ICS
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T0184.23—202X
代替 DZ/T0184.13-1997

地质样品同位素分析方法 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

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 23: Determination of oxygen isotope composition in silicate and oxide minerals—Bromine pentafluoride fluorination-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 6
9 精密度和正确度 6
9.1 重复性和再现性 6
9.2 正确度 6
10 质量保证与控制 7
附　录　A　（资料性）　玻璃和金属真空系统示意图 8
附　录　B　（资料性）　不同矿物及岩石样品的反应温度和反应时间 9
附　录　C　（资料性）　分析质量监测 10
附　录　D　（资料性）　数据统计分析结果 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23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 0184.13-1997《同位素地质样品分析方法 第13部分：硅酸盐及氧化物矿物中氧同位素组成的五氟化溴法测定》，与DZ/T 0184.13-1997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）；

——增加了同位素质谱仪调试和直接利用O_2同时测量$\delta^{17}O$、$\delta^{18}O$的内容（见7.2.5.1）；

——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20）；

——增加了附录D数据统计分析结果（见附录D）；

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、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23部分，采用气体同位素比值质谱仪五氟化溴方法，测定硅酸盐和氧化物矿物的氧同位素组成。该方法稳定可靠，精密度高，可同时测定3种氧同位素，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、可靠的硅酸盐和氧化物的氧同位素测试数据。

地质样品同位素分析方法
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

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

本文件规定了用五氟化溴法测定硅酸盐及氧化物矿物或岩石中氧同位素组成的方法。

本文件适用于含氧量不少于4 mg的长石类、云母类、闪石类、辉石类、石榴石类、绿泥石类、高岭石类、橄榄石类、绿柱石类、蛇纹石类等硅酸盐矿物和石英、赤铁矿、金红石、锡石、黑钨矿等氧化矿物及各种硅酸全岩样品氧同位素组成的五氟化溴法测定。

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/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

硅酸盐或氧化物矿物或岩石试样在真空条件下于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恒温反应释放出氧气；用冷冻法分离生成的SiF_4、BrF_3等杂质组份，直接用液氮冷冻5 Å分子筛收集纯净的O_2气体；或使气于700℃在铂催化剂的作用下与石墨恒温反应生成CO_2，冷冻收集生成的CO_2气体。将O_2或CO_2导入气体同位素质谱仪，进行氧同位素组成分析。通过与监测标准物质的氧同位素组成比对，得到样品相对于国际标准的$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$值。

5 试剂材料

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。
5.4 120 号汽油。
5.5 无水乙醇（ρ = 0.790g/mL），分析纯。
5.6 4 号真空油脂（耐温 135 ℃）。
5.7 7501 真空硅脂。
5.8 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，需小心操作！**
5.9 液氮。
5.10 干冰。
5.11 干冰-酒精混合冷冻液（约-78 ℃），由 5.5 和 5.10 配制，现配现用。
5.12 液氮-酒精混合冷冻液，5.5 与 5.9 配制，现配现用。
5.13 不锈钢真空阀门（二通、三通）。
5.14 玻璃真空阀门（二通、三通活塞）。
5.15 聚四氟乙烯垫圈。
5.16 钢瓶氩气。
5.17 氯铂酸铵，分析纯，与 5.1 配制成饱和溶液。
5.18 石墨棒，光谱纯，使用前用 5.17 浸泡处理。
5.19 保温杯。
5.20 95 料玻璃管。
5.21 石英玻璃管。
5.22 5 Å 分子筛。
5.23 玻璃样品管。
5.24 装有分子筛的样品管，由 5.22 与 5.23 组成。
5.25 国际标准物质：NBS-28。
5.26 国家标准物质：GBW 04409 和 GBW 04410。

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 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 镍坩埚，自制。
6.8 管式电炉，自制。
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 油扩散泵，极限真空 10^{-4} Pa。
6.12 热偶真空计。
6.13 电离真空计。

