ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T0184.20—202X
代替 DZ/T0184.15-1997

地质样品同位素分析方法 第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 19: Determination of sulfur isotope composition in sulfate minerals—Sulfur dioxide-Dual-Inlet Isotope Ratio 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 矿样的化学处理 3
7.2 试剂材料的处理 3
7.3 样品分析步骤 3
7.4 质谱测量 4
8 分析结果的表述与计算 4
8.1 分析结果的表述 4
8.2 分析结果的计算 5
9 精密度和正确度 5
9.1 重复性和再现性 5
9.2 正确度 5
10 质量保证与控制 6
附　录　A　（资料性）　硫酸盐硫同位素分析制样装置图 7
附　录　B　（资料性）　分析质量监测 8
附　录　C　（资料性）　数据统计分析结果 9

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20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 0184.15-1997《同位素地质样品分析方法第15部分：硫酸盐中硫同位素组成的测定》，与DZ/T 0184.15-1997相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——修改了本部分的名称（见名称）；

——增加了警示内容（见警示）；

——增加了前言（见前言）；

——修改了范围，明确了本文件标准的适用范围（见1）；

——修改和规范了试剂和材料的描述（见5）；

——修改了仪器和设备内容（见6）；

——修改了分析步骤，明确了称样量，增加了干扰离子校正公式（见7）；

——修改了结果表述与计算（见8）；

——增加了双标准法计算公式（见8.2.2）；

——修改了精密度与正确度（见9）；

——增加了质量保证和控制（见10）；

——修改了附录B“常用硫同位素标准物质的硫同位素组成”（见附录B）；

——增加了附录C数据统计分析结果（见附录C）；

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：中国地质科学院矿产资源研究所。

本文件主要起草人：李延河、王成玉、白瑞梅。

本文件及所代替文件的历次版本发布情况为：

——1997年首次发布为DZ/T 0184.14-1997

——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），并新制订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20部分，采用气体同位素比值质谱仪二氧化硫方法，测定硫酸盐矿物中硫同位素组成。与传统方法相比，该方法稳定可靠，灵敏度高，方便快捷，具有可溯源性，可规范和保证各检验检测机构为地调、科研提供准确、可靠的硫酸盐硫同位素测试数据。

地质样品同位素分析方法
第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法

警示——使用本标准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

本文件标准规定了二氧化硫法测定硫酸盐中硫同位素组成的分析方法。

本文件适用于含硫量不少于1 mg的各种含硫酸盐的矿物、水样，以及含硫全岩和自然硫样品的硫同位素组成的二氧化硫法测定。

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。

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/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法。

GB 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定。

DZ/T0130.8 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

待测含硫试样经碳酸钠－氧化锌半熔法转化为硫酸钡（$BaSO_4$），再用五氧化二钒（V_2O_5）法于980 ℃将$BaSO_4$转化为二氧化硫（SO_2），纯化并收集SO_2，将SO_2导入气体同位素质谱仪，进行硫同位素组成分析。通过与监测标准物质的硫同位素组成比对，得到样品相对于国际标准的$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$值。

5 试剂和材料

5.1 去离子水（25 ℃时电阻率大于10 MΩ·cm）。

5.2 无水碳酸钠，分析纯。

5.3 碳酸钠溶液，$c(Na_2CO_3)$ = 0.4 mol/L，由5.1与5.2配制。

5.4 氧化锌，分析纯。

5.5 碳酸钠-氧化锌混合熔剂，由5.2与5.4按照重量比3:2的比例配置。

5.6 氯酸钾，分析纯。
5.7 盐酸（ρ= 1.19 g /mL），分析纯。
5.8 盐酸（1+1），由 1 体积 5.7 与 1 体积 5.1 配制，混合均匀。
5.9 氯化钡，分析纯。
5.10 氯化钡溶液，$c(BaCl_2)$ = 1 mol/L，由 5.9 和 5.1 配制。
5.11 无水乙醇，分析纯。
5.12 硝酸银溶液。
5.13 甲基橙指示剂。
5.14 滤纸：定性快速滤纸及定量慢速滤纸。
5.15 五氧化二钒，分析纯，固体粉末。
5.16 石英砂，分析纯。
5.17 铜丝，纯度 99.9%。
5.18 瓷舟：72 mm 或 77 mm。
5.19 玻璃真空活塞（二通、三通）。
5.20 4 号真空油脂（耐温 135 ℃）。
5.21 液氮。
5.22 保温杯。
5.23 石英玻璃管。
5.24 玻璃样品管。
5.25 硫同位素国家标准：GBW 04414，GBW 04415。

