ICS 73.080
CCS D59

DZ

中 华 人 民 共 和 国 地 质 矿 产 行 业 标 准

DZ/T0184.22—202X
代替 DZ/T0184.22-1997

地质样品同位素分析方法 第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 22: Determination of silicon isotope composition in geological samples—Silicon tetrafluoride-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 4
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 6
附　录　A　（资料性）　硅同位素分析试样制备系统 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22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 0184.22—1997《同位素地质样品分析方法第22部分：硅同位素组成的测定》，与DZ/T 0184.22-1997相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——增加了警示内容、前言（见警示、前言）；

——修改了范围，明确了本部分标准的适用范围（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（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）；

——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、赵晓燕。

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22部分，采用气体同位素比值质谱仪四氟化硅方法，测定含硅地质样品的硅同位素组成。该方法稳定可靠，精密度高，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、可靠的含硅地质样品的硅同位素测试数据。

地质样品同位素分析方法
第 22 部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法

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

本文件规定了四氟化硅法测定含硅地质样品的硅同位素分析方法。

本文件适用于含硅量不少于2 mg的含硅地质样品的硅同位素测定。

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

各类硅酸盐矿物岩石或其它含硅固体样品在真空条件下于500 ℃~680 ℃（不同样品选择不同反应温度，见表B.1），与纯净五氟化溴试剂在镍反应管中进行恒温反应转化为SiF_4，生成的SiF_4经液氮冷阱、干冰-酒精冷阱多级冷冻纯化分离后，进入加热锌粒管，痕量BrF_5等活性杂质气体与锌粒反应形成固体物质，SiF_4得到进一步纯化。冷冻收集纯净SiF_4气体，将SiF_4导入气体同位素质谱仪，进行硅同位素组成分析。通过与监测的标准物质的硅同位素组成比对，得到样品相对于国际标准的$\delta^{30}Si_{NBS\text{-}28}$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（ρ= 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 5.2 配制。
5.5 无水乙醇（ρ = 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 氢氧化钠，分析纯，固体试剂。
5.9 动物胶。
5.10 五氟化溴（BrF_5），化学纯。使用前通过低温蒸馏进一步纯化。**警示—五氟化溴为强氧化剂，具有腐蚀性和挥发性！**
5.11 金属锌粒，分析纯。
5.12 紫铜管。
5.13 加热带。
5.14 液氮。
5.15 干冰。
5.16 干冰-丙酮混合冷冻液，由 5.6 和 5.16 配制，现配现用。
5.17 干冰-酒精混合冷冻液（约-78 ℃），由 5.5 和 5.16 配制，现配现用。
5.18 不锈钢真空阀门（二通、三通）。
5.19 聚四氟乙烯垫圈。
5.20 钢瓶氩气，纯度 99.9%。
5.21 保温杯。
5.22 玻璃样品管。
5.23 国际标准物质：NBS-28。
5.24 国家标准物质：GBW 04421 和 GBW 04422。

6 仪器设备

6.1 气体同位素质谱仪，测量精度优于 0.05‰。
6.2 分析天平，感量 0.01 mg。
6.3 恒温电热干燥箱。
6.4 干燥皿。
6.5 马弗炉。
6.6 镍反应管，自制。
6.7 管式电炉，自制。
6.8 冷却水装置。
6.9 可调变压器，2 kVA，1 kVA。
6.10 机械真空泵，极限真空 10^{-1} Pa。
6.11 分子真空泵，极限真空 10^{-4} Pa。
6.12 热偶真空计。
6.13 电离真空计。
6.14 电热丝带，自绕在真空系统金属管道上。
6.15 真空探漏仪。
6.16 数字直读温度计。
6.17 玛瑙研钵。
6.18 石墨坩埚。