6.14　控温计。
6.15　可控硅电压调节器（与 6.14 配套使用）。
6.16　电热丝带，自绕在真空系统金属管道上。
6.17　真空探漏仪。
6.18　数字直读温度计。
6.19　玛瑙研钵。
6.20　五氟化溴储存罐。
6.21　制样装置（玻璃和金属真空系统），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　纯净的硅酸盐、氧化物单矿物或岩石样品，研磨至 200 目以下，放入烘箱（6.3）在 105 ℃烘干，去除吸附水，取出放入干燥器（6.4）内备用。
7.1.1.2　对含碳酸盐杂质的样品，用稀盐酸（由 5.1 和 5.3 配制）处理，将其杂质溶除。如果样品中只含有机碳杂质，可在马弗炉中灼烧去除。对含硫化物的样品，需针对具体性质，采用相应的化学方法处理。

7.1.2　玻璃样品管及真空阀门的清洗

玻璃样品管（5.23）及玻璃真空系统中真空玻璃阀门（5.14）的标准磨口及活塞部分的油脂在使用2个月后，应预先用汽油（5.4）和无水乙醇（5.5）清洗干净，烘干后，重新涂以真空油脂（5.6），并使其密封良好，没有气纹，塞芯转动自如。

7.1.3　分子筛的预处理

将5 Å分子筛（5.22）装入玻璃样品管（5.23）中，接入真空系统（5.21；见图A.1），用机械真空泵（6.10）和油扩散泵（6.11）抽真空，同时将分子筛加热至300 ℃。在加热状态下，真空度达到10^{-3} Pa，即符合要求。

7.1.4　五氟化溴的纯化

7.1.4.1　市售钢瓶五氟化溴（5.8）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。
7.1.4.2　将五氟化溴储存罐（6.20）连接到金属真空系统（6.21）（见图 A.1），确保密封良好。
7.1.4.3　将冷阱 T_1-T_3 套上液氮（5.9）杯，缓慢逐级打开阀门，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）和油扩散泵（6.11）抽真空。
7.1.4.4　用干冰-乙醇混合冷冻液（5.11）冷冻镍反应管（6.6），隔离抽空后，打开五氟化溴储存罐（6.20）阀门，五氟化溴蒸汽自动扩散冷冻入 3 个镍反应管中，然后关闭储存罐阀门，从系统中撤离五氟化溴储存罐，并放置于安全场所。
7.1.4.5　冷冻入镍反应管中的五氟化溴，在冷冻条件下先抽低真空，再抽高真空。在真空系统中，经解冻、冷冻、转移、抽真空等多次纯化，最后将纯净的 BrF_5 储存于 BrF_5 储气瓶中备用。

7.1.5　真空系统的准备

检查样品制备系统（见图A.1）真空阀门（5.13、5.14）及垫圈（5.15）的真空保持性，如发现密封不好，即应重新涂真空油脂（5.6）、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）上称取含氧量5 mg左右的样品。

7.2.2 装样

将金属系统中主管道和镍反应管（6.6）在真空状态下充入约0.1 MPa的氩气（5.16）。然后逐一打开镍反应管R_1~R_6，将已称好的样品放入反应管底部，迅速接回金属系统。

7.2.3 样品氟化与氧气制备

7.2.3.1 抽真空

装样结束后立即用机械真空泵抽低真空，同时用管式电炉（6.8）加热镍反应管（6.6）外壁的温度达到150 ℃~200 ℃，用油扩散泵抽高真空至10^{-3} Pa，继续抽真空1 h。关闭所有镍反应管阀门V_{11}～V_{16}，10 min~15 min后，逐一打开镍反应管阀门，当动态真空保持10^{-3} Pa时，即可认为系统真空度符合要求。

