方法。

——第13部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中^{210}Pb地质年龄的分析方法。

——第14部分：沉积物 铯-137地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中^{137}Cs含量及其地质年龄的分析方法。

——第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第16部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、多接收电感耦合等离子体质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、四氯化碳萃取分离、微蒸馏纯化、负热电离质谱法测定岩石样品锇同位素组成的分析方法。

——第18部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定锆石铪同位素组成的分析方法。

——第19部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立氧化亚铜法转化收集SO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立碳酸钠-氧化锌半熔法和五氧化二钒法转化收集SO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硫酸盐矿物硫同位素组成的分析方法。

——第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法。旨在确立五氟化溴法转化收集SF_6、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法。旨在确立五氟化溴法转化收集SiF_4、双路进样气体同位素质谱法测定地质样品硅同位素组成的分析方法。

——第23部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硅酸盐和氧化物矿物氧同位素组成的分析方法。

——第24部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定水和非含氧矿物包裹体水氧同位素组成的分析方法。

——第25部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法。旨在确立二氧化碳-水平衡交换法收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第26部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第27部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法。旨在确立磷酸法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第29部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定微量古生物化石中碳酸盐碳氧同位素组成的分析方法。

——第30部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、大气降水中溶解无机碳碳同位素组成的分析方法。

——第31部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立燃烧法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、海水中颗粒有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第32部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法。旨在确立燃烧法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定地表水中溶解有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立气相色谱分离—燃烧—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定天然气单体烃碳同位素组成的分析方法。

——第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法。旨在确立金属锌还原法转化收集氢气、双路进样气体同位素质谱法测定水和含氢矿物氢同位素组成的分析方法。

——第35部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定地下水、地表水、大气降水氢同位素组成的分析方法。

——第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法。旨在确立激光光谱法测定地下水、地表水、大气降水氢氧同位素组成的分析方法。

——第37部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定电气石、硼镁石等富硼矿物硼同位素组成的分析方法。

本文件为 DZ/T 0184—202X《地质样品同位素分析方法》的第 15 部分，采用热电离质谱分析技术，实现岩石、矿物等地质样品的铅同位素组成的测量。本次修订除注重表述规范外，对影响检测数据质量的样品前处理、仪器设备、试剂、质量保证和控制等进行了修改、补充与完善，并增加了质量分馏校正计算公式。

地质样品同位素分析方法
第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了热电离质谱测定地质样品的铅同位素组成的方法。

本文件适用于硫化物、氧化物、砷化物、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐等常见矿物及火山岩、变质岩、沉积岩中铅同位素组成的热电离质谱法测定。适用于铅含量大于或等于 1 μg/g 的地质样品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

DZ/T 0130.8 地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：地质样品同位素分析

3 术语和定义

DZ/T 0184.1对涉及到的术语进行了定义，本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

矿物或岩石样品经酸溶解，通过阴离子交换树脂去除基体杂质以分离和纯化铅。使用热电离质谱仪，监测试样中不同质量数的铅离子流强度并计算其比值，从而获得铅同位素组成。获得的同位素组成数据使用仪器标准进行外部质量分馏校正。

