ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T0184.27—202X

地质样品同位素分析方法 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

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 27: Determination of carbon and oxygen isotope compositions in carbonate rocks and minerals—Phosphoric acid digestion-Continuous flow 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
6.1 样品制备装置 2
6.2 气体稳定同位素比值质谱仪 2
7 分析步骤 2
7.1 仪器调试 2
7.2 测试步骤 3
8 分析结果的表述和计算 4
8.1 分析结果的表述 4
8.2 分析结果的计算 4
8.3 有效位数 5
9 精密度和正确度 5
9.1 精密度 5
9.2 正确度 6
10 质量保证和控制 6
附　录　A　（资料性）　标准物质推荐值 7
附　录　B　（资料性）　仪器参考工作条件 8
附　录　C　（资料性）　方法精密度与正确度 9
参　考　文　献 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。

本次对于DZ/T 0184.1～22-1997的修订，将DZ/T 0184.2-1997和DZ/T 0184.3-1997合并为DZ/T 0184.2-202X，共修订21个部分，新制定16个部分，并按照年龄测定范围从老到轻、稳定同位素质量数从大到小的原则，对各部分的排序进行了调整。

本文件为新制定标准。

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：胡斌、范昌福、高建飞、李延河。

本文件于202X年首次发布。

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27部分，采用气体同位素比值质谱仪连续流磷酸法，测定碳酸盐岩和矿物的碳氧同位素组成。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、可靠的碳酸盐岩和矿物的碳氧同位素测试数据。

地质样品同位素分析方法
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

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

本文件标准规定了碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的连续流磷酸法测定。

本文件适用于无机碳含量（单质碳除外）不少于12 μg的灰岩、方解石、文石、碳酸锂等碳酸盐岩和矿物样品中碳氧同位素组成的磷酸法连续流在线测定。

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

在恒温条件下，碳酸盐岩或矿物与磷酸反应生成CO_2，完全反应后生成的CO_2气体在He载气携带下通过水阱去水，经恒温色谱柱与杂质气体分离，导入连续流气体同位素比质谱仪进行同位素比值分析。

5 试剂和材料

5.1 注射器。

5.2 硅硼酸盐玻璃反应瓶，12 mL。该类顶空进样瓶的瓶盖和密封垫片应具备在 72 °C 以上的温度条件下工作的耐热性，保证顶空进样瓶在该温度下的气密性。

5.3 纯磷酸（H_3PO_4），优级纯，98~99%。**警示—磷酸为中强酸，具有腐蚀性。**

5.4 高纯二氧化碳（CO_2），纯度≥ 99.999%。

5.5 高纯氦气（He），纯度≥99.999%。
5.6 碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成标准物质（见表 A.1）。
5.7 安全防护工具，无粉橡胶手套、口罩、护目镜、防护衣等。
5.8 盐酸，φ(HCl)≈18%，优级纯。

6 仪器设备

6.1 样品制备装置

自动进样器或自动进样装置，恒温样品盘（温度精度±0.1 ℃），进样针和吹气针，去水装置（如Nafion管），恒温色谱柱（温度精度±0.1 ℃；PoraPLOT Q，25 m × 0.32 mm I.D.），及气路装置（毛细管，八通阀，调压阀等）；自动加酸还需装备酸泵和酸针。

