ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T0184.24—202X
代替 DZ/T0184.20-1997

地质样品同位素分析方法 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

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 24: Determination of oxygen isotope composition in water and fluid inclusion water of non-oxygen-bearing 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 7
2 规范性引用文件 7
3 术语和定义 7
4 方法原理 7
5 试剂和材料 7
6 仪器设备 8
7 分析步骤 9
7.1 准备工作 9
7.2 样品分析步骤 10
8 分析结果的表述与计算 11
8.1 分析结果的表述 11
8.2 分析结果的计算 11
9 精密度和正确度 12
10 质量保证与控制 12
附　录　A　（资料性）　微量水氧同位素分析制样系统 13
附　录　B　（资料性）　分析质量监测 14
附　录　C　（资料性）　数据统计分析结果 15

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 0184.20-1997《同位素地质样品分析方法第20部分：水和不含氧矿物包裹体水中氧同位素组成的五氟化溴法测定》，与DZ/T 0184.20-1997相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——修改了本文件的名称（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，增加了同位素质谱仪调试内容（见7.2.5）；

——删除了毛细管的准备等内容（见7.2.1）

——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）；

——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、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24部分，采用气体同位素比值质谱仪五氟化溴方法，测定微量水和非含氧矿物包裹体水的氧同位素组成。该方法稳定可靠，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、可靠的微量水和非含氧矿物包裹体水的氧同位素测试数据。

地质样品同位素分析方法
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

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水和不含氧矿物包裹体水中氧同位素组成的分析方法。

本文件适用于水量不小于2 μL的水样和萤石、硫化物矿物（闪锌矿、方铅矿等）包裹体水氧同位素组成的测定。

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

水和不含氧矿物包裹体中水试样在真空300 ℃条件下于镍反应管中与纯五氟化溴试剂进行恒温反应生成氧气，用冷冻法分离生成的BrF_3、HF等杂质组份，收集纯净的氧气，O_2于700 ℃在铂催化剂的作用下与石墨进行恒温反应，生成的二氧化碳，冷冻收集二氧化碳气体，利用气体质谱进行同位素分析。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(HCl) = 1%，由 5.3 与 5.1 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℃）。
5.8 120 号汽油。
5.9 饱和石灰水（桶装）。
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。
5.11 液氮。
5.12 干冰。
5.13 干冰-丙酮冷冻液，由 5.12 和 5.11 配制，现配现用。
5.14 液氮-无水乙醇冷液（约-78 ℃），由 5.5 与 5.11 配制。
5.15 氯铂酸铵饱和溶液。
5.16 石墨棒，光谱纯，使用前用氯铂酸铵饱和溶液（5.15）处理。
5.17 不锈钢真空阀门（二通、三通）。
5.18 玻璃真空阀门（二通、三通）
5.19 聚四氟乙烯垫圈。
5.20 真空密封橡胶垫。
5.21 钢瓶氩气。
5.22 保温杯。
5.23 玻璃样品管。
5.24 95 料玻璃管。
5.25 国际标准物质：SLAP 和 V-SMOW 等标准水样。
5.26 国家标准物质：GBW(E) 070016，GBW(E) 070017 等标准水样。
5.27 质谱分析用参考气。

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 气相色谱仪。
6.5 恒温电热干燥箱。
6.6 水样进样器，10 μL。
6.7 干燥皿。
6.8 马弗炉。
6.9 镍反应器，自制。
6.10 管式电炉，自制。
6.11 冷却水装置。
6.12 可调变压器，2 kVA，1 kVA。
6.13 机械真空泵，极限真空 10^{-1} Pa。
6.14 油扩散泵，极限真空 10^{-4} Pa 。
6.15 热偶真空计。

6.16 电离真空计。
6.17 电热丝带，自绕在真空系统金属管道上。
6.18 加热带。
6.19 电热吹风机。
6.20 真空探漏仪。
6.21 数字直读温度计。
6.22 玛瑙研钵。
6.23 标准筛。
6.24 五氟化溴储存罐
6.25 微量水氧同位素分析制样系统，见附录 A。

7 分析步骤

7.1 准备工作

7.1.1 不含氧矿物包裹体的处理

对于纯净的不含氧矿物包裹体样品（粒径为 0.25 mm~0.5 mm），以去离子水（5.1）洗净，于 105 ℃干燥箱（6.5）内烘干 48 h，取出放在干燥皿（6.7）中待用。

