ICS 73.080
CCS D59

DZ

中 华 人 民 共 和 国 地 质 矿 产 行 业 标 准

DZ/T0184.37—202X

地质样品同位素分析方法 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

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 37: Determination of in situ boron isotope composition in boron-rich minerals—Laser Ablation-Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma 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 2
7.1 开机 2
7.2 杯差校正 2
7.3 调谐 2
7.4 套杯 2
7.5 激光剥蚀系统与多接收器等离子体质谱仪联机 2
7.6 数据采集方法 2
7.7 数据处理 2
8 分析结果的表述与计算 2
9 精密度和正确度 3
9.1 精密度 3
9.2 正确度 3
10 质量保证与质量控制 3
附　录　A　（资料性）　数据统计分析结果 4
附　录　B　（资料性）　常用标准物质 5
参　考　文　献 6

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、中国冶金地质总局山东局测试中心、西安地质矿产研究所、中国地质大学(北京)、成都地质矿产研究所、合肥工业大学、北京科荟测试技术有限公司、天津地质矿产研究所。

本文件主要起草人：侯可军、李延河、徐进勇、朱光有。

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37部分，采用激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱技术，测定富硼矿物微区硼同位素组成。该方法稳定可靠，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、可靠的富硼矿物微区原位硼同位素测试数据。

地质样品同位素分析方法 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

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

本文件规定了富硼矿物微区原位硼同位素组成测定的激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。

本文件适用于电气石、硼镁石等富硼矿物（硼含量大于500 μg/g）硼同位素组成的微区分析测定。

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。

JJF 1159 四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范。

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

利用激光剥蚀系统对树脂靶或者岩石薄片上的富硼矿物颗粒进行剥蚀，产生的气溶胶通过载气吹入多接收器等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）中，进行同位素比值分析，对质量歧视和同位素分馏进行校正，得到富硼矿物硼同位素（$\delta^{11}B$）组成。

5 试剂材料

5.1 高纯氦气（He），纯度≥ 99.999%。

5.2 液氩，纯度≥99.996%。

5.3　2%硝酸水溶液。
5.4　硼同位素丰度比调谐液（1000 μg/g B）。
5.5　硼同位素微区标准，如 NIST SRM610（玻璃）或 IAEA B4（电气石）。

6　仪器设备

6.1　多接收器等离子体质谱仪（MC-ICP-MS），按 JJF1159 标准经过检定或校准。
6.2　激光剥蚀系统，能量密度大于 3 J/cm^2。

7　分析步骤

7.1　开机

开机，用2%硝酸水溶液进样。

7.2　杯差校正

使用仪器软件中的杯差校正程序对各个法拉第杯的响应系数进行校正，校正后的数据存储后应用到测量方法中。

7.3　调谐

打开分析器阀门，用硼同位素丰度比调谐液（1000 μg/g B）进样，调节仪器的各项参数，如高压、磁场、炬管位置、载气流速、离子透镜参数等，使法拉第杯上接收到最大强度的离子流，磁场扫描得到的离子峰形表现为稳定的两侧对称的梯形平顶峰，^{11}B的峰顶离子流强度一般应达到2V以上。

7.4　套杯

在调谐状态下，调节法拉第杯的位置，使其同时分别接收^{10}B和^{11}B离子流，并通过进一步的微调，使各杯接收到的同位素离子流的峰中心重合，峰形近似。

7.5　激光剥蚀系统与多接收器等离子体质谱仪联机

采用合适的激光束斑直径、激光能量密度和激光频率，剥蚀产生的样品气溶胶由高纯氦气带入MC-ICP-MS，^{11}B的峰顶离子流强度一般应达到5V以上,设置合适的同位素测试积分时间。