6 仪器设备

6.1 气体同位素质谱仪，测量精度优于 0.005%。
6.2 分析天平，感量 0.01 mg。
6.3 架盘天平。
6.4 电炉，2 kW。
6.5 恒温电热干燥箱。
6.6 干燥皿。
6.7 烧杯，400 mL，250 mL。
6.8 漏斗。
6.9 玻璃表面皿。
6.10 瓷皿。
6.11 漏斗架。
6.12 升降架。
6.13 瓷坩埚，18 mL，10 mL。
6.14 玻璃棒，ϕ5 mm，L160 mm；ϕ5 mm，L180 mm。
6.15 管式高温炉，自制。
6.16 机械真空泵，极限真空 10^{-1} Pa。
6.17 油扩散泵，极限真空 10^{-4} Pa。
6.18 热偶真空计。
6.19 电离真空计。
6.20 控温仪。

6.21　可控硅电压调节器（与6.20配套使用）。
6.22　马弗炉。
6.23　玛瑙研钵。
6.24　制样装置，见图A.1。

7　分析步骤

7.1　矿样的化学处理

7.1.1　水样的处理

首先向待测水样中滴加甲基橙指示剂（5.13），加用盐酸（5.8）调节水样的 *p*H 值至呈酸性，水溶液变成红色，在电炉（6.4）上加热沸腾几分钟。趁热加入10ml 0.5 mol/L 氯化钡溶液（5.10），保温0.5 h，放置4 h以上。然后用致密定量滤纸（5.14）过滤，用热去离子水（5.1）洗涤沉淀至无氯离子，用硝酸银溶液（5.12）检验。连同滤纸将沉淀移入10 mL瓷坩埚（6.13），在电炉（6.4）上烘干，碳化，在马弗炉（6.22）中800 ℃灼烧灰化。所得到的硫酸钡再用7.1.2条的方法处理。

7.1.2　碳酸钠-氧化锌半熔法处理样品

用玛瑙研钵（6.23）将试样研磨至＜0.1 mm，用分析天平（6.2）称取含硫元素10 mg左右的试样，置于预先盛有4 g碳酸钠-氧化锌混合溶剂（5.5）的18 mL瓷坩埚（6.13）中，若试样为重晶石（$BaSO_4$），需加少许氯酸钾（5.6），搅匀，再覆盖1 g~2 g混合熔剂（5.5），放入马弗炉（6.22）内，从室温逐渐升温至850 ℃并保持1 h（稍开炉门）。取出冷却，置于250 mL烧杯（6.7）中，用热水浸取（如有绿色锰酸盐，加数滴乙醇（5.11）还原），加热煮沸数分钟，捣碎熔块，用快速滤纸（5.14）过滤，滤液用400 mL烧杯（6.7）承接，用热的0.2 mol/L碳酸钠溶液（5.3）洗涤烧杯4~5次及沉淀7~8次。在溶液中加几滴甲基橙指示剂（5.13），用6 mol/L盐酸（5.8）中和并过量3 mL，用去离子水（5.1）稀释体积至300 mL。加热煮沸至赶尽二氧化碳，趁热加入0.5 mol/L氯化钡溶液（5.10）10 mL~15 mL，煮沸并保温0.5 h，放置4 h以上。沉淀用致密滤纸（5.14）过滤，用热去离子水洗涤至无氯离子反应为止（用硝酸银溶液检验）。将滤纸及沉淀移入10 mL瓷坩埚（5.13），置于电炉（6.4）上碳化，放入马弗炉（6.22）内，在800 ℃灼烧灰化1 h，取出冷却，用干净白纸包装放入干燥器（6.6）待用。

7.2　试剂材料的处理

7.2.1　瓷舟的处理

瓷舟（5.18）用自来水浸泡、冲洗，除去杂质。再用6 mol/L HCl煮沸10 min，以自来水洗净后用去离子水（5.1）冲洗三遍，电炉（6.4）上烘干，放入马弗炉（6.22）于1100 ℃灼烧0.5 h。冷却后装入干燥器（6.6）备用。

7.2.2　五氧化二钒的处理

五氧化二钒（5.15）使用前装于瓷皿（6.10）内，并置于马弗炉（6.22）中在500 ℃的温度下灼烧1 h，冷却后存放于干燥器（6.6）中备用。

7.3　样品分析步骤

7.3.1　称样

用分析天平（6.2）称取上述（7.1.2）方法提纯的$BaSO_4$试样约20 mg，按4倍于$BaSO_4$的重量分别称取五氧化二钒（5.15）和石英砂（5.16），然后将三者混合均匀。