7.1.2 石墨棒处理

石墨棒（5.16）使用前用氯铂酸铵饱和溶液（5.15）浸泡 1 周，于 105 ℃干燥箱（6.5）内烘干，缠上铂金丝，装入 CO_2 转换器（C1）的石英管中，加热至 700 ℃，抽高真空至 2×10^{-3} Pa ，持续 2 h。

7.1.3 五氟化溴的纯化

购买的钢瓶五氟化溴（5.10）纯度不高，含有相当数量的 CF_4、SiF_4 和 SF_6、必须经反复纯化后方能使用。方法是将五氟化溴储存罐（6.24）连接到微量水氧同位素分析制样系统（6.25）（见附录 A），确保密封良好。将冷阱 T_1-T_3（见附录 A）套上液氮（5.11）杯，缓慢逐级打开阀门（5.17），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（6.13）和油扩散泵（6.14）抽真空。用干冰-乙醇混合冷冻液（5.14）冷冻镍反应器（6.9），隔离抽空后，打开五氟化溴储存罐（5.24）阀门，五氟化溴蒸汽自动扩散冷冻入反应器（6.9）R_1-R_3 中，约 1 h 后，关闭储存罐（5.24）阀门，从系统中撤离五氟化溴储存罐，并放置于安全场所。

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（6.9）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。

7.1.4 玻璃样品管的清洗

玻璃样品管（5.23）的标准磨口及活塞部分的油脂在使用 2 个月左右后，应预先用汽油（5.8）和无水乙醇（5.5）清洗干净，烘干后，重新涂以真空油脂（5.7），并使其密封良好，没有气纹，塞芯转动自如。

7.1.5 真空系统的准备

根据实际情况，依次用汽油（5.8）和无水乙醇（5.5）清洗制样系统（6.25，附录 A）的玻璃真空系统玻璃活塞（5.18）上的真空油脂，并重新涂以新的真空油脂（5.7），确保活塞密封良好，塞芯转动

自如。检查金属系统（见附录 A）阀门（5.17）及垫圈（5.19）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，系统剩余气体压强达到 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 水样分析

7.2.1.1 将金属系统中金属主管道和镍反应器在真空条件下充入约 0.1 MPa 的氩气（5.21）。然后将装有真空密封橡胶垫（5.20）的微量水进样器（6.6），接入真空系统，立即抽真空。用管式电炉（6.10）加热镍反应管至 300 ℃，并用电热丝带（6.17）将整个金属主管道加热至 100 ℃去气，抽真空去气 1 h，真空达到 2×10^{-3} Pa。

7.2.1.2 给镍反应器（6.9）R_1 套上液氮（5.11），打开 V_{11} 金属阀门（5.17），往镍反应器（6.9）R_1 中冻入纯化好的五氟化溴，依次抽低真空和高真空，当真空度达到 2×10^{-3} Pa 后，关闭 V_{11} 阀门（5.17）。用微量注射器吸取 6 μL～8 μL 水样，通过真空密封橡胶垫注入微量水进样器 W1 中，打开阀门 S_{10}、V_{16}、V_{11}，5 min 内试样水即被完全冻入镍反应器。关闭阀门 S_{10}、V_{16}、V_{11}，撤离镍反应器下面的液氮杯，用管式电炉（6.10）将反应管加热至 300 ℃，使水与五氟化溴反应 20 min。

7.2.1.3 反应完毕后，取下加热炉，用水浴杯使反应器迅速降至室温。然后用液氮冷冻镍反应器 R_1，这时五氟化溴及其他反应产物均呈固态形式存在，而氧气呈气态。待真空抽至 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。氧气连续通过 T_2、T_3 两个液氮冷阱进入二氧化碳转化系统。转化炉温度为 700 ℃，由可控硅控制。氧气与炽热碳棒反应，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。

7.2.2 矿物包裹体水的分析

将 3~4 g 纯净的不含氧矿物包裹体样品装入石英样品管 W_2 中，然后接入真空系统。低温（根据包裹体测温资料确定温度，如无测温资料，一般用 110 ℃）加热样品管去气，以去除吸附水及次生包裹体水，真空度达到 2×10^{-3} Pa。