7.6　数据采集方法

使用仪器软件编制硼同位素丰度比测量方法，测量组数（block）设为1，每组测量200个数据，同时静态接收^{10}B和^{11}B信号。

7.7　数据处理

轻质量离子（如硼离子等）在MC-ICP-MS测试过程中，因为空间电荷效应等导致较大的质量歧视，所以必须对仪器质量歧视进行校正。本方法采用标准-样品-标准交叉法进行质量歧视校正。该方法假定整个分析过程中外部标准的分馏与样品相同，即利用仪器对样品测试前后两个标样的质量歧视因子对样品进行校正。

8　分析结果的表述与计算

试样中的硼氧同位素组成以其相对标准样品中相应同位素比值的千分差表示，即：

$$\delta^{11}\mathrm{B}_{\mathrm{SRM951}}(‰) = \left[\frac{\left(^{11}\mathrm{B}/^{10}\mathrm{B}\right)_{\mathrm{SA}}}{\left(^{11}\mathrm{B}/^{10}\mathrm{B}\right)_{\mathrm{ST}}} - 1\right] \times 10^{3} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

SA——待测样品

ST——标准为NIST SRM951硼酸标准（$^{11}\mathrm{B}/^{10}\mathrm{B}_{\mathrm{SRM951}} = 4.05003$）。

在微区分析过程中，以美国国家标准技术研究所的NIST SRM610玻璃或IAEA B4作为外标，获得结果换算为相对NIST SRM951硼酸标准的值。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

按GB/T 6379.2的规定方法，受条件所限，选择2个不同水平的硼同位素电气石标样在3家实验室8个实验员开展了5次测试，对方法精密度进行了试验，得到的精密度数据见表1。

表1 方法精密度

对象	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
$\delta^{11}\mathrm{B}_{\mathrm{SRM951}}$（‰）	-8.41~-12.97	0.77	0.80
注：m-为测试结果的总平均值			

9.2 正确度

按照按GB/T 6379.4的规定方法，选择2个不同水平的硼同位素电气石标样，在3个实验室进行方法正确度试验，得到方法正确度数据见表A.1。

10 质量保证与质量控制

10.1 操作人员应按照国家相关规定，并具备从事相应实验技术的能力；

10.2 仪器定期检定或校准，在有效使用期内；

10.3 分析测试过程中，采用标准-样品-标准交叉法进行质量歧视和分馏校正，采用标准物质和重复样进行全流程质量监控，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）
数据统计分析结果

协作试验数据统计分析结果参见表A.1。

表A.1 电气石硼同位素组成（$\delta^{11}B_{SRM951}$）组成测定的重复性与再现性标准差及方法偏倚

统计参数	水平	
	1	2
参加实验室数目（p）	4	4
可接受实验数目（p）	8	8
参考值	-8.71	-12.22
总体平均值（m）	-8.41	-12.98
重复性标准差（S_r）	0.27	0.23
再现性标准差（S_R）	0.28	0.23
重复性限（r）	0.77	0.65
再现性限（R）	0.80	0.64
方法偏倚（δ）	0.30	-0.76
$\delta-A*S_R$	0.09	-0.93
$\delta+A*S_R$	0.51	-0.59

附 录 B
（资料性）
常用标准物质

常用标样硼同位素组成见表B.1。

表B.1 常用标样硼同位素组成推荐值

国际标准物质	类型	$\delta^{11}B_{SRM951}$ (‰)
NIST SRM610	玻璃	-0.25
IAEA B4	电气石	-8.67±0.30

参 考 文 献

[1] Hou K J, Li Y H, Xiao Y K, et al. In situ Boron isotope measurements of natural geological materials by LA-MC-ICP-MS. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4064-9

[2] Ishikawa T and Tera F. Source, composition and distribution of fluid in the Kurile mantle wedge: constraints from across-arc variations of B/Nb and B isotopes. Earth Planet Sci Lett, 1997, 152:123 – 138

[3] Ishikawa T, Tera Fand Nakazawa T. Boron isotope and trace element systematics of the three volcanic zones in the Kamchatka arc. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 4523 - 4537