7.3.2 装样

将称好混匀的样品倒入瓷舟（5.18），上面覆盖 0.4 g 左右铜丝（5.17）。瓷舟放入试样制备系统（见图 A.1）的石英管中，依次放入带有铁螺母的石英杆，戴上玻璃磨口帽。

7.3.3 抽真空

开启机械泵（6.16），关闭玻璃真空活塞 1，将活塞 2 转向扩散泵（6.17），待真空达到 1 Pa 后，打开扩散泵（6.17）电炉和冷却水，开反应炉，升温，20 min 后，扩散泵（6.17）进入工作状态。

冷阱套上液氮（5.21）杯，将活塞 2 转向反应炉系统，打开活塞 4、5 及样品管活塞抽低真空，当真空度达到 1 Pa 左右，将活塞 2 转向扩散泵（6.17），活塞 3 转向反应炉系统，抽高真空。

7.3.4 二氧化硫制备

当炉温达到 980 ℃的设定温度，真空达 2.0×10^{-2} Pa 后，关闭活塞 4、5，用磁铁把瓷舟（5.18）推入反应炉中央，样品管套液氮杯，捕集生成的 SO_2。

7.3.5 二氧化硫纯化

反应进行约 10~15 min，热偶真空计（6.18）指针不再上升，指示反应进行完毕。将套在样品管外的液氮面升高，打开活塞 4（或 5），将反应生成的 SO_2 被全部冷冻入样品管，用扩散泵（6.17）抽高真空，抽走剩余的氧气及其他杂质气体，纯化 SO_2，当真空度达到 2.0×10^{-2} Pa 后，关闭样品管活塞及活塞 4（或 5），取下样品管，在气体同位素质谱仪（6.1）上采用双路离线方式进行硫同位素组成分析。

7.3.6 标准样品分析

用同样试剂和分析程序对 GBW04414 或 GBW04415（5.25）工作标准和待测样品进行化学处理转化为 $BaSO_4$，然后制备 SO_2 进行硫同位素分析，制样时每五个未知样品跟随一对标准样品，以完全相同的步骤进行分析。

7.4 质谱测量

将制备好的纯净 SO_2 试样接入气体同位素质谱仪（6.1），采用双路进样方式进行硫同位素成分分析。用 3 个法拉第杯同时分别接收质量数为 64（$^{34}S^{16}O^{16}O$）、65（$^{33}S^{16}O^{16}O + {}^{32}S^{16}O^{17}O$）和 66（$^{34}S^{16}O^{16}O + {}^{33}S^{16}O^{17}O + {}^{32}S^{16}O^{18}O + {}^{32}S^{17}O^{17}O$）的离子。并由联机计算机给出待测试样相对于工作标准的δ值。由于待测样品与标准样品的氧同位素组成完成相同，^{17}O、^{18}O 对 $\delta^{34}S$ 的影响可以通过样品与标准对比而消除，则 $\delta^{34}S$ 与 $\delta^{66}SO_2$ 之间的关系为：$\delta^{34}S=1.09\delta^{66}SO_2$。

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测定结果的平均值和标准偏差。

8 分析结果的表述与计算

8.1 分析结果的表述

硫同位素分析结果以其对标准样品 V-CDT 中相应同位素比值的千分差表示，即：

$$\delta^{34}S_{V-CDT}(‰) = \left[\frac{(^{34}S/^{32}S)_{SA}}{(^{34}S/^{32}S)_{ST}} - 1\right] \times 10^3 \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

SA——待测样品；

ST——标准样品；

V-CDT——国际硫同位素标准物质。

8.2 分析结果的计算

样品相对于国际标准V-CDT的$\delta^{34}S$值按下式计算。

8.2.1 单标准法

$$\delta^{34}S_{SA-V-CDT}(‰) = \frac{\delta^{34}S_{SA-RE}+10^3}{\delta^{34}S_{ST-RE}+10^3} \times \left(\delta^{34}S_{ST-V-CDT}+10^3\right) - 10^3 \quad \cdots\cdots (2)$$

8.2.2 双标准法

$$\delta^{34}S_{V-CDT}(‰) = \delta^{34}S_{ST1-V-CDT} + \frac{\delta^{34}S_{SA-RE}-\delta^{34}S_{ST1-RE}}{\delta^{34}S_{ST2-RE}-\delta^{34}S_{ST1-RE}} \times \left(\delta^{34}S_{ST2-V-CDT}-\delta^{34}S_{ST1-V-CDT}\right) \quad \cdots (3)$$