关上反应管 R_2～R_5 的金属阀门，将 R_1 反应管套上液氮（5.11），石英样品管加热至 300 ℃～400 ℃（萤石 400 ℃；闪锌矿、方铅矿 320 ℃）使包裹体爆裂释放出所含水分并与五氟化溴反应，爆裂时间为 30 min。爆裂出来的矿物包裹体水被液氮（5.11）冻入反应管 R_1 中，撤下反应管的液氮，换套上温度为 –78 ℃的混合冷液（5.13），抽低真空和高真空，当真空达到 2×10^{-3} Pa 后，关闭抽气阀门，打开阀门 V_8，往反应管中冻入纯化后的五氟化溴，撤去反应管的混合冷液（5.13）杯。用管式电炉（6.10）将反应管加热至 300 ℃，使水与五氟化溴反应 20 min。

反应完毕后，取下加热炉，用水浴杯使反应器迅速降至室温。然后用液氮冷冻反应器，这时五氟化溴及其他反应产物均呈固态形式存在，而氧气呈气态。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。氧气连续通过 T_2、T_3 两个液氮冷阱进入二氧化碳转化系统。转化炉温度为 700 ℃，由可控规控制。氧气与炽热碳棒反应，生成二氧化碳。反应生成的二氧化碳，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。

7.2.3 产率测量

转化完毕，用冷指 CF 将生成的二氧化碳转入水银压力计 M 中测量产率。水银压力计使用前已经标定。测过产率的样品二氧化碳用液氮转入样品管 ST（5.23）中。取下样品管 ST，送质谱分析其同位素组成。

7.2.4 废气处理

一批样品全部转化完后，将反应器中残余的五氟化溴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 ℃。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（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。

7.2.5 同位素质谱分析

同位素分析在气体同位素质谱仪（6.1）上进行，分析时采用三接收器同时收集质量数为 $^{44}CO_2$、$^{45}CO_2$ 和 $^{46}CO_2$ 的离子。调节磁场强度，找出 CO_2 离子峰，依次对 CO_2 参考气（5.27）进行峰对中、查看峰形、离子流强度、聚焦、优化离子源参数、进行零 δ 测试。当零 δ 值绝对值小于 0.05‰时，开始 CO_2 样品质谱测试。通过待测样品与工作标准比较，由联机计算机直接给出样品相对于工作标准的 $\delta^{45}CO_2$ 和 $\delta^{46}CO_2$ 值，试样分析按设定程序测定 6~8 组数据，计算平均值并给出测定精度。

由于标准与样品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。

8 分析结果的表述与计算

8.1 分析结果的表述

试样中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：

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

式中：

SA——待测样品；

ST——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：

$\delta^{18}O_{SA-V\text{-}SMOW}$——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；

$\delta^{18}O_{ST-V\text{-}SMOW}$——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：

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

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

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

$\delta^{18}O_{ST2\text{-}RE}$——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

根据GB/T 6379的规定，选择2个不同水平水氧同位素标准物质GBW(E) 070016、GBW(E) 070017，进行了方法精密度试验和方法正确度试验。方法精密度见表1，本方法对微量水中氧同位素测定的精密度为±0.4‰，对矿物包裹体水的测定精密度为±1‰。方法正确度结果见表2。

表1 本方法对微量水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(E) 070016	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$	-0.90±0.04	0.12	0.14
GBW(E) 070017	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$	-19.74±0.14	0.34	0.45

