ICS 73.080
CCS D59

DZ

中 华 人 民 共 和 国 地 质 矿 产 行 业 标 准

DZ/T 0184.16—202X

地质样品同位素分析方法 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

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 16: Determination of lead isotope composition—Multi-collector Inductively Coupled Plasma 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 2
7 分析步骤 3
7.1 样品及加工 3
7.2 器皿清洗 3
7.3 样品分解 3
7.4 分离和纯化 3
7.5 铊标准溶液的加入 4
7.6 质谱分析 4
8 分析结果的计算和表述 4
8.1 仪器空白校正 4
8.2 ^{204}Hg 干扰校正 4
8.3 质量分馏校正 5
8.4 分析结果的表述 5
9 精密度 5
10 质量保证和控制 6
附　录　A　（规范性）　铅和铊标准溶液的配制 7
附　录　B　（规范性）　铊同位素比值的理论值测定 8
附　录　C　（资料性）　标准物质 9
附　录　D　（资料性）　矿物溶样试剂 10

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16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：童喜润、卢山松、段瑞春、杨红梅。

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16部分，采用多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）测定地质样品的铅同位素组成。与传统的热电离质谱法（TIMS）相比，该方法具有快捷、重现性和再现性好的特点。

地质样品同位素分析方法
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

警示——使用本文件的人员应有正规同位素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

本文件规定了多接收电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）测定地质样品铅同位素组成的方法。

本文件适用于一般火山岩、变质岩及沉积岩等岩石样品，以及一般硫化物、氧化物、砷化物、硫酸盐、碳酸盐等各类常见矿物的铅同位素组成测定。本文件适用于铅含量高于 1 μg/g 地质样品的铅同位素组成测定。

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

地质样品用酸分解后，经阴离子交换树脂分离、纯化，收集铅试样，用多接收电感耦合等离子体质谱进行铅同位素组成分析，获得样品的铅同位素组成。

5 试剂和材料

5.1 盐酸，ρ（HCl）= 1.19 g/cm^3，优级纯；

5.2 硝酸，ρ（HNO_3）=1.42 g/ cm^3，优级纯；

5.3 氢氟酸，ρ（HF）=1.14 g/ cm^3，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！

5.4 氢溴酸，ρ（HBr）=1.45 g/ cm^3，优级纯；

5.5　标准物质（NBS 981、NBS 982、NBS 983 和 NBS 997 参见附录 C）；**警示——NBS 997 是剧毒品，小心操作！**

5.6　无水乙醇，优级纯；

5.7　超纯水，25 ℃时电阻率大于 18 MΩ·cm；

5.8　盐酸，由盐酸（5.1）经二次亚沸蒸馏法制备；

5.9　硝酸，由硝酸（5.2）经二次亚沸蒸馏法制备；

5.10　氢氟酸，由氢氟酸（5.3）经亚沸蒸馏制备；

5.11　氢溴酸，由氢溴酸（5.4）经亚沸蒸馏制备；

5.12　盐酸 $c(HCl)$=6 mol/L，由 1 体积盐酸(5.8)与 1 体积超纯水(5.7)混合均匀配制；

5.13　硝酸 $c(HNO_3)$=7 mol/L，由 1 体积硝酸(5.9)与 1 体积超纯水(5.7)混合均匀配制；

5.14　氢溴酸 $c(HBr)$=0.5 mol/L，由氢溴酸（5.11）与超纯水（5.7）混合均匀配制；

5.15　硝酸 $w(HNO_3)$=2%，由硝酸(5.9)与超纯水(5.7)混合均匀配制；

5.16　铅标准溶液 $w(Pb)$=0.2 μg/g；配制过程见附录 A

5.17　铊标准溶液 $w(Tl)$=20 μg/g；配制过程见附录 A

5.18　王水，由 1 体积硝酸（5.2）和 3 体积盐酸（5.1）以及 4 体积超纯水（5.7）混合均匀制备；**警示——王水具有极强的腐蚀性，如接触皮肤会造成难以治愈的灼伤，需小心操作！**