6.19　铂金坩埚。
6.20　水浴。
6.21　五氟化溴储存罐。
6.22　硅同位素分析试样制备系统，见图 A.1。

7　分析步骤

7.1　准备工作

7.1.1　样品的预处理

7.1.1.1　对于纯净的硅酸盐单矿物或岩石样品，研磨至 200 目（＜0.074 mm）以下，放入烘箱（6.3）在 105 ℃烘干，去除吸附水，取出放入干燥皿（6.4）内备用。
7.1.1.2　对于 C、S、B 等杂质元素含量大于 1%的样品必须先进行化学预处理，然后才能氟化。
7.1.1.3　对于含碳酸盐杂质的样品，用稀酸（5.4）处理，将其杂质溶除。对于含闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿等可溶于酸的硫化物样品也可用同样的方法处理。如果样品中只含有机碳杂质，则用灼烧法处理，在马弗炉（6.5）中于 800 ℃灼烧 4 h 去除。
7.1.1.4　对于含硫酸盐、盐酸不溶硫化物、硼硅酸盐等杂质的固体样品或水样、生物样品等，则采用化学方法将样品中的硅全部转化为纯净的 SiO_2。即：将固体试样或蒸干的水样或灰化的生物样品与氢氧化钠（5.8）和过氧化钠（5.9）混合，置于石墨坩埚（6.18）中，放在马弗炉（6.5）中于 800 ℃加热熔融。熔融物冷却后，用盐酸溶液（5.3）提取。将提取液低温蒸干，用去离子水（5.1）洗涤沉淀 5 遍，去掉可溶盐类，再低温蒸干。然后加 10 mL 浓盐酸（5.2），在水浴（6.20）中温热 10 min。加动物胶（5.10）使 SiO_2 沉淀。溶液过滤，用稀盐酸溶液（5.4）洗涤沉淀 5 次，再用去离子水（5.1）清洗数次。将带有沉淀的滤纸置于铂金坩埚（6.19）中，放在电炉上加热至 700 ℃灰化 1 h，然后将铂金坩埚移至马弗炉（6.5）中于 1000 ℃灼烧 1 h，得到纯净的 SiO_2。将提纯后的 SiO_2 试样研磨至 200 目以下，在烘箱（6.3）中于 105 ℃烘干，取出后放入干燥皿（6.4）内备氟化用。

7.1.2　五氟化溴的纯化

7.1.2.1　市售钢瓶五氟化溴（5.11）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（6.21）连接到金属真空制样系统（6.22）（见图 A.1），确保密封良好。
7.1.2.3　将冷阱 T_1-T_3 套上液氮（5.15）杯，缓慢逐级打开阀门（5.19），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（6.10）和分子真空泵（6.11）抽真空。
7.1.2.4　用干冰-乙醇混合冷冻液（5.18）冷冻镍反应器（6.6），隔离抽空后，打开五氟化溴储存罐（6.21）阀门，五氟化溴蒸汽自动扩散冷冻入反应器 R_1-R_3 中，约 1 h 后，关闭五氟化溴储存罐阀门，从系统中撤离五氟化溴储存罐，并放置于安全场所。
7.1.2.5　冷冻入反应器中的五氟化溴，在冷冻条件下先缓慢抽低真空，再抽高真空，除去 CF_4、SiF_4、SF_6 等不凝气体杂质。在 R_1~R_6 反应器中，经解冻、冷冻、转移、抽真空等多次低温蒸馏纯化，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（6.22）（见图 A.1）真空阀门（5.19）及垫圈（5.20）的真空保持性，如发现密封不好，即应更换阀门或垫圈。对整个系统进行抽空试验，系统真空度达到 2×10^{-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

将在恒温干燥箱（6.3）中烘干，存放于干燥皿（6.4）内的待测样品取出，在分析天平（6.2）上称取含硅5 mg左右的样品。

7.2.2 装样

将样品制备系统（6.22）中主管道和镍反应器（6.6）在真空条件下充入约 0.1 MPa 的氩气（5.21）。然后逐一打开镍反应器（R_1~R_6），倒出前次氟化后的残留物，把称好的试样装入反应器底部，迅速接回样品制备系统（6.22）。

7.2.3 抽真空去气

装样结束后立即抽真空。在废气冷阱 T_1 上套上液氮（5.15）杯，打开反应器上部的阀门（5.19）V_{11}~V_{16}和金属系统管线上的 V_{10}、V_9、V_3及 V_8阀门。接着缓慢打开阀门 V_1，用机械真空泵（6.10）对反应器抽低真空。为了去除吸附的水气，将反应器底部加热~150 ℃。30 min 后，在冷阱 T_2 和 T_3上套液氮杯，关阀 V_3，开 V_{17}、V_{18}、V_{19}阀门，用分子真空泵（6.11） 抽高真空。当真空度达到 2×10^{-3} Pa 时，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（6.8），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，让 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，开阀门 V_{11}，将主管道中的 BrF_5气体冻入反应器 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反应器加入 BrF_5。打开 V_{11}~V_{16}阀，缓慢打开 V_3阀，抽低真空；10 min 后关闭 V_3阀，打开 V_{17}阀，抽高真空，当真空度达到 2×10^{-3} Pa 时，关闭 V_{11}~V_{16}，撤下 R_1~R_6反应器上的液氮杯，用水浴杯使反应器中的 BrF_5解冻。关 V_{19}和 V_9，开 V_3，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

