ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.1—202X
代替 DZ/T 0184.1-1997

地质样品同位素分析方法 第1部分：总则和一般规定

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 1: General rules and regulations

（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 缩略语 4
5 总则 4
5.1 物质的量表示 4
5.2 计算参数的选用 4
5.3 等时线年龄的计算 5
5.4 分析结果的表述 5
6 一般规定 6
6.1 样品前处理 6
6.2 仪器设备 7
6.3 试剂 7
6.4 稀释剂的标定 7
6.5 超净化实验室 8
6.6 质量保证和控制 8
6.7 注意事项 8
附　录　A　（规范性）　同位素稀释法计算公式 9
附　录　B　（规范性）　流程空白允许限 10
参　考　文　献 11

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1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 0184.1—1997《同位素地质样品分析方法 总则及一般规定》，与DZ/T 0184.1—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”和“引言”（见前言、引言）；
b) 将“主题内容与适用范围”改为“范围”，更改了其适用范围（见第1章，1997年版的第1章）；
c) 将“引用标准”改为“规范性引用文件”，增加了9个规范性引用文件（见第2章，1997年版的第2章）；
d) 将“定义”改为“术语和定义”，增加了10个术语和定义（见第3章、3.1、3.2、3.6、3.7、3.10、3.11、3.12、3.13、3.14、3.15，1997年版的第3章）；
e) 更改了“同位素稀释法”的定义，修正了同位素稀释法计算公式（见3.4、附录A，1997年版的3.2）
f) 增加了“缩略语”（见第4章）；
g) 删除了属于适用范围的标准使用规定（见1997年版的4.1）；
h) 对“总则”内容进行了分类整合，设置了条标题“物质的量表示”（见5.1）、“计算参数的选用”（见5.2）、“分析结果的表述”（见5.4）和下一层次条标题（见5.1.1、5.1.2、5.2.1、5.2.2、5.4.1、5.4.2，1997年版的第4章）；
i) 更改了“物质的量”（见5.1.1，1997年版的4.2、4.4）、“称重”（见5.1.2，1997年版的5.8）、“原子量”（见5.2.1，1997年版的4.5）和“衰变常数”（见5.2.2，1997年版的4.6）的规定；
j) 增加了“等时线年龄的计算”的规定（见5.3）；
k) 更改了“数字修约”的规定（见5.4.1，1997年版的4.3）；
l) 更改了“精密度”、“正确度”和“方法不确定度”的规定，修正了表述公式（见5.4.2.2、5.4.2.3、5.4.2.4，1997年版的4.8、4.8.1、4.8.2、4.9）；
m) 对“一般规定”内容进行了分类整合，设置了条标题“样品前处理”（见6.1）、“仪器设备”（见6.2）、“试剂”（见6.3）、“稀释剂的标定”（见6.4）、“超净化实验室”（见6.5）、“质量保证和控制”（见6.6）和下一层次条标题（见6.1.1、6.2.1、6.2.2、6.2.3、6.3.1、6.3.2、6.4.1、6.4.2、6.6.1、6.6.2、6.6.3，1997年版的第5章、4.8.3）；
n) 增加了单矿物、水样和其他样品的前处理要求（见6.1.2、6.1.3、6.1.4）；
o) 更改了“分析仪器”（见6.2.1，1997年版的5.10）、“真空度”（见6.2.2，1997年版的5.2）、“天平感量”（见6.2.3，1997年版的5.9）、质量监控“遵循标准”（见6.6.1，1997年版的5.11）的规定；
p) 更改了“流程空白”的规定，增加了流程空白允许限（见6.6.2、附录B，1997年版的5.5）；
q) 更改了“重复样的重复性”的规定，修正了表述公式（见6.6.3，1997年版的4.8.3）；
r) 增加了“注意事项”（见6.7）。

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：杨红梅、段瑞春、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 0184.1—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1部分，对36个同位素分析方法涉及到的15个术语、8个缩略语进行了定义，对影响计算结果的各参数选用与规范表述等进行了统一规定，对影响检测数据质量的样品前处理、仪器设备、试剂、稀释剂、超净化实验室等要素进行了归类和技术指标规定，同时以规范性附录形式给出了同位素稀释法计算公式和流程空白允许限。