5.19　离子交换柱（柱下部内径Φ=0.8 cm，高 5 cm，顶部有 10 mL 储液杯，用氟塑料热缩管加聚丙烯筛板制成，也可用石英管及石英筛板制成）；

5.20　阴离子交换树脂，AG 1-X8(200 目～400 目)或 Dowex 1-X8(200 目～400 目)；

5.21　聚四氟乙烯试剂瓶；

5.22　聚四氟乙烯管形瓶，10 mL；

5.23　移液器，100 μL～1000 μL；

5.24　移液器，2 μL～20 μL；

5.25　聚丙烯离心管，3 mL；

5.26　聚丙烯刻度样品管，5 mL。

6　仪器设备

6.1　多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)，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　分析天平，感量 0.01 mg；

6.3　聚四氟乙烯亚沸蒸馏器，纯化盐酸、硝酸、氢氟酸、氢溴酸。

7 分析步骤

7.1 样品及加工

7.1.1 岩石

样品经洗净、粗碎、中碎、缩分后，取少量样品（10 g～30 g）粉碎、碾磨至 200 目，密封保存。

7.1.2 矿物

样品用超纯水（5.7）清洗后低温烘干，用研钵研磨至 200 目，密封保存。

7.2 器皿清洗

所有聚四氟乙烯材料器皿经洗涤剂和超纯水（5.7）清洗后置于王水（5.18）中亚沸浸煮（80 ℃±5 ℃）48 h，用超纯水冲洗；然后将其置于高纯硝酸（5.13）中亚沸浸煮（80 ℃±5 ℃）12 h；取出器皿并用超纯水（5.7）洗四次，烘干备用。

塑料材料的器皿（如离心管和样品管）用硝酸（5.15）浸泡 24 h 后用超纯水（5.7）洗四次，烘干备用。

注：塑料材料的器皿均为一次性使用，用后弃去。

7.3 样品分解

7.3.1 岩石

用天平（6.2）称取适量（50 mg～100 mg）经过加工的粉末样品（7.1.1）置于管形瓶（5.22）中，依次加入 1 mL 硝酸（5.9）和 2 mL 氢氟酸（5.10），拧紧瓶盖，置于电热板上加热（130 ℃±5 ℃）72 h；开盖蒸干（120 ℃±5 ℃）后重复加硝酸（5.9）和蒸干操作两次，每次加入硝酸的量为 1 mL；用 2 mL 氢溴酸（5.14）溶解试样，随后将其转入离心管（5.25）中，离心后取上层清液备用。

7.3.2 矿物

用天平（6.2）称取适量经过加工的粉末样品（7.1.2）置于管形瓶（5.22）中。对于含硅质的矿物，其后续溶样操作过程同岩石样品的分解过程（见 7.3.1）；对于其他矿物，则根据矿物种类选择性加入 4 mL 溶样试剂（见附录 D），拧紧瓶盖，加热（130 ℃±5 ℃）24 h 后，开盖蒸干（120 ℃±5 ℃），然后用 2 mL 氢溴酸（4.14）溶解，离心后取上层清液备用。

7.4 分离和纯化

7.4.1 阴离子交换树脂的准备

将阴离子交换树脂（5.20）用无水乙醇（5.6）浸泡 24 h，之后用超纯水（5.7）清洗；然后用盐酸（5.12）浸泡 24 h，再用超纯水（5.7）清洗，最后制成树脂浆备用。

7.4.2 离子交换柱的准备

将准备好的树脂浆（7.4.1）装入预先清洗干净的离子交换柱（5.19）中，加入的树脂体积 0.5 mL；然后用盐酸（5.12）和超纯水（5.7）交替淋洗 3 次，每次盐酸和超纯水各 8 mL；最后用 6 mL 氢溴酸（5.14）平衡交换树脂，备用。

7.4.3 分离和纯化

用移液器（5.23）将制备好的试样（7.3）转入准备好的离子交换柱（7.4.2）中，待试样溶液流干后用 16 mL 氢溴酸（5.14）淋洗；之后用 6 mL 盐酸（5.12）解吸铅，并用管形瓶（5.22）收集铅解吸液；加热（120 ℃±5 ℃）蒸干试样； 随后用稀硝酸（5.15）将试样转入样品管（5.26）中，并用稀硝酸（5.15）稀释至样品管满刻度。

