ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.17—202X

地质样品同位素分析方法 第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 17: Determination of osmium isotope composition in rocks—Negative 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 2
7 分析步骤 3
7.1 样品准备 3
7.2 器皿清洗 3
7.3 样品的分解 3
7.4 分离和纯化 3
7.5 锇同位素组成质谱分析 4
8 分析结果的计算和表述 4
8.1 铼同质异位素干扰校正和氧同位素校正 4
8.2 测定结果的表述 6
9 精密度 6
10 质量保证和控制 6
附　录　A　（资料性）　同质异位素干扰和氧同位素校正原理 7
附　录　B　（资料性）　分析质量监控 8
附　录　C　（资料性）　锇同位素检测的测试条件 9
附　录　D　（资料性）　Carius 管示意图 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17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：段瑞春、杨红梅、卢山松。

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 17 部分，采用负热电离质谱分析技术，实现岩石中锇同位素比值的测定。与电感耦合等离子质谱法相比，该方法具有稳定、准确度高的特点。

地质样品同位素分析方法
第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

本文件规定了负热电离质谱测定岩石样品锇同位素组成的方法。

本文件适用于超基性岩、基性岩、黑色页岩等岩石样品中锇同位素组成的负热电离质谱法测定。

本文件适用于锇含量高于0.05 ng/g岩石样品的锇同位素组成测定。

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

岩石样品用逆王水于密闭卡洛斯管（Carius）内加热消解后，样品中的锇（Os）被氧化为挥发性四氧化锇（OsO_4），经四氯化碳（CCl_4）萃取和氢溴酸（HBr）反萃取将Os还原成$OsBr_6^{2-}$，通过微蒸馏实现Os的纯化，使用热电离质谱仪在负离子状态下以OsO_3^-的形式进行检测，经干扰扣除、脱氧和质量分馏校正后获得样品的锇同位素组成。

5 试剂和材料

5.1 盐酸，ρ(HCl)=1.19 g/mL，优级纯。

5.2 硝酸，$\rho(HNO_3)$=1.40 g/mL，优级纯。

5.3 氢溴酸，ρ(HBr)=1.49 g/mL，优级纯。

5.4 四氯化碳，$\rho(CCl_4)$=1.595 g/mL，优级纯。**警示——易挥发，具强刺激性，小心操作！**

5.5 硫酸，$\rho(H_2SO_4)$=1.8305 g/mL，优级纯。**警示——稀释不当易引起烧伤，小心操作！**

5.6 三氧化铬，CrO_3，纯度≥99.9 %。

5.7 氢氧化钡，$Ba(OH)_2$，纯度≥98 %。

5.8 高纯盐酸，$c(HCl)$ >11 mol/L，由优级纯盐酸经两次亚沸蒸馏法纯化制备。

5.9 高纯硝酸，$c(HNO_3)$ >15 mol/L，由优级纯硝酸经两次亚沸蒸馏法纯化制备。

5.10 氢溴酸，$c(HBr)$ >8 mol/L，由优级纯试剂经两次亚沸蒸馏纯化制备。

5.11 去离子水，25℃时电阻率大于 10 MΩ.cm。

5.12 超纯水，25℃时电阻率大于 18.2 MΩ.cm。

5.13 液氮。

5.14 无水乙醇，分析纯。

5.15 盐酸溶液：$\varphi(HCl)$=50 %，将 500 mL 盐酸（5.1）缓慢倒入 500 mL 超纯水（5.12）中。

5.16 硝酸溶液：$\varphi(HNO_3)$=50 %，将 500 mL 硝酸（5.2）缓慢倒入 500 mL 超纯水（5.12）中。

5.17 硫酸溶液：$\varphi(H_2SO_4)$=33 %，将 33 mL 硫酸（5.5）缓慢倒入 60 mL 超纯水（5.12）中，稀释至 100 mL。**警示——本步骤操作不当易引起烧伤，小心操作！**