地质样品同位素分析方法
第1部分：总则和一般规定

1 范围

本文件规定了地质样品同位素分析方法总则和一般规定。

本文件适用于地质样品同位素地质年龄和同位素组成测定标准方法的制定和应用。同时适用于环境样品和生态样品同位素组成测定标准方法的应用。

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。

GB 3100 国际单位制及其应用

GB 3101 有关量、单位和符号的一般原则

GB 3102.8 物理化学和分子物理学的量和单位

GB/T 3358 统计学词汇及符号

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分：总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

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

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

JJF 1059 测量不确定度评定与表示

RB/T 214 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求

3 术语和定义

GB/T 3358、GB/T 6379、GB/T 20000.1界定的以及下列术语和定义适用于DZ/T 0184的各部分。

3.1

地质样品 geological sample

在地球系统科学研究过程中，用于开展分析测试的岩石、矿物、矿石、沉积物、水、土壤、大气、石油、陨石等地球各圈层和星系中自然形成的检测对象。

3.2

同位素稀释剂 isotopic spike

通过人工方法制备或从自然界中提取出的高度富集某种同位素的元素制剂，用于该元素含量的高精度质谱法定量测定。

3.3

同位素年龄 isotope age, radioactive age, absolute age

根据岩石或矿物中有关同位素衰变系列（如铷-锶(^{87}Rb-^{87}Sr)、钾-氩(^{40}K-^{39}Ar)、钐-钕(^{147}Sm-^{144}Nd)、铀-铅(^{238}U-^{206}Pb)、铼-锇(^{187}Re-^{187}Os)等）的母体和子体同位素含量测定结果，按放射性衰变定律导出的方程计算衰变过程所经历的时间t，亦称放射性年龄或绝对年龄，通常以百万年(Ma)或十亿年(Ga)为单位，对于年轻的地质年龄则以千年(Ka)或年(a)为单位。

3.4

同位素稀释法 isotope dilution method

向待测样品中定量加入与被测元素相同的同位素稀释剂，测定样品和稀释剂的混合试样同位素组成，根据稀释法公式（见附录A）计算被测元素含量的一种高精度测试方法。

3.5

同位素比值 isotope ratio

样品中元素的各同位素丰度或摩尔含量之比，包括同种元素同位素比值和衰变体系母-子体两种元素的不同同位素比值。对于同位素A和B，其比值通常以$R_{A/B}$表示，为方便使用，也可用A/B表示。

3.6

衰变常数 decay constant

某种放射性核素的一个原子核在单位时间内发生衰变的几率，是表征放射性衰变统计规律的特征量之一，通常用λ表示，其与半衰期（$T_{1/2}$）的关系为$T_{1/2}$= (ln 2)/λ。

3.7

原子量 atomic mass

根据元素中各同位素所占百分比计算获得的原子相对质量，亦称为相对原子量。

3.8

放射性比(活)度 specific activity

样品的放射性活度与该样品的总质量之比。在放射性年龄测定中，通常对以克为单位的样品进行测定，即每克物质的放射性活度。

3.9

δ值 δ value

某元素（氢(H)、碳(C)、氮(N)、氧(O)、硫(S)、硅(Si)等）稳定同位素组成的一种表示方法。其意义为该元素的某两个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。以氧同位素为例，其表述为：

$$\delta^{18}O_{SA-ST}(‰) = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{SA}}{(^{18}O/^{16}O)_{ST}} - 1\right] \times 10^3 \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

SA——被测样品；

ST——标准样品；

$^{18}O/^{16}O$ ——同位素^{18}O与^{16}O的丰度或摩尔含量之比。

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有证标准物质，如V-PDB、V-SMOW和V-CDT。

注：由于稳定同位素标准物质PDB、SMOW、CDT已用完，IAEA（国际原子能机构）组织重新认定了一批稳定同位素标准物质，其定义值与之前所对应的标准物质的定义值类似，分别为V-PDB、V-SMOW和V-CDT。

