ICS 73.080
CCS D59

DZ

# 中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T0184.21—202X
代替 DZ/T0184.16-1997

# 地质样品同位素分析方法 第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 21: Determination of sulfur isotope composition in sulfide minerals—Sulfur hexafluoride-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 准备工作 ..... 3
7.2 样品分析步骤 ..... 3
8 分析结果的表述与计算 ..... 5
8.1 分析结果的表述 ..... 5
8.2 分析结果的计算 ..... 5
9 精密度和正确度 ..... 6
10 质量保证与控制 ..... 7
附　录　A　（资料性）　$SF_6$法硫同位素分析制样装置 ..... 8
附　录　B　（资料性）　常用硫同位素标准物质的硫同位素组成 ..... 9
附　录　C　（资料性）　数据统计分析结果 ..... 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19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 0184.16—1997《同位素地质样品分析方法第16部分：硫化物中硫同位素的六氟化硫法测定》，与DZ/T 0184.16-1997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）；

——增加了部分试剂毒害警示（见5.10）

——修改了仪器和设备内容（见6）；

——修改了分析步骤，增加了同位素质谱仪调试内容（见7.2.8.1）；

——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：丁悌平、李延河、万德芳。

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21部分，采用气体同位素比值质谱仪六氟化硫方法，测定硫化物中硫同位素组成。该方法稳定可靠，灵敏度和精密度高，可同时测定4种硫同位素，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、可靠的硫化物硫同位素测试数据。

# 地质样品同位素分析方法
# 第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法

**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

本文件规定了硫化物硫同位素组成的六氟化硫法测定方法。

本文件适用于硫含量不小于0.1 mg的各种硫化物样品的硫同位素测定。

## 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/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

在真空条件下各类硫化物样品于 300 ℃~350 ℃与纯净五氟化溴试剂在镍反应器中反应转化为六氟化硫（$SF_6$），生成的 $SF_6$ 经液氮冷阱、干冰-丙酮冷阱多级冷冻纯化分离后，进入气相色谱进一步分离纯化。冷冻收集纯净 $SF_6$ 气体，将 $SF_6$ 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 $\delta^{33}S_{V\text{-}CDT}$、$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ 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 盐酸（$\rho$ = 1.19 g/mL），分析纯。

5.3 盐酸（1+1），由 1 体积 5.1 与 1 体积 5.2 配制，混合均匀。

5.4 盐酸，φ(HC1) = 1%，由 5.3 与 5.1 配制。

5.5 无水乙醇（$\rho$ = 0.790 g/mL），分析纯。
5.6 丙酮，分析纯。
5.7 4 号真空油脂（耐温 135 ℃）。
5.8 铝箔。
5.9 饱和石灰水。
5.10 五氟化溴（$BrF_5$），化学纯。使用前需进一步纯化。**警示—五氟化溴为强氧化剂，具有腐蚀性和挥发性。**
5.11 液氮。
5.12 干冰。
5.13 干冰-丙酮冷冻液，由 5.6 和 5.12 配制，现配现用。
5.14 液氮-无水乙醇冷液（约-78 ℃），由 5.5 和 5.11 配制，现配现用，液氮挥发后随时添加。
5.15 不锈钢真空阀门（二通、三通）。
5.16 聚四氟乙烯垫圈。
5.17 钢瓶氩气，纯度 99.9%。
5.18 钢瓶氦气，纯度 99.9%。。
5.19 保温杯。
5.20 玻璃样品管。
5.21 国际标准物质：IAEA-S-1，IAEA-S-2，IAEA-S-3。
5.22 国家标准物质：GBW 04414 和 GBW 04415。
5.23 质谱分析用 $SF_6$ 参考气。

## 6 仪器设备

6.1 气体质谱仪，测量精度优于 0.005%。
6.2 分析天平，感量 0.01 mg。
6.3 气相色谱仪。
6.4 恒温电热真空干燥箱。
6.5 干燥皿。
6.6 马弗炉。
6.7 镍反应器，自制。
6.8 管式电炉，自制。
6.9 冷却水装置。
6.10 可调变压器，2 kVA，1 kVA。
6.11 机械真空泵，极限真空 $10^{-1}$ Pa。
6.12 分子真空泵，极限真空 $10^{-4}$ Pa。
6.13 热偶真空计。
6.14 电离真空计。
6.15 电阻压力计。
6.16 真空探漏仪。
6.17 数字直读温度计。
6.18 玛瑙研钵。
6.19 五氟化溴储存罐。
6.20 制样装置，见图 A.1。