7.5 铊标准溶液的加入

用移液器（5.24）取 5 μL 铊标准溶液（5.17）加入到制备好的试样溶液中（7.4.3），使试样溶液中铊含量约为 0.02 μg/g。

7.6 质谱分析

7.6.1 仪器调试

质谱 ICP 点火后，通过调节气流和棱镜参数，使仪器处于良好测试状态（良好的峰形和最高的灵敏度），然后进行仪器的基线校正和放大器增益校正。待仪器稳定 1 h 后进行样品分析。

7.6.2 样品分析

7.6.2.1 仪器空白测定

每个样品分析前测量一次仪器空白。采用多接收器同时检测 ^{204,206,207,208}Pb、^{205,203}Tl 和 ^{202}Hg 离子流，采集 4 组数据，每组包含 10 次扫描数据（每次扫描积分时间为 4 s），4 组扫描数据计算出的各离子流强度平均值及其标准偏差得到仪器空白测量值。

7.6.2.2 铅同位素组成分析

采用多接收器同时检测 ^{204,206,207,208}Pb、^{205,203}Tl 和 ^{202}Hg 离子流，每个铅试样分析采集 10 组数据，每组数据包含 10 次扫描数据（每次扫描积分时间为 4 s）。

7.6.2.3 质谱进样系统清洗

每一个铅试样分析完后进行仪器进样系统清洗，清洗过程中，将雾化器进样管插入稀硝酸溶液（5.15）中，并监测 ^{204,206,207,208}Pb、^{205,203}Tl 和 ^{202}Hg 离子流，待各离子流强度下降到 2 mV 以下且稳定，清洗完成。

8 分析结果的计算和表述

8.1 仪器空白校正

试样铅同位素组成分析过程中，每次扫描得到的 ^{204,206,207,208}Pb、^{205,203}Tl 和 ^{202}Hg 离子流强度需要扣除仪器空白，计算公式如下：

$$I_M = I_M^m - I_M^b \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

I_M——表示经过空白校正的^{204,206,207,208}Pb、^{205,203}Tl和^{202}Hg离子流强度；

I_M^m，I_M^b ——分别表示未经过空白校正的离子流强度测量值和仪器空白测量值(7.6.2.1)。

8.2 ^{204}Hg 干扰校正

经过空白校正后每次扫描得到的^{204}Pb离子流强度使用下面的公式扣除^{204}Hg离子流强度。

$$I_{204Pb} = I_{204Pb+204Hg} - \frac{I_{202Hg}\times\left(^{204}Hg/^{202}Hg\right)}{\left(M_{204Hg}/M_{202Hg}\right)^f} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$f = \frac{ln\left(\left(^{205}Tl/^{203}Tl\right)_T/\left(^{205}Tl/^{203}Tl\right)_m\right)}{ln\left(M_{205Tl}/M_{203Tl}\right)} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

I_{204Pb}——经过^{204}Hg干扰校正后的^{204}Pb离子流强度；

I_{202Hg}——^{202}Hg离子流强度；

$I_{204Pb+204Hg}$——^{204}Pb和^{204}Hg的离子流强度之和；

$\left(^{204}Hg/^{202}Hg\right)$——自然界中^{204}Hg与^{202}Hg丰度比值，为0.2301；

M_{204Hg}、M_{202Hg}、M_{205Tl}、M_{203Tl}——^{204}Hg、^{202}Hg、^{205}Tl和^{203}Tl的原子量；

f——质谱分析过程中质量分馏系数；

$\left(^{205}Tl/^{203}Tl\right)_T$——铊同位素比值的理论值（测定方法见附录 B）；

$\left(^{205}Tl/^{203}Tl\right)_m$——^{205}Tl与^{203}Tl的离子流强度比值。

8.3 质量分馏校正

经过仪器空白和 ^{204}Hg 干扰校正，获得的 ^{204,206,207,208}Pb 和 ^{205,203}Tl 离子流强度可计算出铅同位素离子流强度比值和铊同位素离子流强度比值，采用如下公式对上述铅同位素离子流强度比值进行质量分馏校正获得试样铅同位素比值：

$$(^{206}Pb/^{204}Pb)_{sa} = \left(^{206}Pb/^{204}Pb\right)_m \times (M_{206Pb}/M_{204Pb})^f \quad \cdots\cdots (4)$$

$$(^{207}Pb/^{204}Pb)_{sa} = \left(^{207}Pb/^{204}Pb\right)_m \times (M_{207Pb}/M_{204Pb})^f \quad \cdots\cdots (5)$$

$$(^{208}Pb/^{204}Pb)_{sa} = \left(^{208}Pb/^{204}Pb\right)_m \times (M_{208Pb}/M_{204Pb})^f \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：