在 R_1~R_6镍反应器套上管式加热炉（6.7），接通电源，炉温由可调变压器（6.9）控制。不同种类样品的反应温度不同（表 B.1），反应时间 6 h~14 h。

7.2.6 SiF_4的提取与纯化

反应完毕后，取下加热炉，用冷水使镍反应器（6.6）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用机械真空泵抽走反应中析出的 O_2气。然后关 V_3，打开 V_{17}、V_{18}、V_{19}阀门，用分子真空泵抽高真空至 2×10^{-3} Pa。取下 R_1反应器上液氮杯，换上干冰-丙酮混合冷冻液（5.17）杯，关 V_{18}，开 V_{11}，使 SiF_4气体由 R_1转移至冷阱 T_2之中，1 min 后关 V_{19}，开 V_{18}，再缓慢打开 V_{19}阀门抽高真空，10 min 后 SiF_4全部转入 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（5.17）杯，SiF_4气体向 T_3转移，1 min 后缓慢打开 V_{19}，抽真空，6 min 后 SiF_4全部转至 T_3冷阱中。在 T_4冷阱上套上液氮杯，关 V_{18}、V_{19}、V_{20}阀门，用干冰-丙酮混合冷冻液杯换下 T_3冷阱上的液氮杯，关 V_{22}、V_{24}，开 V_{20}、V_{21}，让 SiF_4通过加热至 50 ℃~60 ℃的锌粒管（5.12）转移至 T_4冷阱中，2 min 后打开 V_{22}，抽高真空，8 min 后关 V_{21}、

V_{22}。在样品管 ST 上套上液氮杯，撤下 T_4 上的液氮杯，用水浴杯将 T_4 解冻，打开 V_{23}，将纯净 SiF_4 收集至样品管 ST 中，5 min 后关上样品管活塞，关 V_{23}，取下样品管。

重复以上步骤，分别提取和纯化 R_2~R_6 中的 SiF_4。

7.2.7 废气处理

一批样品全部转化完后，将镍反应器中残余的 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转移至冷阱 T_1 中的废气运载到通风橱内的饱和石灰水桶中。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

硅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SiF_4测量程序及相应离子源参数，打开SiF_4参考气（将本方法制备的多个样品合并起来作为SiF_4参考气）瓶阀门，放适量SiF_4参考气进入质谱系统。分析SiF_4时采用三接收器同时收集$^{85}M^+$（$^{28}Si^{19}F_3$）、$^{86}M^+$（$^{29}Si^{19}F_3$）和 $^{87}M^+$（$^{30}Si^{19}F_3$）离子。调节磁场强度，找出SiF_4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、精度测试，当离子流强度、峰型、灵敏度、稳定性处于最佳状态，δ^{30}Si的零δ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 SiF_4 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硅同位素组成分析，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 δ^{30}Si 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 SiF_4 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 $\delta^{87}SiF_3$ 计算 δ^{30}Si 值。

8 分析结果的表述与计算

8.1 分析结果的表述

试样中的硅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：

$$\delta^{30}\mathrm{Si}_{\mathrm{NBS-28}}(‰) = \left[\frac{(^{30}\mathrm{Si}/^{28}\mathrm{Si})_{\mathrm{SA}}}{(^{30}\mathrm{Si}/^{28}\mathrm{Si})_{\mathrm{ST}}} - 1\right] \times 10^3 \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

SA——待测样品；

ST——标准样品NBS-28。

8.2 分析结果的计算

样品相对于国际标准NBS-28的δ^{30}Si值按下式计算。

8.2.1 单标准法

样品相对于国际标准NBS-28的δ^{30}Si值按下式计算：

$$\delta^{30}Si_{SA-NBS-28}(‰) = \frac{\delta^{30}Si_{SA-RE}+10^3}{\delta^{30}Si_{ST-RE}+10^3} \times \left(\delta^{30}Si_{ST-NBS-28}+10^3\right) - 10^3 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

$\delta^{30}Si_{SA-NBS-28}$——样品对国际标准NBS-28的$\delta^{30}$Si值；

$\delta^{30}Si_{SA-RE}$——样品对参考气的δ^{30}Si 值；

$\delta^{30}Si_{ST-RE}$——工作标准对参考气的δ^{30}Si 值；

$\delta^{30}Si_{ST-NBS-28}$——工作标准对国际标准 NBS-28 的$\delta^{30}$Si 值。

8.2.2 双标准法

$$\delta^{30}Si_{SA-NBS-28}(‰) = \frac{\delta^{30}Si_{ST_1-NBS-28} - \delta^{30}Si_{ST_2-NBS-28}}{\delta^{30}Si_{ST_1-RE} - \delta^{30}Si_{ST_2-RE}} \times \left(\delta^{30}Si_{SA-RE} - \delta^{30}Si_{ST_2-RE}\right) + \delta^{30}Si_{ST_2-NBS-28} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