5 试剂和材料

5.1 四氯化硅，$SiCl_4$，纯度>99.99%。

5.2 硼酸钠，$Na_2B_4O_7.10H_2O$，分析纯。

5.3 盐酸，ρ（HCl）=1.19 g/mL，优级纯。

5.4 硝酸，ρ（HNO_3）=1.42 g/mL，优级纯。

5.5 氢氟酸，ρ（HF）=1.15 g/mL，优级纯。**警示——氢氟酸具有极强的腐蚀性，如吸入蒸气或接触皮肤会造成难以治愈的灼伤，需小心操作！**

5.6 氢溴酸，ρ（HBr）=1.49 g/mL，优级纯。

5.7 磷酸，ρ（H_3PO_4）=1.69 g/mL，优级纯。

5.8 无水乙醇，分析纯。

5.9 超纯水，25 ℃时电阻率大于 18 MΩ·cm。

5.10 高纯盐酸，由盐酸（5.3）经亚沸蒸馏器（6.3）两次纯化制备。

5.11 盐酸，c（HCl）=6 mol/L；

将500 mL盐酸（5.10）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至1 L。

5.12 盐酸，c（HCl）=2 mol/L；

将167 mL盐酸（5.11）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至500 mL。

5.13 盐酸，c（HCl）=0.5 mol/L；

将42 mL盐酸（5.11）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至500 mL。

5.14 高纯硝酸，由硝酸（5.4）经亚沸蒸馏器（6.3）两次纯化制备。

5.15 硝酸，c（HNO_3）=6 mol/L；

将500 mL硝酸（5.14）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至1 L。

5.16 硝酸，φ（HNO_3）=10%；

将10 mL硝酸（5.14）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至100 mL。

5.17 硝酸，φ（HNO_3）=1%；

将1 mL硝酸（5.14）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至100 mL。

5.18 王水，将 3 体积盐酸（5.3）、1 体积硝酸（5.4）和 4 体积超纯水（5.9）混合而成。

5.19 氢氟酸，由氢氟酸（5.5）经聚四氟乙烯亚沸蒸馏器（6.4）蒸馏制备。**警示——氢氟酸具有极强的腐蚀性，如吸入蒸气或接触皮肤会造成难以治愈的灼伤，需小心操作！**

5.20 氢溴酸，由氢溴酸（5.6）经亚沸蒸馏器（6.3）纯化制备。

5.21 氢溴酸，由氢溴酸（5.20）经强碱型阴离子交换树脂（5.28）（AG 1-X8（交联度 8%，粒度 0.0374 mm～0.075 mm）或 Dowex 1-X8（交联度 8%，粒度 0.0374 mm～0.075 mm））交换制备。

5.22 氢溴酸，c（HBr）=1 mol/L；

将62.5 mL氢溴酸（5.21）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至500 mL。

5.23 氢溴酸，c（HBr）=0.3 mol/L；

将18.8 mL氢溴酸（5.21）缓慢倒入少量超纯水（5.9）中，稀释至500 mL。

5.24 混合酸，由 2 体积盐酸（5.12）与 1 体积氢溴酸（5.22）混合均匀。

5.25 高纯磷酸，由磷酸（5.7）经阳离子交换树脂（5.29）纯化。

5.26 磷酸，w（H_3PO_4）=3%；

将0.9克磷酸（5.25）加入29.1克的超纯水（5.9）。

5.27 硅胶，由四氯化硅（5.1）和超纯水（5.9）在超声波作用下配制成胶体溶液。

5.28 强碱型阴离子交换树脂，粒度 0.0374 mm～0.075 mm。

5.29 强碱型阳离子交换树脂，粒度 0.0374 mm～0.075 mm。

5.30 金属铼带，纯度 99.999%，规格：18 mm×0.8 mm×0.03 mm。

5.31 饱和硼酸钠溶液，硼酸钠（5.2）经超纯水（5.9）重结晶。

5.32 聚四氟乙烯烧杯，10 mL。

5.33 聚四氟乙烯管形瓶，15 mL。

5.34 聚四氟乙烯试剂瓶，500 mL。

5.35 聚四氟乙烯洗瓶，500 mL。

5.36 聚四氟乙烯滴瓶，30 mL。

5.37 聚丙烯离心管，10 mL，尖底。

5.38 封口膜。

5.39 铅同位素标准物质，NBS 981、NBS 982、NBS 983。

6 仪器设备

6.1 热电离质谱仪，分析精度优于 0.005%

注：与分析方法的精密度不同，此处的“分析精度”为仪器的一项技术指标，指单次质谱分析采集的多组数据的标准偏差。

6.2 天平，感量为 0.01 mg。

6.3 亚沸蒸馏器，水、盐酸、硝酸、氢溴酸的纯化。

6.4 聚四氟乙烯亚沸蒸馏器，氢氟酸纯化。

6.5 移液器，1 μL～10 μL。

6.6 灯丝去气装置，质谱仪配套设备

6.7 点焊机，质谱仪配套设备

6.8 涂样装置，质谱仪配套设备

6.9 石英离子交换柱，φ=10 mm，h=150 mm。

6.10 石英离子交换柱，φ=10 mm，h=300 mm。

6.11 玛瑙研钵。

6.12　刚玉研钵

7　分析步骤

7.1　样品的预处理

岩石样品：岩石样品用去离子水清洗样品表面，干燥、破碎至200目，密封备用。

单矿物样品：将样品破碎，并在双目镜下选取单矿物，最后用玛瑙（6.11）或刚玉研钵（6.12）磨至200目，密封备用。

7.2　器皿清洗

用去离子水清洗器皿后，置于王水（5.18）中浸煮（电热板190 ℃）72 h以上，超纯水（5.9）冲洗干净，然后置于硝酸（5.15）中浸煮（电热板190 ℃）48 h以上，超纯水（5.9）冲洗干净，再置于超纯水（5.9）中浸煮（电热板150 ℃）4 h以上，风干备用。