6.2 气体稳定同位素比值质谱仪

配备连续流（continuous-flow）模块和能够同时接收*m/z* 44~46束流的多接收器阵列，分析精度优于0.01‰。

注：与分析方法的精度不同，此处的“分析精度”为仪器的一项技术指标，指单次质谱连续流分析采集的多组数据的偏差。

6.3 分析天平，感量 0.01 mg。

7 分析步骤

7.1 仪器调试

7.1.1 开机

打开气体同位素比质谱仪（6.2）的电源及控制软件，启动机械泵和涡轮分子泵对质谱分析系统抽真空，使分析系统高真空＜5×10^{-8} mBar。

7.1.2 仪器预热

将离子源、针阀等部件通电预热 1 h，使其工作稳定。

7.1.3 开针阀

打开针阀[1)]，平衡 5 min 后，打开离子源，使其达到稳定状态。

7.1.4 通入参考气

将质谱仪的高压、磁场等参数调到 CO_2 测量状态，通入参考气。

7.1.5 峰对中（peak center）

扫描加速电压，保证目标气体所有同位素分子电离形成的离子束都在信号坪区，以保证测量过程中接收器中得到的束流信号稳定。

7.1.6 自动聚焦（autofocus）

1）质谱打开针阀之前，必须先关离子源。

调谐离子源的发射电流、电子能量、阱电压、离子透镜系统等各项参数，保证目标信号的峰形、灵敏度以及线性处于最佳状态。

7.1.7 内精度测试（on/off test）

程序控制参考气阀门连续开/关 10 次，获得相同条件下测得的连续 10 个参考气脉冲信号，统计测量内精度，若 10 个脉冲的 $\delta^{13}C$ 结果的标准偏差小于 0.05‰，$\delta^{18}O$ 结果的标准偏差小于 0.05‰，表明仪器工作状态正常，可进行样品分析。

7.1.8 线性测试

为了保证仪器线性范围，调节 CO_2 参考气的稀释比，使 10 个参考气脉冲的 *m/z* 44 信号强度从 2000 mV 逐级增加到 6500 mV，测得 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 结果的线性偏差应小于 0.06 ‰/V。若 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 结果的线性偏差大于 0.06 ‰/V，则进行 7.1.6 操作，直至线性偏差小于 0.06 ‰/V。

7.2 测试步骤

7.2.1 取样

碳酸盐样品应先研磨至 200 目。向 12 mL 硅硼酸盐玻璃顶空进样瓶中（5.2）加入含碳量约 12 μg 的碳酸盐样品，盖好瓶盖。顶空进样瓶应预先用超纯水洗净，新进样瓶应先用盐酸（5.9）预处理。

7.2.2 充气

将装好样品并盖好瓶盖的顶空进样瓶（5.2）放置在恒温样品盘中。将吹气针连接在吹气气路和自动进样器上，打开 He 气阀门，将 He 气压力调节至~0.2 MPa，使吹气针中的 He 气流速为>100 mL/min。设定充气时间为 8~10 min，将顶空进样瓶中的空气吹净。

7.2.3 加酸与反应

提前将恒温样品盘的温度设置为 72 °C。待温度稳定后，安装酸针，设定酸泵程序，向充气完毕的样品中滴加 5~8 滴磷酸（5.3）；或待温度稳定后，用 2 mL 注射器（5.1）向放置在样品盘中已预热好的顶空进样瓶（5.2）中加入 5~8 滴磷酸（5.3），使磷酸覆盖样品瓶底部。无论使用酸泵还是注射器手动加酸，都应控制在最后一滴酸加完后使残余的酸回流，避免污染垫片造成堵针。仪器设置条件见表 B.1，不同样品与磷酸在恒温样品盘中反应时间见表 B.2。

7.2.4 自动进样器设置

保持针阀处于打开状态，待系统 *m/z* 44~46 束流信号的本底值稳定。将进样针安装在进样气路和自动进样器上，设置 PoraPLOT Q 柱温度为 35-70 °C。待系统本底和色谱柱温度稳定后开始测量。

7.2.5 测量

CO_2 在 He 载气（10 mL/min）的携带下，通过去水阱（如 Nafion 管），经定量环进入恒温色谱柱与 N_2O、有机质等杂质气体分离，最后进入气体同位素比质谱仪，通过测量样品的 *m/z* 45、*m/z* 46 与 *m/z* 44 的比值，并与已知同位素组成的工作参考气的比值进行比对，得到样品的 $\delta^{13}C$ 与 $\delta^{18}O$，通过同一批测试的碳氧同位素标准物质（应为样品数量的 15-30%）进行校正，最终溯源至 V-PDB 基准，得到样品的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 与 $\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$。测试时每个样品采集 3-5 组参考气峰和 6~10 组样品峰，取 6~10 组样品峰的平均值为其最终测定结果。测量时应保证样品信号强度处于质谱仪线性范围内，且 *m/z* 44~46 信号无杂质峰。若观察到杂质峰，则说明样品中混入了杂质气体，可能包含大气 CO_2，测量结果不可靠，需重新取样测量。