3.10

流程空白 procedure blank

在测试条件和步骤与测试样品完全相同的情况下，无待测样品存在时整个实验过程的元素含量测试值，亦称过程空白。

3.11

双误差回归分析 double error regression analysis

在进行同位素等时线(如铷-锶(Rb-Sr)、钐-钕(Sm-Nd)、铼-锇(Re-Os)等)和铀-铅(U-Pb)不一致线的约克方程回归时，同时考虑纵坐标Y值和横坐标X值的误差。

3.12

平均标准权重偏差 mean squares weighted deviation

每一数据点离拟合线的偏差的平方（即残方差）除以自由度（数据点数减2），指示数据点偏离拟合线的程度。通常以MSWD表示。

3.13

质荷比 mass-to-charge ratio

带电粒子的质量(m)与所带电荷(e)之比值。以m/e表示。在质谱分析中，不同m/e值的粒子在一定的加速电压和一定磁场强度下，所形成的一个弧形轨迹的半径与m/e成正比，从而实现不同质荷比粒子的分离。

注：DZ/T 0184中所涉及的带电粒子的电荷均为1，即其质量数与其质荷比数值相同，根据同位素分析的传统习惯，在质谱分析表述中，常用“监测某某质量数”等同替代“监测某某质荷比”。

3.14

质谱分析精度 mass spectrometry precision

表征质谱性能的一项技术参数，即单次测试中采集的多组数据间的一致程度。

注1：常用一个测试周期采集的多组数据的标准偏差表示，标准偏差越小则质谱分析精度越高。

注2：一般发表的文章中关于数据精度的表述多指质谱分析精度。

3.15

卡洛斯管 Carius tube

一种耐高温高压的厚壁硼硅酸盐玻璃管，其SiO_2>78%，B_2O_3>10%，K、Na含量低，B含量高，结构较稳定，膨胀系数较小，在国际上通称为派来克斯(Pyrex)玻璃。

4 缩略语

ICP-MS：电感耦合等离子体质谱仪 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

MC-ICP-MS：多接收电感耦合等离子体质谱仪 Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LA-ICP-MS：激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

TIMS：热电离质谱仪 Thermal Ionization Mass Spectrometry

N-TIMS：负离子热电离质谱仪 Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry

PFA：可溶性聚四氟乙烯 Polyfluoroalkoxy

PTFE：聚四氟乙烯 Polytetrafluoroethylene

FEP：聚全氟乙丙烯 Perfluoro(ethylene-propylene)

5 总则

5.1 物质的量表示

5.1.1 物质的量

物质的量、单位和符号按GB 3100，GB 3101和GB 3102.8的要求执行。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，通常以百分数(%)、10^{-6}或微克每克(μg/g)、10^{-9}或纳克每克(ng/g)表示，而氩(Ar)同位素则以摩尔每克(mol/g)或微摩尔每克(μmol/g)表示。稀释法定量测定所用稀释剂溶液的有关同位素浓度以微摩尔每克(μmol/g)或纳摩尔每克(nmol/g)表示。

注：这种表示方法虽与GB3102.8的规定不完全一致，但鉴于国际上迄今仍通用，且便于同位素稀释法计算公式的使用，仍沿用这一用法。

5.1.2 称重

样品、试剂和器皿的称重，均以质量m表示。

5.2 计算参数的选用

5.2.1 原子量

采用国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）于2016年发布的国际原子量表。

5.2.2 衰变常数

放射性同位素^{238}U、^{235}U、^{232}Th、^{87}Rb、^{40}K的衰变常数采用国际地质年代学分会1977年的推荐值；放射性同位素^{147}Sm的衰变常数采用Lugmair 1978年的推荐值；放射性同位素^{187}Re的衰变常数采用Smoliar 1996年的推荐值。

5.3 等时线年龄的计算

同位素等时线年龄统一采用双误差处理程序（如Isoplot）进行处理获得，给出年龄结果时应写明MSWD值和年龄不确定度的置信度。不同同位素体系等时线横、纵坐标的具体误差见各部分检测标准。

5.4 分析结果的表述

5.4.1 数字修约

各检测方法的分析结果保留的有效数字，见DZ/T 0184的各部分及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》中的规定。最后一位有效数字的修约按GB 8170执行。