离子交换柱（6.9）清洗方法与器皿清洗的方法相同

离心管（5.37）用硝酸（5.16）浸泡24 h后用超纯水（5.9）清洗三次，烘干备用。离心管（5.37）为一次性使用，用后弃去。

7.3　样品的溶解

根据样品的种类、岩性、来源大致估算其中Pb的含量，根据铅含量的不同称取20 mg～30 mg样品于10 mL烧杯（5.32）（溶解方铅矿、不带盖）或30 mg～100 mg样品于15 mL管形瓶（5.33）中。根据样品种类选择加入相应的溶样试剂（见附录 A），加热（电热板180 ℃）溶解72 h后蒸干（方铅矿溶解后蒸干即可）。加入1 mL～2 mL 盐酸（5.11）并蒸干（重复操作一次），再加入2 mL～3 mL混合酸（5.24）溶解样品，转至离心管（5.37）中离心后备用。

7.4　分离和纯化

7.4.1　离子交换柱的准备

取适量阴离子交换树脂（5.28）盛于聚四氟乙烯试剂瓶（5.34）中，先用无水乙醇（5.8）浸泡一周，再用超纯水（5.9）浸泡、漂洗三次，将约 1 mL 树脂加入到交换柱（6.9）中，依次用 10 mL 盐酸（5.11）和 10 mL 超纯水（5.9）交替淋洗三遍，最后用 1 mL 混合酸（5.24）淋洗一遍，备用。

7.4.2　分离

将离心管中的清液（7.3）缓慢加入阴离子树脂交换柱中，依次用 10 mL～16 mL 氢溴酸（5.23）和 5 mL 盐酸（5.13）淋洗，然后用 5 mL～10 mL 盐酸（5.11）解吸铅。分离后的溶液蒸干，加入 1 mL 硝酸（5.17）和 50 μL 磷酸（5.26）蒸干，用封口膜（5.38）密封，以备质谱测试。

7.5　铅同位素组成质谱分析

7.5.1　铼灯丝的准备

铼带（5.30）经无水乙醇（5.8）清洗后，用点焊机（6.7）将其点焊在灯丝支架上。将灯丝支架装入灯丝去气装置（6.6）中，待真空至 $n\times10^{-4}$ Pa 后，在 4 A～6 A 电流下去气 10 min～30 min。

7.5.2　装样

用 20 μL～30 μL 硝酸（5.17）溶解样品，依次将适量的硅胶（5.27）、饱和硼酸钠溶液（5.31）和

试样涂在铼灯丝中心，以大约 1 A 电流烤干。缓慢增加电流至灯丝呈暗红色，并快速降下电流。依次涂完所有试样，扣上屏蔽罩，将样品盘装入热电离质谱仪（6.1）离子源中，启动真空系统。

7.5.3 铅同位素组成测定

待离子源的真空优于 3×10^{-7} Pa 后，打开隔离阀，缓慢增加灯丝电流至温度达 1 000 ℃～1 200 ℃时，实时监测 ^{208}Pb、^{207}Pb、^{206}Pb、^{204}Pb 离子流强度并聚焦，当 ^{206}Pb 的离子流强度大于 2×10^{-12} A（10 Kv，10^{11} Ω）并保持稳定时，即可启动自动测量程序，进行 Pb 同位素组成分析。

每个试样分析至少采集 4～6 组数据，每组数据由 8～10 次扫描数据的平均值求得，由联机计算机给出样品铅同位素比值的平均值及其标准误差。

8 分析结果的计算和表述

质量分馏系数f由下式计算得来：

$$(^{208}Pb/^{206}Pb)_{st}=(^{208}Pb/^{206}Pb)_{st,d}\times(1+2f) \cdots\cdots(1)$$

$$f=(\frac{(^{208}Pb/^{206}Pb)_{st}}{(^{208}Pb/^{206}Pb)_{st,d}}-1)/2 \cdots\cdots(2)$$