$(^{206}Pb/^{204}Pb)_{sa}$、$(^{207}Pb/^{204}Pb)_{sa}$和$(^{208}Pb/^{204}Pb)_{sa}$——试样铅同位素比值；

$\left(^{206}Pb/^{204}Pb\right)_m$、$\left(^{207}Pb/^{204}Pb\right)_m$和$\left(^{208}Pb/^{204}Pb\right)_m$——试样质谱测试过程中^{206}Pb和^{204}Pb离子流强度比值、^{207}Pb和^{204}Pb离子流强度比值及^{208}Pb和^{204}Pb离子流强度比值；

M_{204Pb}、M_{206Pb}、M_{207Pb}和M_{208Pb}——^{204}Pb、^{206}Pb、^{207}Pb和^{208}Pb的原子量；

f——质谱分析过程中质量分馏系数，计算公式见（8.2）。

8.4 分析结果的表述

每次扫描数据分别计算一次试样铅同位素比值（$(^{206}Pb/^{204}Pb)_{sa}$、$(^{207}Pb/^{204}Pb)_{sa}$和$(^{208}Pb/^{204}Pb)_{sa}$），10 组数据的平均值即为测量得到样品铅同位素比值，结果取五位有效数字，误差按 2 倍标准误差$2\sigma = \sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2/[n(n-1)]}$给出（其中$\sigma$表示标准误差，$x_i$表示每组数据的平均值，$\bar{x}$表示 n 组数据的平均值，n 表示测量的组数）。

9 精密度

根据四家实验室对三个铅含量水平的分析结果，本方法的重复性和再现性（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重复性和再现性

水平	铅含量（10^{-6}）	项目	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
1	13.14	平均值	18.869	15.615	38.534
		重复性限 r	0.015	0.014	0.044
		再现性限 R	0.019	0.016	0.060
2	10.59	平均值	18.756	15.620	38.715
		重复性限 r	0.023	0.015	0.051
		再现性限 R	0.033	0.016	0.065
3	990	平均值	18.331	15.689	38.819
		重复性限 r	0.010	0.012	0.010
		再现性限 R	0.018	0.013	0.010

10　质量保证和控制

分析过程中应测定铅的全流程空白，并保证满足 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》的要求。

每批样品分析中，应同时进行重复样品分析和标准物质（见附录 C）分析。重复样品和标准物质分析结果相对误差允许限满足 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》的精密度和正确度要求。

附 录 A
（规范性）
铅和铊标准溶液的配制

A.1 铅标准溶液的配制

用天平（6.2）准确称取 NBS 981 固体标准物质 1 g（一个包装），放入 100 mL 的聚四氟乙烯试剂瓶（5.21）中，加入 100 g 硝酸（5.13）溶解制成母液，密封保存。

用移液器取 20 μL 配制好的母液于 1 000 mL 聚四氟乙烯试剂瓶（5.21）中，加入 1 000 g 稀硝酸（5.15）制成 0.2 μg/g 铅标准溶液，密封保存，待用。

A.2 铊标准溶液的配制

用天平（6.2）准确称取 NBS 997 固体标准物质 0.25 g（一个包装），放入 100 mL 的聚四氟乙烯试剂瓶（5.21）中，加入 100 g 硝酸（5.13）溶解制成母液，密封保存。

用移液器取 800 μL 配制好的母液于 100 mL 聚四氟乙烯试剂瓶（5.21）中，加入 100 g 稀硝酸（5.15）制成 20 μg/g 铊标准溶液，密封保存，待用。

附 录 B
（规范性）
铊同位素比值的理论值测定

铅同位素组成MC-ICP-MS分析过程中的质量分馏采用Tl内标法校正，该方法假定铊和铅在质谱分析过程中分馏行为一致，因此，在含铊的铅标准溶液（例如NBS 981与铊的混合溶液）分析过程中可以用铅同位素比值和离子流强度比值计算出的分馏系数校正铊的质量分馏，得到一个铊同位素$^{205}Tl/^{203}Tl$比值。由于实际的质谱分析过程中铊和铅分馏行为存在差异，上述铊同位素比值并不是实际的同位素比值，我们称它为铊同位素$^{205}Tl/^{203}Tl$比值的理论值，该值可被用于铅同位素组成MC-ICP-MS分析过程中铅同位素的质量分馏校正。