5.18 逆王水溶液，将 100 mL 盐酸（5.1）和 300 mL 硝酸（5.2）缓慢注入 400 mL 超纯水（5.12）中。

5.19 氧化剂：$c(Cr^{6+})$=0.09 g/mL，将 0.273 g 氧化铬（5.6）缓慢加入到硫酸溶液（5.17）中。

5.20 发射剂：$c(Ba^{2+})$=0.015 g/mL，将 0.138 g 氢氧化钡（5.7）缓慢加入到 4 mL 超纯水（5.12）中。

5.21 冷冻液，将液氮（5.13）缓慢倒入无水乙醇（5.14）并混合均匀，配制成约-90℃的粘稠状混合物。

5.22 高纯氧气，纯度为 99.999 %。

5.23 聚丙烯离心管，50 mL，尖底。

5.24 聚丙烯移液管，5 mL。

5.25 聚四氟乙烯管形瓶，15 mL。

5.26 聚四氟乙烯锥底瓶，7 mL。

5.27 金属铂带，0.04 mm×0.7 mm×18 mm，纯度≥99.9 %。

5.28 铝箔纸。

5.29 封口膜，超净实验室器皿封口用薄膜

5.30 Carius 管，高硼玻璃管，见附录 D。

5.31 玻璃长颈漏斗，石英玻璃管。

5.32 钢套，两头带有螺帽的不锈钢套。

5.33 DTM，Os 同位素工作标准。

6 仪器设备

6.1 热电离质谱仪，具负离子检测能力，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 0.01 mg。

6.3 水纯化系统，25℃制备纯化水电阻率 18.2 MΩ.cm 以上。

6.4 聚四氟乙烯亚沸蒸馏器，用于盐酸、硝酸的纯化。

6.5 移液器，100 μL~1000 μL。

6.6 移液器，10 μL~100 μL。

6.7 移液器，1 μL~10 μL。

6.8 灯丝点焊机，质谱仪配套设备。

6.9 点样机，质谱仪配套设备。

7 分析步骤

7.1 样品准备

选取未蚀变的岩石样品，用去离子水清洗样品表面，干燥，破碎到毫米级，取适量样品用玛瑙罐研磨至200目，封装备用。

7.2 器皿清洗

7.2.1 聚四氟乙烯和玻璃器皿

用去离子水（5.11）清洗器皿后，置于逆王水溶液（5.18）中浸煮（电热板设置150 ℃）48 h以上，超纯水（5.12）冲洗，然后置于硝酸溶液（5.16）中浸煮（电热板设置150 ℃）48 h以上，超纯水（5.12）冲洗干净，再置于超纯水（5.12）中浸煮（电热板设置120 ℃）24 h以上，风干备用。

7.2.2 聚丙烯器皿

用去离子水（5.11）清洗器皿后，置于盐酸溶液（5.15）中浸泡48 h以上，用超纯水（5.12）冲洗干净，再置于超纯水（5.12）中浸煮（电热板设置100 ℃）24 h以上，风干备用。

7.3 样品的分解

称取约2 g样品，通过玻璃长颈漏斗（5.31）加入到Carius管（5.30）底部，将Carius管（5.30）置于冷冻液（5.21）中，用移液器（6.5）加入3 mL高纯盐酸（5.8），待冷冻至固体状态后，加入6 mL高纯硝酸（5.9），冷冻至固态后，用氧气和液化气混合气体火焰密封Carius管（5.30）颈口，恢复室温后，摇动Carius管（5.30）不让样品附着在玻璃管壁上，将Carius管（5.30）置于钢套（5.32）中，放入恒温干燥箱加热48 h（240℃）以消解样品。

7.4 分离和纯化

将消解后的Carius管（5.30）置入冷冻液（5.21）中至管内下部溶液冷冻后，用玻璃刀划开Carius管（5.30）颈部，加入4 mL四氯化碳（5.4），用封口膜（5.29）密封Carius管（5.30），摇动玻璃管萃取3

min-5 min，在冰水混合物中静置12 h（将冰水混合物及样品置于冰箱冷藏室以保证冰水混合物可保持12 h），将Carius管中的混合物转入离心管（5.23）中，离心10 min。用移液管（5.24）小心将离心管底部的四氯化碳转入装有4 mL高纯氢溴酸（5.10）的管形瓶（5.25）中，摇动萃取1 min，静置24 h（或80 ℃加热3 h）。用移液管小心将管形瓶底部的四氯化碳吸出弃掉，然后将管形瓶放置在电热板上加热（120 ℃）至锇的氢溴酸吸收液（H_2OsBr_6）体积至~40 μL，用移液器（6.6）将其转移至锥底瓶（5.26）瓶盖中央并蒸干，备用。