## 7 分析步骤

### 7.1 准备工作

#### 7.1.1 样品预处理

7.1.1.1 对于纯净的硫化物单矿物样品，研磨至 200 目（＜0.074 mm）以下，放入烘箱（6.4）在约 70 ℃烘干，去除吸附水，取出放入干燥皿（6.5）内备用。
7.1.1.2 对硫酸盐、全岩硫、水中硫和气溶胶中硫均需经化学方法转化为硫化银。先将试样转化为 $BaSO_4$，再与三酸（HCl、HI 和 $HPO_2$）或 Kuba 试剂反应，生成 $H_2S$，$H_2S$ 与 CdAc 反应生成 CdS，CdS 再与 $AgNO_3$ 反应生成 $Ag_2S$。

#### 7.1.2 五氟化溴的纯化

7.1.2.1 市售钢瓶五氟化溴（5.10）纯度不高，含有相当数量的 $CF_4$、$SiF_4$ 和 $SF_6$ 等杂质，需经低温蒸馏反复纯化后方能使用。
7.1.2.2 将五氟化溴储存罐（6.19）连接到金属真空制样系统（6.20）（见图 A.1），确保密封良好。将冷阱 $T_1$-$T_3$（见图 A.1）套上液氮（5.11）杯，逐级缓慢打开阀门（5.15），将系统中供实验用的五氟化溴储气瓶及反应管道用机械真空泵（6.11）和分子真空泵（6.12）抽真空。
7.1.2.3 用干冰-乙醇混合冷冻液（5.14）冷冻镍反应器（6.7），隔离抽空后，打开五氟化溴储存罐（6.19）阀门，五氟化溴蒸汽自动扩散冷冻入镍反应器 $R_1$-$R_3$ 中，约 1 h 后，关闭储存罐阀门，从系统中撤离五氟化溴储存罐，并放置于安全场所。
7.1.2.4 冷冻入镍反应器中的五氟化溴，在冷冻条件下先用机械真空泵（6.11）缓慢抽低真空，再用分子真空泵（6.12）抽高真空，除去 $CF_4$、$SiF_4$、$SF_6$ 等不凝气体杂质。在 $R_1$~$R_6$ 镍反应器（6.7）中，经解冻、转移、冷冻、抽真空，多次低温蒸馏纯化，将 $BrF_5$ 试剂中杂质含量降至实验允许的范围内。最后将纯化后的 $BrF_5$ 冷冻转移至于 $BrF_5$ 储气瓶 SB 中储存备用。

#### 7.1.3 真空系统的准备

检查样品制备系统（6.20）（见图A.1）真空阀门（5.15）及垫圈（5.16）的真空保持性，如发现密封不好，即应更换阀门或垫圈。对整个系统进行抽真空试验，系统真空度达到$10^{-3}$ Pa，即符合要求，可以开始分析样品。

### 7.2 样品分析步骤

#### 7.2.1 称样

将在恒温真空干燥箱（6.4）中烘干, 存放于干燥皿（6.5）内的待测样品取出，在分析天平（6.2）上称取含硫0.3 mg左右的样品。用纯铝箔（5.8）包裹，置于真空干燥箱中，在70 ℃温度下烘干脱水半天。

#### 7.2.2 装样

将金属系统（6.20）中主管道和镍反应器（6.7）在真空条件下充入约 0.1 MPa 的氩气（5.18）。然后逐一打开镍反应器（6.7）（$R_1$~$R_6$），倒出前次氟化后的残留物，把称好的试样投入镍反应器，迅速接回金属系统。

#### 7.2.3 抽真空去气

装样完毕后立即抽真空。给废气冷阱 $T_1$ 套上液氮（5.11）杯，打开镍反应器打上部的阀门（5.15）

$V_{11}$~$V_{16}$和金属系统管线上的阀门 $V_{10}$、$V_9$、$V_3$及 $V_8$。接着缓慢打开阀门 $V_1$，用机械真空泵（6.11）对镍反应器（6.7）抽低真空。30 min 后，在冷阱 $T_2$ 和 $T_3$上套液氮杯，关阀门 $V_3$，开阀门 $V_{17}$、$V_{18}$、$V_{19}$，用分子真空泵（6.12） 抽高真空。当真空度达到 $2\times10^{-3}$ Pa 时，表明反应器密封良好，去气干净，停止抽真空，准备加五氟化溴试剂。