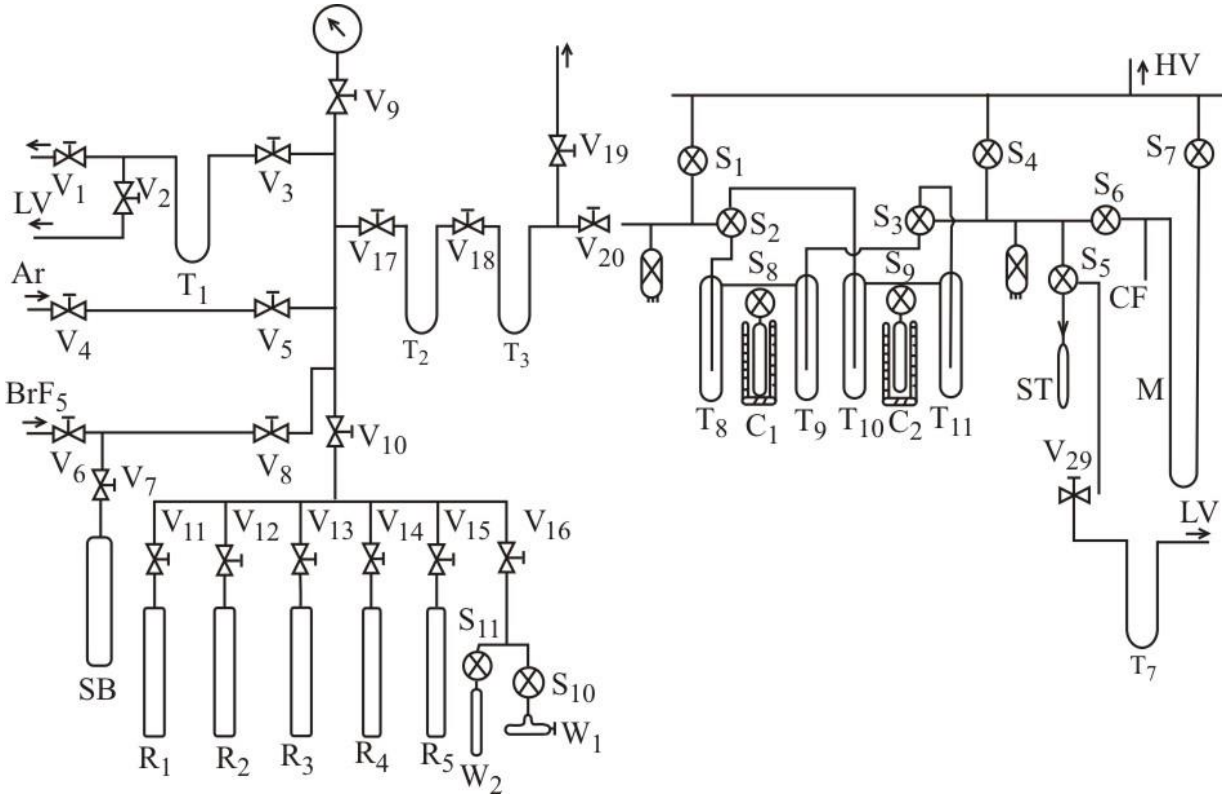
表2 本方法对微量水氧同位素组成测定的正确度

项目	水平值（$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$/‰）	正确度		
		δ	δ-$A*S_R$	δ+$A*S_R$
GBW(E) 070016	-0.90±0.04	0.24	0.03	0.46
GBW(E) 070017	-19.74±0.14	0.16	-0.52	0.83

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）
微量水氧同位素分析制样系统



R_1～R_6－反应器；V_1～V_{29}－金属阀门；S_1～S_{11}－玻璃活塞；T_1～T_9－冷阱；C_1～C_2－转换器；CF－冷指；MU－形压力计；SB-BrF_5贮存器；ST－样品管；LV－通低真空；HV－通高真空；W_1－微量水进样器；W_2－石英样品管

表A.1 微量水氧同位素分析制样装置（真空系统）

附 录 B
（资料性）
分析质量监测

常用氢氧同位素标准物质的数据表。其δD和δ^{18}O均以国际标准V-SMOW为比照标准。

表B.1 常用氢、氧同位素标准水样的数据

标准物质	类型	$\delta D_{V\text{-}SMOW}$（‰）	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$（‰）
V-SMOW	水	-0.2	0
V-SMOW	水	-0.2	0
SLAP	水	-428	-55.5
GISP	水	-189.7	-24.79
GBW 04401	水	-0.4±1.0	0.32±0.19
GBW 04402	水	-64.8±1.1	-8.79±0.14
GBW 04403	水	-189.1±1.1	-24.52±0.20
GBW 04404	水	-428.3±1.2	-55.16±0.24
GBW(E) 070016	水	-4.8±0.9	-0.90±0.04
注：V-SMOW为平均标准海水国际通用标准，其δD和δ^{18}O被定义为零，该标准水的D/H比的绝对值为$(155.76\pm0.05)\times10^{-6}$；$^{18}O/^{16}O$比的绝对值为$(2005.20\pm0.45)\times10^{-6}$			

附 录 C
（资料性）
数据统计分析结果

表C.1 水和非含氧矿物包裹体水氧同位素组成五氟化溴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	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$（‰）	
	水平1（GBW(E) 070016）	水平2（GBW(E) 070017）
参加人员数目（P）	2	2
测试结果数（n）	4	4
参考值（‰）	-0.90±0.04	-19.74±0.14
总体平均值（m）	-0.66	-19.58
重复性标准差（S_r）	0.12	0.34
再现性标准（S_R）	0.14	0.45
重复性限（r）	0.34	0.95
再现性限（R）	0.40	1.28
测量方法偏倚（δ）	0.24	0.16
δ-A*S_R	0.03	-0.52
δ+A*S_R	0.46	0.83
注：A*S_R为测量方法偏倚的95%置信区间		