在锥底瓶（5.26）瓶身锥尖处加入10 μL高纯氢溴酸（5.10），用40 μL氧化剂（5.19）覆盖瓶盖上的样品，将瓶身倒置，并迅速小心拧紧瓶盖。用铝箔纸（5.28）将锥底瓶包好，露出锥底瓶底部，置于电热板上加热3 h（85 ℃±1 ℃）后，待恢复室温，小心将包裹的铝箔纸（5.28）剥去，缓慢拧开瓶盖，迅速将瓶身正置，用无尘纸擦去盖子内的氧化剂后，再超纯水（5.12）清洗瓶盖并蒸干，将锥底瓶底部的溶液蒸至3 μL~5 μL，拧紧瓶盖，备用。

7.5 锇同位素组成质谱分析

7.5.1 铂灯丝预处理

用无水乙醇（5.14）清洗铂灯丝（5.27），用电焊机（6.8）将铂灯丝（5.27）点焊于单带支架上；然后将带有铂带灯丝的支架置于点样机（6.9）上，通电流至铂灯丝亮红，保持10 min后迅速降下电流。

7.5.2 装样

用移液器（6.7）将制好的试样，点滴在铂灯丝（5.27）中央，通1 A电流，待试样蒸干后，装入样品盘，扣上屏蔽罩，将样品盘装入质谱仪（6.1）并启动离子源真空系统。当离子源真空达到1×10^{-5} mbar后，依次缓慢升高灯丝电流至暗红，保持10 min后立即降下电流。待所有样品均处理后，关闭质谱仪（6.1），取出样品盘，依次取下样品，将1 μL发射剂（5.20）点在试样上，通1A电流，待发射剂蒸干后降下电流。装入样品盘，扣上屏蔽罩，将样品盘装入质谱仪（6.1）并启动离子源真空系统。

7.5.3 锇同位素组成分析

待离子源的真空优于3×10^{-7} mbar，打开隔离阀，通入少量的高纯氧气（5.22）至真空达到5×10^{-7} mbar左右，缓慢增加电流至灯丝为暗红色，监测$^{81}Br^-$离子流，并聚焦，继续缓慢增加电流至灯丝微红，监测质荷比（m/e）为240（$^{192}Os^{16}O_3^-$）的离子流，并实时聚焦，当离子流强度满足测试要求时（235质量数大于1000 cps），监测质量数为232（$^{184}Os^{16}O_3^-$）、233（$^{185}Re^{16}O_3^-$）、234（$^{186}Os^{16}O_3^-$）、235（$^{187}Os^{16}O_3^-$）、236（$^{188}Os^{16}O_3^-$）、237（$^{189}Os^{16}O_3^-$）、238（$^{190}Os^{16}O_3^-$）和240（$^{192}Os^{16}O_3^-$）的离子流强度。当$^{185}Re^{16}O_3^-/^{188}Os^{16}O_3^-$比值低于$10^{-4}$量级时，通过质谱仪的联机计算机开启自动测量程序，进行Os同位素组成分析。

每个样品采集至少8组数据，每组数据由10次扫描数据的平均值求得，由8组数据计算样品Os同位素比值的平均值及其标准偏差。

8 分析结果的计算和表述

8.1 铼同质异位素干扰校正和氧同位素校正

Os由^{184}Os、^{186}Os、^{187}Os、^{188}Os、^{189}Os、^{190}Os和^{192}Os 7个同位素组成，而Re由^{185}Re和^{187}Re两个同位素组成，因此$^{187}ReO_3^-$可对$^{187}OsO_3^-$产生同质异位素干扰，为消除影响，除优化化学分离流程外，需要监测$^{185}ReO_3^-$以实现对Re同质异位素的干扰校正。