#### 7.2.4 加五氟化溴试剂

在镍反应器 $R_1$~$R_6$上部套上冷却水装置（6.9），下部套上液氮杯，关上反应器上部阀门 $V_{11}$~$V_{16}$及管线阀门 $V_8$、$V_3$和 $V_{10}$，开 $V_7$阀门；缓慢打开 $V_8$阀门，用扩散法将 $BrF_5$气体扩充到纵、横主管道中，通过压力表观察，当释放出的 $BrF_5$达到反应所需用量的 5 倍时，关闭阀门 $V_8$，将主管道中的 $BrF_5$气体冻入镍反应器 $R_1$中，关闭 $V_{11}$阀门。重复以上步骤，分别向 $R_2$、$R_3$、$R_4$、$R_5$和 $R_6$镍反应器加入 $BrF_5$。打开 $V_{11}$~$V_{16}$阀门，缓慢打开 $V_3$阀门，抽低真空；10 min 后关闭 $V_3$阀门，打开 $V_{17}$阀门，抽高真空，当真空度达到 $2\times10^{-3}$ Pa 时，关闭 $V_{11}$~$V_{16}$，撤下 $R_1$~$R_6$镍反应器上的液氮杯，用水浴杯使镍反应器中的 $BrF_5$解冻。关 $V_{19}$和 $V_9$，开 $V_3$阀门，撤走套在 $T_2$和 $T_3$冷阱上的液氮杯，用水浴杯使 $T_2$、$T_3$冷阱解冻至室温，将其中残留的极少量 $BrF_5$转移至废气冷阱 $T_1$中，关 $V_{18}$、$V_{17}$、$V_3$和 $V_1$阀门。

#### 7.2.5 五氟化溴与试样反应

$R_1$~$R_6$镍反应器套上管式加热炉（6.8），接通反应器水冷却系统（6.9），用可调变压器（6.10）将炉温控制在 300 ℃~350 ℃范围内，由温度计（6.17）显示，使样品与 $BrF_5$反应。对硫化银（$Ag_2S$）样品，反应只需 3 h~4 h；对天然硫化物，可利用夜间进行反应，反应时间 6 h~14 h，确保反应完全。以 $Ag_2S$为例，其氟化反应的方程为：

$$Ag_2S + 4BrF_5 = 2AgF + 4BrF_3 + SF_6 \quad \cdots\cdots (1)$$

#### 7.2.6 $SF_6$的提取与纯化

##### 7.2.6.1 $SF_6$气体的提取

反应完毕后，取下加热炉（6.8），用冷水使镍反应器迅速降至室温。在 $T_1$、$T_2$、$T_3$冷阱和反应器 $R_1$~$R_6$上套上液氮杯，抽真空，5 min 后打开 $V_{11}$~$V_{16}$和 $V_{10}$、$V_3$阀门，缓慢打开 $V_1$用机械真空泵抽走液氮不能冷冻的杂气，10 min 后，关阀门 $V_3$，开阀门 $V_{17}$、$V_{18}$、$V_{19}$，用分子真空泵抽高真空。然后对镍反应器中的 $SF_6$逐个进行提取。用干冰－丙酮冷冻液（5.13）替换液氮（5.11）冷冻镍反应器 $R_1$，使 $SF_6$气体逸出，转移到事先套好液氮杯的分离冷阱 $T_2$中（见图 A.1），3 min 后关 $V_{19}$，开 $V_{18}$，再缓慢打开 $V_{19}$阀门抽高真空，10 min 后 $SF_6$转入 $T_2$中。残余的 $BrF_5$和 $BrF_3$则基本留在反应器内。重复上述步骤 1 次，使镍反应器中的 $SF_6$全部转移至分离冷阱 $T_2$中。关 $V_{17}$、$V_{19}$，取下 $T_2$上的液氮杯，换上干冰-丙酮混合冷冻液杯，将 $SF_6$气体向分离冷阱 $T_3$转移，3min 后缓慢打开 $V_{19}$，抽真空，5 min 后 $SF_6$全部转至分离冷阱 $T_3$中。在 $T_4$冷阱上套上液氮杯，关 $V_{18}$、$V_{19}$、$V_{20}$、$V_{24}$阀门，用干冰-丙酮混合冷冻液杯换下 $T_3$冷阱上的液氮杯，开 $V_{22}$、$V_{23}$，最后将 $SF_6$全部转移至色谱系统的 $T_4$冷阱中。