7.2.3.2 加五氟化溴试剂

在镍反应管（6.6）上部套上冷却水套，下部套上液氮（5.9）杯，通过压力表观察，将反应所需用量5倍的五氟化溴用液氮冷冻法冻入镍反应管，在液氮冷冻的条件下，再抽真空至2.0×10^{-3} Pa，关闭V_{11}~V_{16}阀门。

7.2.3.3 五氟化溴与试样反应

撤下液氮（5.9）杯，在各镍反应管（6.6）套上管式加热炉（6.8），炉温由可调变压器控制。不同种类样品的反应温度不同（见表B.1），反应时间不少于6 h。

7.2.4 氧气的提取与转化

7.2.4.1 0_2的分离

反应完毕后，取下加热炉（6.8），用水浴杯使镍反应管（6.6）迅速降至室温，然后用液氮（5.9）冷冻镍反应管，这时五氟化溴及其它反应产物均呈固态形式存在，而氧气仍有较大分压。待系统真空抽至2×10^{-3} Pa，打开阀门V_{11}将氧气从其他反应产物中分离出来。

7.2.4.2 0_2的转化

氧气连续通过T_2、T_3两个液氮冷阱进入由石英玻璃管（5.21）和石墨碳棒（5.18）组成的CO_2转化系统。转化炉温度为700 ℃，由可控硅电压调节器控制。氧气与炽热石墨碳棒（使用前用氯铂酸铵饱和溶液（5.17）处理过）反应，生成CO_2。反应生成的CO_2，用液氮冻结在T_8和T_9或T_{10}和T_{11}内。反应析出的氧气全部转化完毕，热偶管真空指示回升。

7.2.4.3 产率测量

转化完毕，用液氮冷冻冷指CF将生成的CO_2转入水银压力计M中测量产率。水银压力计使用前已经标定。测完产率的样品CO_2用液氮冷冻转入样品管ST（5.23）中。关闭样品管阀门，取下收样管，制样即告结束。

7.2.4.4 0_2的直接收集

分离出的纯净的O_2也可直接用装有处理好的5 Å分子筛的样品管（5.24）在液氮温度下直接收集，然后将收集的O_2导入气体同位素质谱仪测量。

依次用7.2.4相同的程序处理全部样品。

7.2.5 废气处理

一批样品全部转化完后，将反应管（6.6）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，将镍反应管底部加热至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。

7.2.6 同位素质谱分析

7.2.6.1 同位素质谱仪调试

氧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CO_2或O_2测量程序及相应离子源参数，通入CO_2或O_2参考气。分析CO_2时采用三个接收器同时收集$^{44}M^+$（$^{12}C^{16}O^{16}O$）、$^{45}M^+$（$^{13}C^{16}O^{16}O$）和$^{46}M^+$（$^{12}C^{16}O^{18}O$ + $^{13}C^{16}O^{17}O$）离子。分析O_2时则采用三个接收器同时收集$^{32}M^+$（$^{16}O^{16}O$）、$^{33}M^+$（$^{16}O^{17}O$）和$^{34}M^+$（$^{16}O^{18}O$）离子。调节磁场强度，找出CO_2或O_2离子峰，依次进行峰对中、聚焦，查看峰形、离子流强度、离子源参数、测试精度，当离子流强度、峰型、灵敏度、稳定性处于最佳状态，$\delta^{18}O$的零δ值小于0.05‰时，达到分析要求，完成质谱仪性能调试。

7.2.6.2 同位素质谱分析

将收集有CO_2或O_2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氧同位素组成分析，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$\delta^{18}O$值。试样分析按编定程序取6~8组数据，计算平均值并给出标准偏差。

由于标准样生成的CO_2与样品产生的CO_2的碳同位素组成完全相同，无需进行$\delta^{13}C$校正。^{17}O含量很低，在一般情况下可以用$\delta^{46}CO_2$值直接代表$\delta^{18}O$值。利用O_2做工作气体，不需任何校正，可以同时测量$\delta^{17}O$和$\delta^{18}O$值。