在上述测试过程中，监测的是氧化态离子OsO_3^-，因与Os结合的氧有^{16}O、^{17}O和^{18}O三个同位素，当同一Os同位素分别与不同氧同位素结合时，将产生多个质量数的负离子（附录A），因此需进行脱氧校正以获得样品的Os同位素组成。

Re同质异位素干扰校正和氧同位素校正(脱氧)公式如下：

$$\left(\frac{^{i}Os}{^{188}Os}\right)_{m}^{c}=f_{i/188}\times\frac{i+48}{236} \quad (1)$$

式中：

i——Os 同位素的质量数；

$(i+48)/236$——Os 氧化态离子团比值；

$f_{i/188}$——Os 同位素比值的脱氧、干扰校正因子；

$(^{i}Os/^{188}Os)^{c}_{m}$——经干扰和脱氧校正后样品 Os 同位素比值。

根据同质异位素干扰原理，$f_{i/188}$分别为：

$$f_{184/188}=1/\left[1-3\times\frac{235}{236}\times R_{17}-3\times\frac{234}{236}\times R_{18}+3\times R_{187/185}\times\left(\frac{233}{236}-3\times\frac{232}{236}\times R_{17}\right)\times R_{17}\right] \quad (2)$$

$$f_{186/188}=f_{184/188}\times\left[1-3\times\left(\frac{232/236}{234/236}\right)\times R_{18}\right] \quad (3)$$

$$f_{187/188}=f_{184/188}\times\left[\begin{array}{c}1-3\times\left(\frac{234/236}{235/236}\right)\times R_{17}+9\times\left(\frac{232/236}{235/236}\right)\times R_{17}\times R_{18}-\\ \left(\left(\frac{233/236}{235/236}\right)-3\times\frac{232/236}{235/236}\times R_{17}\right)\times R_{187/185}\end{array}\right] \quad (4)$$

$$f_{189/188}=f_{184/188}\times\left[\begin{array}{c}1-3\times R_{17}-3\times\frac{235/236}{237/236}\times R_{18}+18\times\frac{234/236}{237/236}\times R_{17}\times R_{18}\\ +3\times\left(\frac{233/236}{237/236}-3\times\frac{232/236}{237/236}\times R_{17}\right)\times R_{187/185}\times R_{18}\end{array}\right] \quad (5)$$

$$f_{190/188}=f_{184/188}\times\left[\begin{array}{c}1-3\times\frac{237/236}{238/236}\times R_{17}-3\times R_{18}+18\times\frac{235/236}{238/236}\times R_{17}\times R_{18}+9\times\frac{234/236}{238/236}\\ \times R_{18}^{2}-18\times\left(\frac{233/236}{238/236}-3\times\frac{232/236}{238/236}\times R_{17}\right)\times R_{187/185}\times R_{17}\times R_{18}\end{array}\right] \quad (6)$$

$$f_{192/188}=f_{184/188}\times\left[1-3\times\left(\frac{238/236}{240/236}\right)\times R_{18}+9\times\frac{237/236}{240/236}\times R_{17}\times R_{18}+9\times R_{18}^{2}\right] \quad (7)$$

式中：

232/236——质量数 232 与质量数 236 的氧化物离子团的离子流强度比；

233/236——质量数 233 与质量数 236 的氧化物离子团的离子流强度比；

234/236——质量数 234 与质量数 236 的氧化物离子团的离子流强度比；

235/236——质量数 235 与质量数 236 的氧化物离子团的离子流强度比；

237/236——质量数 237 与质量数 236 的氧化物离子团的离子流强度比；

238/236——质量数 238 与质量数 236 的氧化物离子团的离子流强度比；

240/236——质量数 240 与质量数 236 的氧化物离子团的离子流强度比；

R_{17}——自然界$^{17}O/^{16}O$氧同位素比值，R_{17}=0.0003708；

R_{18}——自然界$^{18}O/^{16}O$氧同位素比值，R_{18}=0.002045；

$R_{187/185}$——自然界$^{187}Re/^{185}Re$铼同位素比值，$R_{187/185}$=1.6738。

8.2 测定结果的表述

测定结果包括样品的$^{187}Os/^{188}Os$比值及其精密度，其精密度以2倍绝对标准偏差（2σ）给出。样品Os含量不低于2 ng/g时，$^{187}Os/^{188}Os$比值保留四位有效数字；样品Os含量低于2 ng/g时，$^{187}Os/^{188}Os$比值保留三位有效数字。