##### 7.2.6.2 $SF_6$气体的色谱纯化

以氦气（5.18）为载体，用气相色谱（6.3）分离系统分离仍残留在 $SF_6$中的极微量 $BrF_5$、$CF_4$和 $SiF_4$等杂质，使 $SF_6$进一步纯化。

首先关闭三通阀门 $V_{23}$，打开 $V_{24}$、$V_{25}$，向 $T_4$、$T_5$液氮冷阱中充入氦气（5.18），用水浴杯将冷阱 $T_4$解冻至室温。转换三通阀门 $V_{23}$、$V_{24}$方向，使氦气通过 $T_4$，携带 $SF_6$进入色谱分离检测系统，根据 $SF_6$和杂质气体通过检测器的时间，转换三通阀门 $V_{25}$、$V_{26}$方向，用液氮将 $SF_6$冷冻收集到冷阱 $T_5$之中。冷阱 $T_6$套上液氮杯，关闭 $V_{27}$、$V_{28}$和 $V_{29}$，先后打开 $V_{26}$，$V_{29}$，用机械泵缓慢抽走 $T_5$中的氦气，5 min 后关闭 $V_{29}$，打开 $V_{27}$，抽高真空至 $2\times10^{-3}$ Pa。关闭 $V_{25}$、$V_{26}$、$V_{27}$、$V_{28}$、$V_{29}$，使冷阱 $T_5$解冻，打开

$V_{26}$将 $T_5$中 $SF_6$转移至 $T_6$之中。5min 后关闭 $V_{26}$，将纯净的 $SF_6$样品冻入样品管（5.20）中。

重复以上步骤，分别提取和纯化 $R_2$~$R_6$中的 $SF_6$。

#### 7.2.7 废气处理

一批样品全部转化完后，将反应器中残余的 $BrF_5$及生成的其他挥发性产物用液氮冷冻转移至冷阱 $T_1$中，为了转移完全，将反应器底部加热 150 ℃~180 ℃。冷阱解冻后用氩气将冷阱 $T_1$中的废气运载到通风橱内的饱和石灰水桶（5.9）中。$BrF_5$、$BrF_3$ 等与石灰水反应生成 $CaF_2$、$CaBr_2$ 和氧气等，避免直接排入空气中污染环境。

#### 7.2.8 同位素质谱分析

##### 7.2.8.1 同位素质谱仪调试

硫同位素分析在气体同位素质谱仪（6.1）上进行。检查气体同位素质谱仪的工作状态（真空度、高压、磁场、灯丝电流等）是否良好。一切正常条件下，调出$SF_6$测量程序及相应离子源参数，打开$SF_6$参考气（5.23）瓶阀门，通过毛细管放适量$SF_6$参考气进入质谱系统。分析$SF_6$时采用4接收器同时收集$^{127}M^+$（$^{32}S^{19}F_5$）、$^{128}M^+$（$^{33}S^{19}F_5$）、$^{129}M^+$（$^{34}S^{19}F_5$）和$^{131}M^+$（$^{36}S^{19}F_5$）离子。调节磁场强度，找出$SF_5^+$离子峰，依次进行峰对中，查看峰形、离子流强度、聚焦、优化离子源参数，当离子流强度、峰型、灵敏度、稳定性处于最佳状态，$\delta^{128}SF_5$、$\delta^{129}SF_5$的零$\delta$值小于0.05‰时，达到分析要求，完成质谱仪性能调试。

##### 7.2.8.2 同位素质谱分析

将收集有 $SF_6$ 的样品管接入气体同位素质谱仪（6.1）的双路进样系统进行硫同位素组成分析，由联机计算机直接给出样品相对于工作标准物质（或参考气）的 $\delta^{33}S$、$\delta^{34}S$ 值。试样分析按设定程序取6~8 组数据，计算平均值并给出标准偏差。