8 分析结果的表述与计算

8.1 分析结果的表述

试样中的氧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：

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

式中：

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-SMOW 的$\delta^{18}O$ 值按下式计算。

8.2.1 单标准法

$$\delta^{18}O_{SA-V-SMOW}(‰) = \frac{\delta^{18}O_{SA-RE}+10^3}{\delta^{18}O_{ST-RE}+10^3} \times (\delta^{18}O_{ST-V-SMOW} + 10^3) - 10^3 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

$\delta^{18}O_{SA-V-SMOW}$——样品对国际标准V-SMOW的$\delta^{18}O$值；

$\delta^{18}O_{SA-RE}$——样品对参考气的$\delta^{18}O$值；

$\delta^{18}O_{ST-RE}$——工作标准对参考气的$\delta^{18}O$值；

$\delta^{18}O_{ST-V-SMOW}$——工作标准对国际标准V-SMOW的$\delta^{18}O$值。

8.2.2 双标准法

$$\delta^{18}S_{SA-V-SMOW}(‰) = \frac{\delta^{18}O_{ST_1-V-SMOW} - \delta^{18}O_{ST_2-V-SMOW}}{\delta^{18}O_{ST_1-RE} - \delta^{18}O_{ST_2-RE}} \times (\delta^{18}O_{SA-RE} - \delta^{18}O_{ST_2-RE}) + \delta^{18}O_{ST_2-V-SMOW} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

$\delta^{18}O_{ST1-V-SMOW}$——工作标准1对国际标准V-SMOW的$\delta^{18}O$值；

$\delta^{18}O_{ST2-V-SMOW}$——工作标准2对国际标准V-SMOW的$\delta^{18}O$值；

$\delta^{18}O_{ST1-RE}$——工作标准1对参考气的$\delta^{18}O$值；

$\delta^{18}O_{ST2-RE}$——工作标准2对参考气的$\delta^{18}O$值。

当样品与标准样品的$\delta^{18}O$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/T 6379的规定，选择3个不同水平值的氧同位素试样，对每个水平试样进行了方法精密度试验，方法精密度结果见表1。本方法对$\delta^{18}O$测定结果的精密度为±0.1‰。

表1 本方法对氧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 04409	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$	11.11	0.06	0.06
GBW 04410	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$	-1.75	0.05	0.08
标 2	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$	10.92	0.07	0.07