9 精密度

按照GB/T 6379.2规定的方法，选择4个不同锇含量水平及锇同位素比值的样品，在4家实验室进行了方法精密度试验，本方法精密度见表1。

表1 本方法对 $^{187}Os/^{188}Os$ 比值测定的精密度

项目	水平1	水平2	水平3	水平4
锇含量（10^{-9}）	0.1	2.5	30	140
$^{187}Os/^{188}Os$	0.787	0.1214	0.14254	0.16668
重复性标准差（S_r）	0.013	0.0002	0.00009	0.00015
重复性限（r）	0.036	0.0006	0.0002	0.0004
再现性标准差（S_R）	0.017	0.0004	0.00009	0.00017
再现性限（R）	0.049	0.0012	0.0003	0.0005

10 质量保证和控制

10.1 实验室及净化工作柜内的净化度应定期检测，净化系统的初、中、高效滤网应定期清洗或换新，保证具备规定净化级别的工作环境。试剂应纯化后使用，超纯试剂中铼和锇的空白应不高于 10^{-12} g/mL。

10.2 进行岩石样品 Os 同位素 N-TIMS 测定工作时，每一批样品都应使用同位素稀释法平行测定流程空白，锇元素的流程空白应不高于 2×10^{-11} g。

10.3 在测试样品前应检查质谱仪的工作条件、稳定性能，应用相应的标准物质（见附录 B）进行检查测定，符合仪器测量精度要求方可进行测试。

10.4 本标准中分析质量的监控参照 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》执行。

附 录 A
（资料性）
同质异位素干扰和氧同位素校正原理

A.1 相同质量数负离子团的构成

相同质量负离子团的主要构成如下：

232=$^{184}Os^{16}O_3$

233=$^{185}Re^{16}O_3$+3×$^{184}Os^{16}O_2{}^{17}O$

234=$^{186}Os^{16}O_3$+3×$^{185}Re^{16}O_2{}^{17}O$+3×$^{184}Os^{16}O_2{}^{18}O$

235=$^{187}Os^{16}O_3$+3×$^{186}Os^{16}O_2{}^{17}O$+($^{187}Re/^{185}Re$) × $^{185}Re^{16}O_3$

236=$^{188}Os^{16}O_3$+3×$^{187}Os^{16}O_2{}^{17}O$+3×$^{186}Os^{16}O_2{}^{18}O$

237=$^{189}Os^{16}O_3$+3×$^{188}Os^{16}O_2{}^{17}O$+3×$^{187}Os^{16}O_2{}^{18}O$

238=$^{190}Os^{16}O_3$+3×$^{189}Os^{16}O_2{}^{17}O$+3×$^{188}Os^{16}O_2{}^{18}O$

240=$^{192}Os^{16}O_3$+3×$^{190}Os^{16}O_2{}^{18}O$

相同质量数主峰及干扰峰的组成情况见表A.1。

表A.1 不同质量数处 OsO_3^-的同位素分子组成

质量数	主峰同位素组成式	干扰峰同位素组成式
232	$^{184}Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	
233*	$^{185}Re^{16}O^{16}O^{16}O^-$	$^{184}Os^{16}O^{16}O^{17}O^-$
234	$^{186}Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	$^{184}Os^{16}O^{16}O^{18}O^-$ ($^{184}Os^{16}O^{17}O^{17}O^-$可忽略不计)
235	$^{187}Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	$^{186}Os^{16}O^{16}O^{17}O^-$($^{184}Os^{16}O^{17}O^{18}O^-$、$^{184}Os^{17}O^{17}O^{17}O^-$)可忽略)
235*	$^{187}Re^{16}O^{16}O^{16}O^-$	
236	$^{188}Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	$^{186}Os^{16}O^{16}O^{18}O^-$、$^{187}Os^{16}O^{16}O^{17}O^-$(其它可忽略)
237	$^{189}Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	$^{187}Os^{16}O^{16}O^{18}O^-$、$^{188}Os^{16}O^{16}O^{17}O^-$(其它可忽略)
238	$^{190}Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	$^{188}Os^{16}O^{16}O^{18}O^-$、$^{189}Os^{16}O^{16}O^{17}O^-$(其它可忽略)
240	$^{192}Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	$^{190}Os^{16}O^{16}O^{18}O^-$(其它可忽略)