以 $SF_6$做工作气体，不存在同质异位素干扰，不需任何校正，可直接由 $\delta^{128}SF_5$、$\delta^{129}SF_5$ 计算$\delta^{33}S$、$\delta^{34}S$ 值。

## 8 分析结果的表述与计算

### 8.1 分析结果的表述

试样的硫同位素组成以其对标准样品中相应同位素比值的千分差表示，即：

$$\delta^{33}S_{V-CDT}(‰) = \left[\frac{(^{33}S/^{32}S)_{SA}}{(^{33}S/^{32}S)_{ST}} - 1\right] \times 10^3 \quad \cdots\cdots (2)$$

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

式（2）、（3）中：

SA——待测样品；

ST——表示标准样品。

### 8.2 分析结果的计算

样品相对于国际标准V-CDT的$\delta^{33}S$、$\delta^{34}S$值按下式计算。

#### 8.2.1 单标准法

$$\delta^{33}S_{SA-V-CDT}(‰) = \frac{\delta^{33}S_{SA-RE}+10^3}{\delta^{33}S_{ST-RE}+10^3} \times \left(\delta^{33}S_{ST-V-CDT}+10^3\right) - 10^3 \quad \cdots\cdots (4)$$

$$\delta^{34}S_{SA-V-CDT}(‰) = \frac{\delta^{34}S_{SA-RE}+10^3}{\delta^{34}S_{ST-RE}+10^3} \times \left(\delta^{34}S_{ST-V-CDT}+10^3\right) - 10^3 \quad \cdots\cdots (5)$$

式（4）、（5）中：

$\delta^{33}S_{SA-V-CDT}$——样品对国际标准V-CDT的$\delta^{33}S$值；

$\delta^{34}S_{SA-V-CDT}$——样品对国际标准V-CDT的$\delta^{34}S$值；

$\delta^{33}S_{SA-RE}$——样品对参考气的$\delta^{33}S$ 值；

$\delta^{34}S_{SA-RE}$——样品对参考气的$\delta^{34}S$ 值；

$\delta^{33}S_{ST-RE}$——工作标准对参考气的$\delta^{33}S$ 值；

$\delta^{34}S_{ST-RE}$——工作标准对参考气的$\delta^{34}S$ 值；

$\delta^{33}S_{ST-V-CDT}$——工作标准对国际标准 V-CDT 的$\delta^{33}S$ 值；

$\delta^{34}S_{ST-V-CDT}$——工作标准对国际标准 V-CDT 的$\delta^{34}S$ 值。

### 8.2.2 双标准法

$$\delta^{33}S_{SA-V-CDT}(‰) = \frac{\delta^{33}S_{ST_1-V-CDT} - \delta^{33}S_{ST_2-V-CDT}}{\delta^{33}S_{ST_1-RE} - \delta^{33}S_{ST_2-RE}} \times \left(\delta^{33}S_{SA-RE} - \delta^{33}S_{ST_2-RE}\right) + \delta^{33}S_{ST_2-V-CDT} \quad \cdots\cdots (6)$$

$$\delta^{34}S_{SA-V-CDT}(‰) = \frac{\delta^{34}S_{ST_1-V-CDT} - \delta^{34}S_{ST_2-V-CDT}}{\delta^{34}S_{ST_1-RE} - \delta^{34}S_{ST_2-RE}} \times \left(\delta^{34}S_{SA-RE} - \delta^{34}S_{ST_2-RE}\right) + \delta^{34}S_{ST_2-V-CDT} \quad \cdots\cdots (7)$$

式（6）、（7）中：

$\delta^{33}S_{ST1-V-CDT}$——工作标准 1 对国际标准 V-CDT 的 $\delta^{33}S$ 值；

$\delta^{34}S_{ST1-V-CDT}$——工作标准 1 对国际标准 V-CDT 的 $\delta^{34}S$ 值；

$\delta^{33}S_{ST2-V-CDT}$——工作标准 2 对国际标准 V-CDT 的 $\delta^{33}S$ 值；

$\delta^{34}S_{ST2-V-CDT}$——工作标准 2 对国际标准 V-CDT 的 $\delta^{34}S$ 值；

$\delta^{33}S_{ST1-RE}$——工作标准 1 对参考气的 $\delta^{33}S$ 值；

$\delta^{34}S_{ST1-RE}$——工作标准 1 对参考气的 $\delta^{34}S$ 值；

$\delta^{33}S_{ST2-RE}$——工作标准2对参考气的$\delta^{33}S$值；

$\delta^{34}S_{ST2-RE}$——工作标准2对参考气的$\delta^{34}S$值。

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

根据 GB 6379 的规定，选择 2 个不同水平的硫同位素试样，对每个水平试样进行了方法精密度试验，精密度结果见表 1，本方法对$\delta^{34}S$ 和$\delta^{33}S$ 的测定结果的精密度为±0.1‰；方法正确度结果见表 2，本方法对$\delta^{34}S$ 和$\delta^{33}S$ 测定结果的准确度优于±0.1‰。