5.4.2 方法的精密度和正确度

5.4.2.1 重复性和再现性

重复性指在重复性条件下的精密度，可用重复性限（r）表示。即由同一操作人员，在同一实验室内，使用同一测量设施，并在短时期内对同一被测对象相互独立进行的测定结果，在95%概率水平下两个独立测定结果的最大绝对差。亦即两个单次测定结果出现超过重复性限的情况，平均20次中不多于1次。

再现性指在再现性条件下的精密度，可用再现性限（R）表示。即由不同操作人员，在不同实验室，使用不同测量设施，对同一被测对象相互独立进行的测定结果，在95%概率水平下两个独立测定结果的最大绝对差。亦即各做的单次测定结果出现超过再现性限的情况，平均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限或再现性限，则认为这两个结果是可疑的。

5.4.2.2 精密度

可用重复性标准差（S_r）、重复性限（r）、再现性标准差（S_R）和再现性限（R）表示。具体计算过程参考GB/T 6379.2《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》。

根据以往同位素分析惯例，亦可用相对重复性标准差（D_r）和相对再现性标准差（D_R）来表示方法的精密度：

$$D_r(\%) = \frac{S_r}{\bar{X}} \times 100\% \cdots\cdots (2)$$

式中：

D_r——相对重复性标准差；

S_r——重复性标准差；

$\bar{X}$——被测样品；

沿用百分数的习惯表示方法。

$$D_R(\%) = \frac{S_R}{\bar{X}} \times 100\% \cdots\cdots (3)$$

式中：

D_R——相对再现性标准差；

S_R——再现性标准差；

$\bar{X}$——被测样品；

沿用百分数的习惯表示方法。

对没有精密度试验的方法，在对分析方法的精密度进行总的评价时，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，以百分数表示的相对误差表示；对稳定同位素组成(δ值)的测定结果，以千分数表示的绝对偏差给出。

5.4.2.3 正确度

用标准物质测定结果（X）与标准(证书)值（X_0）的相对误差(RE)表示，即：

$$RE(\%) = \frac{|X - X_0|}{X_0} \times 100\% \quad \cdots\cdots(4)$$

式中：

X_0——标准（证书）值；

RE——测试结果与标准（证书）值的相对误差；

沿用百分数的习惯表示方法。

5.4.2.4 方法不确定度

当有需要时，根据技术规范JJF 1059《测量不确定度评定与表示》开展分析方法的不确定度评定。分析方法的不确定度可在标准方法的“精密度”条款中予以描述。

6 一般规定

6.1 样品前处理

6.1.1 岩石

除特殊注明外，岩石均应严格加工粉碎至74 μm (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。一件样品破碎完后，以同样的方法清洗干净，再加工下一件样品。

6.1.2 单矿物

石英、硫化物矿物、方解石等单矿物，应保证在无污染的情况下粉碎至178 μm ~ 420 μm (即80目~40目)，并在双目镜下挑纯过筛，单矿物纯度应大于99%。

6.1.3 水样

根据测试目的，采集具有足够代表性的水样，并尽快送至实验室。水样的采集和保存要求（如容器，是否酸化、加生物抑制剂、过滤、低温等），详见DZ/T 0184的各部分。方法中未尽事宜，可参考GB/T 5750.2《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》和HJ 493《水质 样品的保存和管理技术规定》。

6.1.4 其他样品

针对其他不同检测目的的样品前处理，详见DZ/T 0184的各部分。

6.2 仪器设备

6.2.1 分析仪器

同位素分析使用的质谱仪、能谱仪、光谱仪等仪器型号不限，需满足的技术参数见DZ/T 0184的各部分。仪器设备在投入使用前，应按照RB/T 214《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》，采用核查、检定或校准等方式确认其是否满足检测要求。

6.2.2 真空度

以Pa表示质谱仪等分析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、mbar的关系为1 mmHg=133.322 Pa，1 mbar=100 Pa。