根据概率模型计算的各负离子团的概率情况见表A.2。

表A.2 根据等概率模型计算的 OsO_3^-各种同位素分子的出现概率

质量数 M	分子式(OsO_3^-)	概率 P(M)
m+48	$Os^{16}O^{16}O^{16}O^-$	0.992902
m+49	$Os^{16}O^{16}O^{17}O^-$	0.001112
m+50	$Os^{16}O^{16}O^{18}O^-$	0.005985
	$Os^{16}O^{17}O^{17}O^-$	4.151×10^{-7}
m+51	$Os^{16}O^{17}O^{18}O^-$	4.468×10^{-6}
	$Os^{17}O^{17}O^{17}O^-$	5.165×10^{-11}
m+52	$Os^{16}O^{18}O^{18}O^-$	1.203×10^{-5}
	$Os^{17}O^{17}O^{18}O^-$	8.340×10^{-10}
m+53	$Os^{17}O^{18}O^{18}O^-$	4.489×10^{-9}
m+54	$Os^{18}O^{18}O^{18}O^-$	8.054×10^{-9}

附 录 B
（资料性）
分析质量监控

B.1 质量监控

分析质量监测按中华人民共和国地质矿产行业标准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》执行。

有关标准物质的证书值列于表B.1，均用于监控锇同位素组成测定。

表B.1 常用锇同位素组成工作标准

工作标准	类型	$^{187}Os/^{188}Os$ 比值	使用方式
DTM	标准溶液	0.1739±0.0002	直接点带，滴加发射剂，上质谱测量

B.2 流程空白

采用同位素稀释法测定流程空白应低于2×10^{-11} g。

注：稀释法测定流程空白方法请参考DZ/T 0184.7-202X部分

附 录 C
（资料性）
锇同位素检测的测试条件

C.1 锇同位素检测的测试条件

在进行锇同位素组成测定时，仪器的状态如下：

（1）真空度要求：离子源真空度应优于8×10^{-7} mbar，分析室真空度应优于1×10^{-8} mbar；

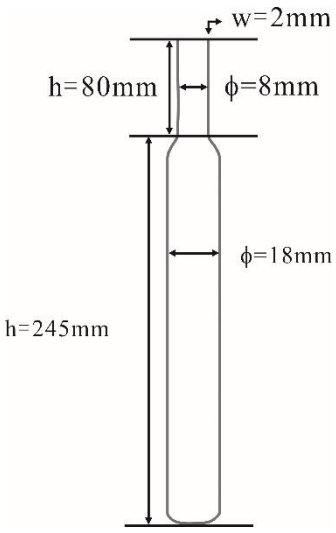
（2）离子流强度：法拉第杯最小强度应大于20 mv，电子倍增器最小强度应大于1000 cps；

（3）采集数据量：法拉第杯采集数据量不少于80组，电子倍增器采集数据量不少于40组；

（4）干扰校正：当$^{185}ReO_3^-/^{188}OsO_3^-$大于$10^{-4}$，即存在明显的Re干扰时，监控$^{185}ReO_3^-$的信号，并根据$^{187}Re/^{185}Re=1.6738$计算$^{187}ReO_3^-$的信号强度，对Os进行Re的干扰校正

附 录 D
（资料性）
Carius 管示意图

图D.1 Carius 管示意图



[a] 订制的 Carius 管主体部分长 24.5 cm，内径 1.8 cm，外径 2.4 cm，细颈部分长 8 cm，外径 1.2 cm，内径 0.8 cm。