**表1　本方法对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 04415 | $\delta^{33}S_{V-CDT}$ | 11.36 ± 0.14 | 0.09 | 0.13 |
| GBW 04415 | $\delta^{34}S_{V-CDT}$ | 22.15 ± 0.14 | 0.10 | 0.11 |

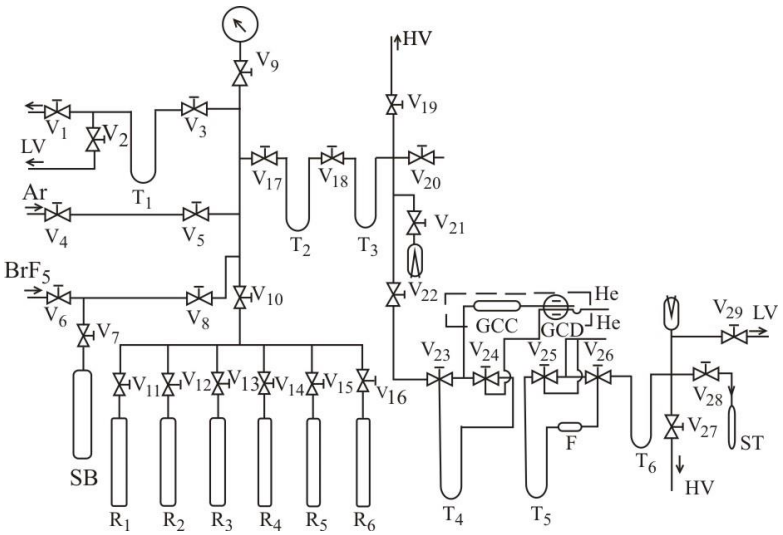
表2　本方法对硫化物硫同位素组成测定的正确度

| 项　目 | 测试项目 | 水平值（‰） | 正确度 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\delta$ | $\delta-A*S_R$ | $\delta+A*S_R$ |
| GBW 04415 | $\delta^{33}S_{V\text{-}CDT}$ | 11.36 | -0.04 | -0.23 | 0.16 |
| GBW 04415 | $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ | 22.15 | -0.03 | -0.19 | 0.14 |

## 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）
## $SF_6$法硫同位素分析制样装置




$R_1$～$R_6$—反应管；$V_1$～$V_{29}$—金属阀门；$T_1$～$T_6$—冷阱；ST—样品管；SB—$BrF_5$贮气瓶；GCC—气相色谱柱；GCD—气相色谱检测器；LV—通低真空；HV—通高真空；F—过渡器

图A.1 六氟化硫法硫同位素分析试样制备金属真空系统

# 附 录 B
（资料性）
常用硫同位素标准物质的硫同位素组成

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 | 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六氟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 | GBW04415 | |
|---|---|---|
| | $\delta^{33}S_{V\text{-}CDT}$（‰） | $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$（‰） |
| 参加人员数目（$P$） | 2 | 2 |
| 测试结果数（$n$） | 4 | 4 |
| 参考值 | 11.36±0.14 | 22.15 ±0.14 |
| 总体平均值（$m$） | 11.33 | 22.13 |
| 重复性标准（$S_r$） | 0.09 | 0.10 |
| 再现性标准（$S_R$） | 0.13 | 0.11 |
| 重复性限（$r$） | 0.26 | 0.27 |
| 再现性限（$R$） | 0.37 | 0.31 |
| 测量方法偏倚（$\delta$） | -0.04 | -0.03 |
| $\delta$-$A$*$S_R$ | -0.23 | -0.19 |
| $\delta$+$A$*$S_R$ | 0.16 | 0.14 |
| 注：$A$*$S_R$为测量方法偏倚的95％置信区间 | | |