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。

6.2.3 天平感量

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0.1 mg、0.01 mg或0.001 mg。在试样测定中，称量应精确至0.1 mg；在配制标准溶液和稀释剂时，称量应精确至0.01 mg；在用热电离质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄时，称量应精确至0.001 mg。

6.3 试剂

6.3.1 实验用水

Rb-Sr、U-Pb(TIMS法)、Sm-Nd、Re-Os等测定方法，实验用水均使用经水纯化系统纯化后的超纯水(电阻率≥18.2 MΩ•cm)，或用亚沸蒸馏器对纯化系统纯化的水进行进一步纯化。水中有关元素空白的质量分数应达到10^{-12}。

6.3.2 超纯试剂

检测用的超纯试剂，盐酸和硝酸由市售优级纯试剂经亚沸蒸馏器亚沸蒸馏纯化；氢氟酸由聚四氟乙烯亚沸蒸馏器蒸馏纯化；高氯酸用减压石英亚沸蒸馏器减压蒸馏纯化或直接购买超纯试剂；磷酸用阳离子树脂交换分离法纯化；超纯试剂中有关被测元素的空白应低于10^{-11} g/mL～10^{-12} g/mL。

6.4 稀释剂的标定

6.4.1 标准溶液

用于标定稀释剂浓度的标准溶液应由有证标准物质配制。稀释剂及所用有证标准物质的同位素组成，均需各取6份配制好的溶液，置于清洗干净的聚四氟乙烯管形瓶中，在电热板上蒸干后分别进行同位素质谱分析，由6份分析结果计算其平均值及其标准偏差。

6.4.2 稀释剂浓度

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，将二者混合均匀后蒸干，以相同的质谱分析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物质的量，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。

6.5 超净化实验室

Pb、Rb-Sr、Sm-Nd、U-Pb(TIMS法)、Re-Os等分析需在超净化实验室内完成样品制备。超净化实验室采用初效、中效、前级中效和高效四级过滤的送风系统，实验室内保持> 0.1 Pa的正压。实验室内置超净化工作柜，以进一步满足微量分析之空气净化要求。超净化工作柜内大于0.5 μm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0.5 μm的尘埃数应少于35粒/升(即1000级)。超净化实验室和工作柜内的尘埃数应定期检测，净化系统的过滤器应定期更换。

6.6 质量保证和控制

6.6.1 遵循标准

分析质量的监控按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，采用仪器标准物质、流程标准物质、流程空白、重复样进行质量监控。具体要求见DZ/T 0184的各部分。

6.6.2 流程空白

对于需在超净化实验室进行样品的分解、分离和纯化的同位素分析，如Pb、Rb-Sr、U-Pb(TIMS法)、Sm-Nd、Re-Os等，需平行进行流程空白测定。常用年龄和同位素组成测定方法中，有关元素测定的空白允许限见附录B。当空白达到试样中相应元素含量的1%以上时，计算测定结果应进行空白校正(铀-铅年龄测定中，可能需要对每件样品的Pb同位素组成测定数据进行空白校正)。

6.6.3 重复样的重复性

对重复样品的分析结果以相对标准偏差(*RSD*)表示其重复性（C_r），即：

$$C_r(\%) = RSD(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2/(n-1)}}{\bar{x}} \times 100\% \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

式中：

S——标准偏差；

$\bar{x}$——多次测量结果的平均值；

x_i ——第i次的测量结果；

n——测量次数，$n \geq 3$；

沿用百分数的习惯表示方法。

6.7 注意事项

DZ/T 0184涉及使用部分有毒、有害试剂和易燃易爆气体，部分操作步骤不当易引起爆炸、烧伤等伤害，在使用前请认真阅读各部分的警示内容，小心操作。实验过程产生的废气、废液和固废应按照有关规定进行处置。

各分析方法涉及的关键技术操作在各部分的《注意事项》中阐述，在使用标准前请仔细阅读该部分内容，并根据标准方法编制作业指导书，开展标准方法验证工作。

附 录 A
（规范性）
同位素稀释法计算公式

根据同位素稀释法原理计算样品中待测元素的含量，采用以下公式：

$$R_m = \frac{Ab_{sa}^{A} \times N_{sa} + Ab_{sp}^{A} \times N_{sp}}{Ab_{sa}^{B} \times N_{sa} + Ab_{sp}^{B} \times N_{sp}} \quad \text{(A.1)}$$