9.2 正确度

根据GB/T 6379的规定，对3个石英氧同位素标准物质GBW 04409、GBW 04410和标2进行了方法正确度试验，其正确度结果见表2。

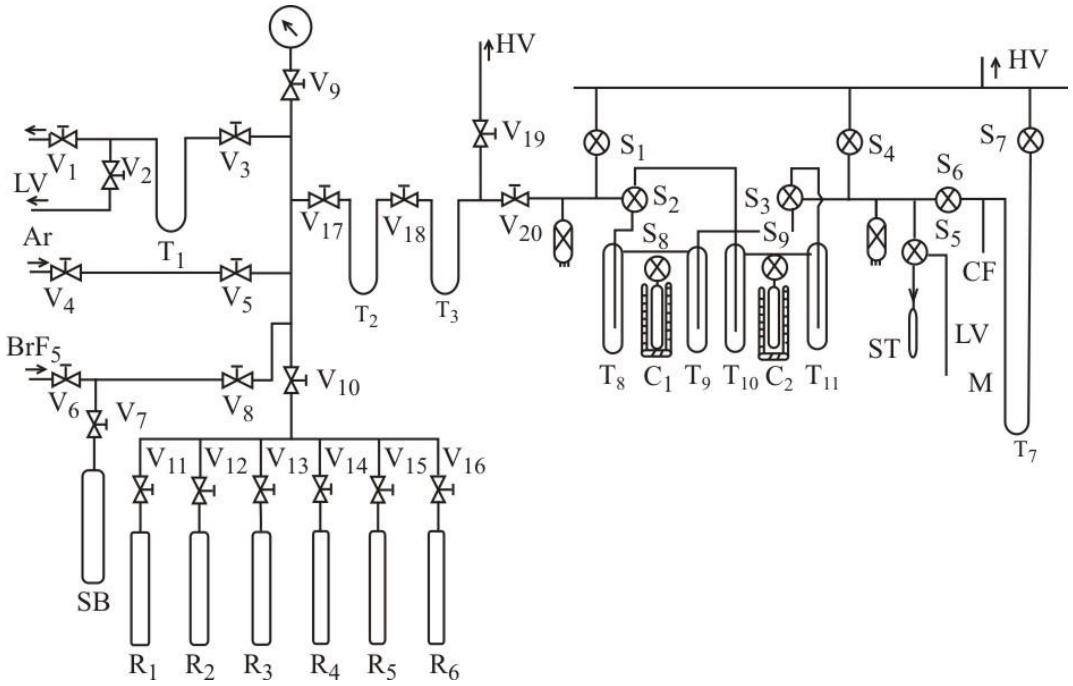
表2　本方法对石英氧同位素组成测定的正确度

项目	水平值（$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$/‰）	正确度		
		δ	$\delta-A*S_R$	$\delta+A*S_R$
GBW 04409	11.11	-0.18	-0.28	-0.07
GBW 04410	-1.75	0.01	-0.10	0.12
标 2	10.92	0.01	-0.11	0.12

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）
氧同位素分析试样制备系统示意图



R_1～R_6—镍反应管；V_1～V_{20}—金属阀门；S_1～S_9—玻璃活塞；T_1～T_9—冷阱；C_1～C_2—转换器；CF—冷指；M—U-型压力计；SB—BrF_5贮气瓶；ST—样品管；LV—通低真空；LH—通高真空。

图 A.1 氧同位素分析试样制备玻璃和金属真空系统

附 录 B
（资料性）
不同矿物及岩石样品的反应温度和反应时间

表B.1 不同矿物及岩石样品的反应温度和反应时间

样品	反应温度（℃）	反应时间（小时）	样品	反应温度（℃）	反应时间（小时）
石英	500～600	6~14	中酸性岩浆岩	520～600	6~14
长石	480～600	6~14	花岗片麻岩	520～600	6~14
云母	480～600	6~14	变沉积岩等	520～600	14
高岭石	480～600	6~14	基性、超基性岩	600～680	14
锡石	520～600	6~14	磁铁矿	580～680	14
黑钨矿	520～600	14	石榴石等	580～680	14
绿柱石等	520～600	14			

附 录 C
（资料性）
分析质量监测

表C.1 常用氧同位素标准物质氧同位素组成

标准物质	类型	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$（‰）
NBS-28	石英砂	9.60
GBW 04409	石　英	11.11±0.06
GBW 04410	石　英	-1.75±0.08

附 录 D
（资料性）
数据统计分析结果

表D.1 硅酸盐和氧化物氧同位素组成五氟化溴法测定的重复性标准差及方法偏倚估计

统计参数	水平（$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$/‰）		
	GBW 04409	GBW 04410	标 2
参加人员数目（P）	2	2	2
测试结果数（n）	4	4	4
参考值（‰）	11.11±0.06	-1.75±0.08	10.92±0.02
总体平均值（m）	10.94	-1.74	10.93
重复性标准差（S_r）	0.06	0.05	0.07
再现性标准差（S_R）	0.06	0.08	0.07
重复性限（r）	0.17	0.15	0.20
再现性限（R）	0.18	0.21	0.20
测量方法偏倚（δ）	-0.18	0.01	0.01
$\delta-A*S_R$	-0.28	-0.10	-0.11
$\delta+A*S_R$	-0.07	0.12	0.12
注：$A*S_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间			