$\delta^{30}Si_{ST1-NBS-28}$——工作标准 1 对国际标准 NBS-28 的 δ^{30}Si 值；

$\delta^{30}Si_{ST2-NBS-28}$——工作标准 2 对国际标准 NBS-28 的 δ^{30}Si 值；

$\delta^{30}Si_{ST1-RE}$——工作标准 1 对参考气的 δ^{30}Si 值；

$\delta^{30}Si_{ST2-RE}$——工作标准2对参考气的δ^{30}Si值。

9 精密度和正确度

硅同位素变化范围很小。根据 GB 6379 的规定，选择 1 个硅同位素标准物质 GBW 04421，对该水平试样进行了方法精密度试验和方法正确度试验，方法精密度和正确度结果见表 1，本方法对δ^{30}Si 测定结果的精密度为±0.1‰，正确度（δ）为 0.02‰。

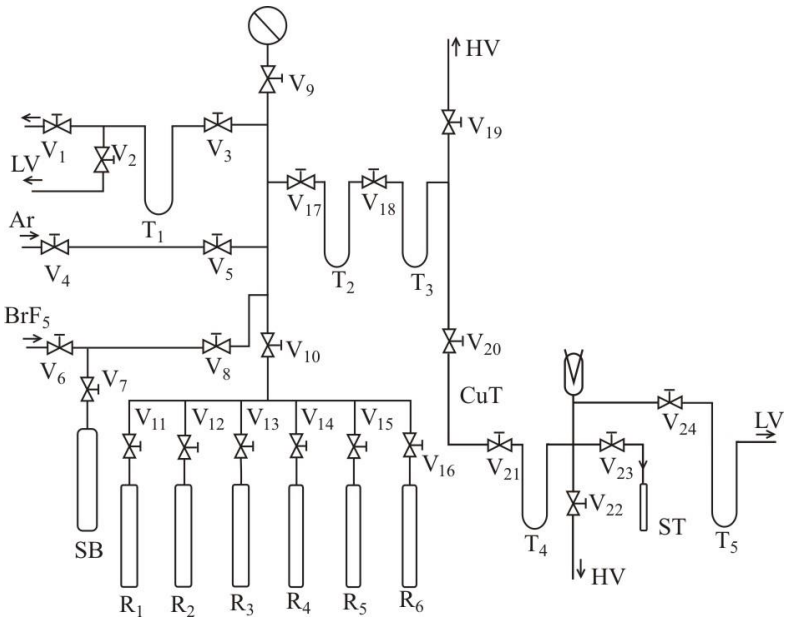
表1 本方法对硅同位素测定的精密度和正确度

统计参数	GBW 04421
	$\delta^{30}Si_{NBS-28}$（‰）
水平值（m）	-0.02±0.10
重复性标准差（S_r）	0.07
再现性标准差（S_R）	0.09
正确度（δ）	0.02
δ-A*S_R	-0.11
δ+A*S_R	0.15

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）
硅同位素分析试样制备系统



R_1～R_6－反应器；V_1～V_{24}－金属阀门；T_1～T_5－金属冷阱；CuT－装锌粒紫铜管；SB－BrF_5贮气瓶；ST－样品管；LV－通低真空；LH－通高真空

图A.1 硅同位素分析试样制备金属真空系统

附 录 B
（资料性）
分析质量监测

表B.1 常用硅同位素标准物质，$\delta^{30}Si$ 以国际标准物质 NBS-28 为比照标准

标准物质	类型	$\delta^{30}Si_{NBS-28}$（‰）
NBS-28	石英	0
GBW 04421	石英	-0.02±0.10
GBW 04422	SiO_2	-2.68±0.10

附 录 C
（资料性）
数据统计分析结果

表C.1 硅同位素组成四氟化硅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	GBW 04421
	$\delta^{30}Si_{NBS-28}$（‰）
参加人员数目（P）	2
测试结果数（n）	4
参考值（‰）	-0.02±0.10
总体平均值（m）	0.00
重复性标准差（S_r）	0.07
再现性标准差（S_R）	0.09
重复性限（r）	0.20
再现性限（R）	0.24
测量方法偏倚（δ）	0.02
$\delta-A*S_R$	-0.11
$\delta+A*S_R$	0.15
注：$A*S_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间	