式中：

R_m——试料和稀释剂混合物的同位素比值；

Ab_{sa}^{A}——试样中被测元素的同位素A的丰度；

Ab_{sa}^{B}——试样中被测元素的同位素B的丰度；

Ab_{sp}^{A}——所用稀释剂的同位素A的丰度；

Ab_{sp}^{B}——所用稀释剂的同位素B的丰度；

N_{sa}——试料中被测元素的量，单位为微摩尔(μmol)；

N_{sp}——加入试料中的稀释剂的量，单位为微摩尔(μmol)。

$$\frac{N_{sa}}{N_{sp}} = \frac{R_{sp} - R_m}{R_m - R_{sa}} \times \frac{Ab_{sp}^{B}}{Ab_{sa}^{B}} \quad \text{(A.2)}$$

式中：

R_{sp}——所用稀释剂的同位素比值；

R_{sa}——试样中被测元素的同位素比值

$$C_{sa} = \frac{N_{sa} \times C_{sp} \times m_{sp}}{N_{sp} \times m_{sa}} \quad \text{(A.3)}$$

式中：

C_{sa}——试样中被测元素的含量，单位为微摩尔每克(μmol/g)；

C_{sp}——所用稀释剂的浓度，单位为微摩尔每克(μmol/g)；

m_{sa}——天平称取的试料质量，单位为克(g)；

m_{sp}——天平称取的稀释剂质量，单位为克(g)。

$$w_{sa} = \frac{R_{sp} - R_m}{R_m - R_{sa}} \times \frac{Ab_{sp}^{B}}{Ab_{sa}^{B}} \times \frac{C_{sp} \times m_{sp}}{m_{sa}} \times M_{sa} \quad \text{(A.4)}$$

式中：

M_{sa}——试样中被测元素的原子量

w_{sa}——试样中被测元素的质量分数，单位为微克每克(μg/g)

若稀释剂的浓度单位为纳摩尔每克(nmol/g)，则试样中被测元素的含量单位为纳摩尔每克(nmol/g)、质量分数为纳克每克(ng/g)。

附 录 B
（规范性）
流程空白允许限

开展不同类型地质样品同位素分析时，应开展流程空白监控，其空白允许限见表B.1。

表B.1 元素空白允许限

测定方法	样品类型	被测元素	空白允许限（流程空白，g）
Rb-Sr	中酸性岩、水样	Rb	5×10^{-9}
		Sr	5×10^{-9}
	超基性岩、单矿物	Rb	$n\times10^{-10}$
		Sr	$n\times10^{-10}$
U-Pb	单颗粒锆石	U	5×10^{-10}
		Pb	$n\times10^{-11}$
Sm-Nd	中酸性岩	Sm	1×10^{-9}
		Nd	1×10^{-9}
	超基性岩、单矿物	Sm	$n\times10^{-11}$
		Nd	$n\times10^{-11}$
Pb	岩石	Pb	3×10^{-9}
	铅矿石	Pb	8×10^{-9}
Re-Os	辉钼矿	Re	2×10^{-10}
		Os	1×10^{-10}
	超基性岩 其他硫化物	Re	5×10^{-11}
		Os	5×10^{-11}
注：n的取值范围为1~9。			

参 考 文 献

[1] Steiger and Jager. 1977. Subcommission on Geochronology: Convention on the use of uniform decay constants in geo- and cosmochronology. Earth and Planetary Science Letters, 36: 359-362.

[2] Lugmair G W and Marti K. 1978. Lunar initial $^{143}Nd/^{144}Nd$: differential evolution of the lunar crust and mantal. Earth and Planetary Science Letters, 39: 349-357.

[3] Smoliar, Michael I, Richard J Walker, and John W Morgan. 1996. Re-Os Ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB Iron Meteorites. Science, 271 (5252): 1099-1102.

[4] 白殿一, 刘慎斋, 王益谊, 等. 2020. 标准化文件的起草. 中国标准出版社, 1-411.