B.1 标准溶液配制

用移液器（5.24）将5 μL的铊标准溶液（5.17）加入盛有5 mL铅标准溶液（5.16）的样品管（5.26）中，混合均匀。进行铅同位素组成分析(7.6.2)，和仪器空白扣除(8.1)，并计算$^{205}Tl/^{203}Tl$和$^{208}Pb/^{206}Pb$离子流强度比值。

B.2 单次扫描铊同位素比值的理论值 ${}^{i}\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_T$计算

$$ {}^{i}\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_T = {}^{i}\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_m \times \left(\frac{M_{205Tl}}{M_{203Tl}}\right)^{f_{Pb}} \quad \cdots\cdots(7) $$

$$ f_{Pb} = \frac{ln\left(\left({}^{208}Pb/{}^{206}Pb\right)_{st}/\left({}^{208}Pb/{}^{206}Pb\right)_m\right)}{ln\left(M_{208Pb}/M_{206Pb}\right)} \quad \cdots\cdots(8) $$

式中：

${}^{i}\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_T$——单次扫描测定的铊同位素比值的理论值；

${}^{i}\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_m$——$^{205}Tl$ 与 ^{203}Tl 的离子流强度比值；

$\left({}^{208}Pb/{}^{206}Pb\right)_{st}$——NBS 981的$^{208}Pb$与$^{206}Pb$的同位素比值（见附录 C）；

$\left({}^{208}Pb/{}^{206}Pb\right)_m$——$^{208}Pb$与$^{206}Pb$的离子流强度比值；

M_{206Pb}、 M_{208Pb} 、M_{205Tl}、M_{203Tl}——^{206}Pb、 ^{208}Pb、^{205}Tl、^{203}Tl的原子量；

f_{Pb}——质谱分析过程中的质量分馏系数。

B.3 铊同位素比值的理论值$\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_T$计算和表述

每次扫描数据计算一次铊同位素比值的理论值 ${}^{i}\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_T$，10组数据的平均值即为测量得到的铊同位素比值理论值$\left({}^{205}Tl/{}^{203}Tl\right)_T$，结果取五位有效数字，误差按2倍的标准误差$2\sigma = \sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2/[n(n-1)]}$给出（其中$\sigma$表示标准误差，$x_i$表示每组数据的平均值，$\bar{x}$表示$n$组数据的平均值，$n$表示测量的组数），用于8.2和8.3部分的计算。

附 录 C
（资料性）
标准物质

有关标准物质的证书值列于表 C.1，其中 NBS 981、NBS 982 和 NBS 983 用于监控铅同位素组成质谱分析过程，NBS 997 用于铊标准溶液的配制。

表C.1 铅和铊同位素标准物质

标准物质	$^{208}Pb/^{206}Pb \pm 2\sigma$	$^{207}Pb/^{206}Pb \pm 2\sigma$	$^{204}Pb/^{206}Pb \pm 2\sigma$	$^{205}Tl/^{203}Tl \pm 2\sigma$
NBS 981	2.1681±0.0008	0.91464±0.00033	0.059042±0.000037	
NBS 982	1.00016±0.00036	0.46707±0.00020	0.027219±0.000027	
NBS 983	0.013619±0.000024	0.071201±0.000040	0.000371±0.000020	
NBS 997				2.38714±0.00101

附 录 D
（资料性）
矿物溶样试剂

不同类型的矿物分解选择不同的溶样试剂，对于硅酸盐矿物，使用HF和HNO_3（2：1）的混合试剂，其他不含硅矿物的溶样试剂参见表D.1

表D.1 各类矿物所使用的溶样试剂

矿物类型	溶样试剂
硅酸盐类矿物（如绿柱石、长石）	HF + HNO_3
硫化物	HCl + HNO_3
碳酸盐	HCl 或 HNO_3
硫酸盐	HCl 或 HNO_3
氧化物	HCl 或 HNO_3