式中：

$(^{208}Pb/^{206}Pb)_{st}$——为标准样品（如SRM 981）的标准值（推荐值）；

$(^{208}Pb/^{206}Pb)_{st,d}$——为标准样品（如SRM 981）在1 300 ℃的测试值；

f——为1 300 ℃测试时的质量分馏系数。

将f值代入下式中求得各比值的校正值：

$$(^{208}Pb/^{206}Pb)_{sa}=(^{208}Pb/^{206}Pb)_{sa,d}\times(1+2f) \cdots\cdots(3)$$

$$(^{207}Pb/^{206}Pb)_{sa}=(^{207}Pb/^{206}Pb)_{sa,d}\times(1+f) \cdots\cdots(4)$$

$$(^{204}Pb/^{206}Pb)_{sa}=(^{207}Pb/^{206}Pb)_{sa,d}\times(1-2f) \cdots\cdots(5)$$

式中：

$(^{208}Pb/^{206}Pb)_{sa}$、$(^{207}Pb/^{206}Pb)_{sa}$、$(^{204}Pb/^{206}Pb)_{sa}$——为样品铅同位素比值的校正值；

$(^{208}Pb/^{206}Pb)_{sa,d}$、$(^{207}Pb/^{206}Pb)_{sa,d}$、$(^{204}Pb/^{206}Pb)_{sa,d}$——为样品铅同位素比值的测量值；

分析结果^{206}Pb/^{204}Pb、^{207}Pb/^{204}Pb和^{208}Pb/^{204}Pb比值取五位有效数字，其测试误差按2倍标准误差$2\sigma=2\sqrt{\sum(x_i-\bar{x})^2/[n(n-1)]}$给出（其中$\sigma$表示标准误差，$x_i$表示每组测试值，$\bar{x}$表示$n$组测试平均值，$n$表示测试组数）。

9 精密度

根据4名测试人员对4个含量水平的样品的测定结果，计算本方法的重复性（95%置信度水平）列于表1中。

表1　本方法对铅同位素组成测定的精密度

样品号	项目	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
1	平均值	18.618	15.506	38.114
	重复性标准差S_r	0.009	0.007	0.017
2	平均值	18.745	15.605	38.691
	重复性标准差S_r	0.009	0.005	0.017
3	平均值	18.852	15.603	38.507
	重复性标准差S_r	0.007	0.005	0.016
4	平均值	18.200	15.502	37.945
	重复性标准差S_r	0.005	0.004	0.011

10　质量保证和控制

分析过程中应保证全流程空白铅符合DZ/T 0130.8《地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：地质样品同位素分析》的要求。

每批样品分析的同时应进行重复样品分析和标准物质分析。标准物质和重复样品分析结果相对误差允许限应满足DZ/T 0130.8《地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：地质样品同位素分析》的相关要求。

附 录 A
（资料性）
适用于不同类型样品的溶剂

不同性质的样品需要使用不同的试剂溶解，具体情况参见表A.1。

表A.1 不同岩石、矿物种类所适用的溶样方法和溶剂

岩石、矿物类型	溶样试剂选择
一般氧化物、硫化物、砷化物、碳酸盐、硫酸盐类	HCl 或 HNO_3
硅酸盐	HF+HCl 或 HNO_3
铬铁矿、钛铁矿、铌铁矿、萤石等	H_3PO_4 或 $HClO_4$
绿柱石	HF+HCl
金红石	HF+H_3PO_4
毒砂	HBr+HNO_3
闪锌矿	先 HCl，后 HNO_3
方铅矿	先 HNO_3，后 HCl
硼砂、芒硝、硝石、岩盐等	H_2O
含炭质岩石	先 600 ℃灼烧，再用酸分解
岩石（全岩）	HF+HNO_3

附 录 B
（资料性）
分析质量监控

标准物质的证书值参见表B.1，均用于监控铅同位素比值质谱分析过程。

表B.1 常用铅同位素标准物质

标准物质	同位素丰度（%）				$^{208}Pb/^{206}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{204}Pb/^{206}Pb$
	^{208}Pb	^{207}Pb	^{206}Pb	^{204}Pb			
NBS 981	52.3470	22.0833	24.1442	1.4255	2.1682	0.91464	0.059042
	±0.0086	±0.0027	±0.0057	±0.0012	±0.0008	±0.00033	±0.000037
NBS 982	40.0954	18.7244	40.0890	1.0912	1.00016	0.46707	0.027219
	±0.0077	±0.0023	±0.0072	±0.0012	±0.00036	±0.00020	±0.000027
NBS 983	1.2550	6.5611	92.1497	0.0342	0.013619	0.071201	0.000371
	±0.0022	±0.0025	±0.0041	±0.0020	±0.000024	±0.000040	±0.000020