式（2）、（3）中：

ST——代表工作标准；

ST_1 和 ST_2——代表 2 个不同的标准样品（如 GBW 04414 和 GBW 04415）；

SA——被测试样；

RE——质谱测量参考气；

V-CDT——国际标准样品。

双标准法可以校正质谱测量引起的误差，当样品与标准样品的$\delta^{34}S$ 值差别较大时，应采用双标准方法计算。

9 精密度和正确度

9.1 重复性和再现性

根据 GB 6379 的规定，选择 2 个不同同位素水平值的试样，实验室 4 个实验人员对每个水平试样进行了 4 次方法精密度试验，方法精密度结果见表 1。本方法对$\delta^{34}S$ 测定结果的精密度优于±0.1‰。

表1 本方法对硫酸盐硫同位素测定的精密度

测试样品	测试项目	水平值（‰）	重复性标准差 S_r	再现性标准差 S_R
GBW 04414	$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$	-0.07±0.13	0.07	0.08
GBW 04415	$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$	22.15 ±0.14	0.08	0.09

9.2 正确度

根据 GB/T 6379-2004 的规定，对 2 个硫酸盐硫同位素标准物质 GBW 04414、GBW 04415 进行了方法正确度试验，其正确度结果见表 2。

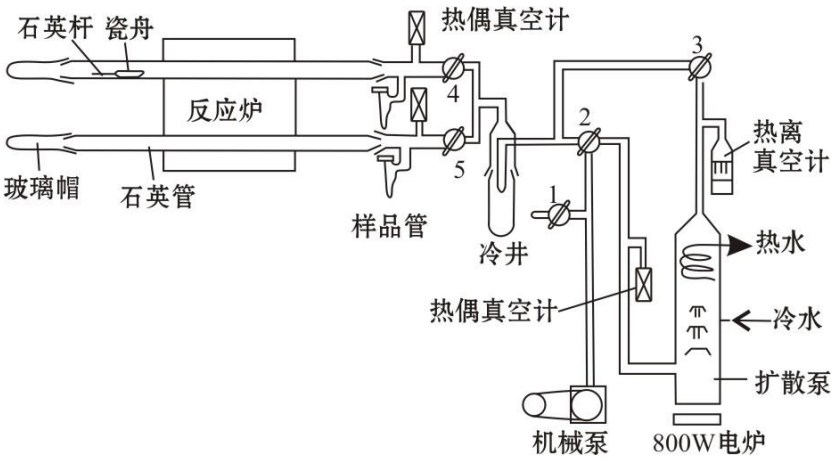
表2　本方法对硫化物硫氧同位素组成测定的正确度

项目	水平值（‰）	正确度		
		δ	$\delta-A*S_R$	$\delta+A*S_R$
GBW 04414	11.11	0	-0.09	0.09
GBW 04415	-1.75	0	-0.10	0.10

10　质量保证与控制

每批样品按不少于 10%的比例插入标准物质进行全流程监控，标准物质及控制样应按照头、中、尾分布在每批试样中，测定结果应满足 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》的规定要求。

附 录 A
（资料性）
硫酸盐硫同位素分析制样装置图



图中数字 1-5 为玻璃真空活塞

图A.1 硫酸盐硫同位素分析试样制备装置图

附 录 B
（资料性）
分析质量监测

常用硫同位素标准物质的硫同位素组成，其$\delta^{34}S$和$\delta^{33}S$值均以国际标准物质V-CDT为比照标准。

表B.1 常用硫同位素标准物质的数据

标 准 物 质	类 型	$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ /‰	$\delta^{33}S_{V\text{-}CDT}$ /‰
CDT	陨硫铁	0	
IAEA-S-1	Ag_2S	-0.30	
IAEA-S-2	Ag_2S	21.7	
IAEA-S-3	Ag_2S	-30.7	
GBW 04414	Ag_2S	-0.07 ±0.13	-0.02 ±0.11
GBW 04415	Ag_2S	22.15 ±0.14	11.36 ±0.14
注：CDT 为迪亚布洛峡谷陨石中的陨硫铁，其 $^{32}S/^{34}S$ 绝对比值为 22.22			

附 录 C
（资料性）
数据统计分析结果

表C.1 硫化物硫同位素组成二氧化硫法测定的重复性与再现性标准差及方法偏倚估计

统计参数	水平	
	GBW 04414	GBW 04415
参加人员数目（P）	4	4
测试结果数（n）	4	4
参考值（‰）	-0.07±0.13	22.15±0.14
总体平均值（m）	-0.07	22.15
重复性标准差（S_r）	0.07	0.08
再现性标准差（S_R）	0.08	0.09
重复性限（r）	0.20	0.24
再现性限（R）	0.22	0.26
测量方法偏倚（δ）	0	0
$\delta-A*S_R$	-0.09	-0.10
$\delta+A*S_R$	0.09	0.10
注：$A*S_R$为测量方法偏倚的95%置信区间		