8 分析结果的表述和计算

8.1 分析结果的表述

8.1.1 碳同位素

碳同位素分析结果以其相对标准样品中相应同位素比值的千分差表示，即：

$$\delta^{13}C_{V-PDB}(‰) = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{SA}}{(^{13}C/^{12}C)_{V-PDB}} - 1\right] \times 10^3 \quad (1)$$

式中：

$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$——样品相对于国际标准V-PDB的碳同位素组成；

$(^{13}C/^{12}C)_{SA}$——样品的$^{13}C/^{12}C$同位素比值；

$(^{13}C/^{12}C)_{V\text{-}PDB}$——国际标准V-PDB的$^{13}C/^{12}C$同位素比值。

8.1.2 氧同位素

$$\delta^{18}O_{V-PDB}(‰) = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{SA}}{(^{18}O/^{16}O)_{V-PDB}} - 1\right] \times 10^3 \quad (2)$$

式中：

$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$——样品相对于国际标准V-PDB的氧同位素比值；

$(^{18}O/^{16}O)_{SA}$——样品的$^{18}O/^{16}O$同位素比值；

$(^{18}O/^{16}O)_{V\text{-}PDB}$——国际标准V-PDB的$^{18}O/^{16}O$同位素比值。

8.2 分析结果的计算

所测的氧同位素组成结果，不管用何种工作标准，都要将工作标准校准到国际标准V-SMOW的值，按下述公式自动计算$\delta^{18}O$值。

8.2.1 单标准法

8.2.1.1 碳同位素

碳酸盐岩和矿物碳同位素组成结果需追溯至国际标准V-PDB的值，按下述公式（3）计算：

$$\delta^{13}C_{V-PDB}(‰) = \frac{\delta^{13}C_{SA-RE}+10^3}{\delta^{13}C_{ST-RE}+10^3} \times (\delta^{13}C_{ST-V-PDB} + 10^3) - 10^3 \quad (3)$$

式中：

$\delta^{13}C_{SA\text{-}RE}$——样品相对参考气的$\delta^{13}C$值；

$\delta^{13}C_{ST\text{-}RE}$——工作标准相对参考气的$\delta^{13}C$值；

$\delta^{13}C_{ST\text{-}V\text{-}PDB}$——工作标准相对国际标准V-PDB的$\delta^{13}C$值。

8.2.1.2 氧同位素

碳酸盐岩和矿物碳同位素组成结果需追溯至国际标准V-PDB的值，按下述公式（3）计算：

$$\delta^{18}O_{V-PDB}(‰) = \frac{\delta^{18}O_{SA-RE}+10^3}{\delta^{18}O_{ST-RE}+10^3} \times (\delta^{18}O_{ST-V-PDB} + 10^3) - 10^3 \quad (4)$$

式中：

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

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

$\delta^{18}O_{ST\text{-}V\text{-}PDB}$——工作标准相对国际标准V-PDB的$\delta^{18}O$值。

8.2.2 多标准法

由于连续流测量方法的样品信号与参考气信号无法严格匹配，因此不推荐采用单标准法，绝大多数情况下都应采用多标准法，即通过多个标准的测量值与推荐值建立校正曲线，并将样品测量值代入得到样品的校正值。多标准校正按以下步骤进行。

8.2.2.1 校正曲线的绘制

利用3-5个碳氧同位素组成不同的标准物质的测量值和真实值（接受值）进行线性回归得到以下校正曲线和校正方程：

$$y_{STD} = ax_{STD} + b \quad (5)$$

式中：

a——曲线斜率；

b——曲线截距；

x_{STD}——标准测量值；

y_{STD}——标准真实值；

8.2.2.2 结果修正

将样品的测量值代入公式（6）中计算得出样品的校正值。

$$y_{SA} = ax_{SA} + b \quad (6)$$

式中：

a——公式（5）的斜率；

b——公式（5）的截距；

x_{SA}——样品测量值；

y_{SA}——样品校正值；

8.3 有效位数

碳同位素值（$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$）和氧同位素值（$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$）保留小数点一位。数字修约按GB 8170执行。具体检测项目有效位数的保留见DZ/T 0184的各部分及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》中的规定。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

按GB/T 6379.2的规定方法，选择6个不同梯度同位素比值范围的碳酸盐岩和矿物试样，在8家实验室进行了方法精密度试验，统计得到的方法精密度数据，见表1。

表1 方法精密度

分析项目	水平范围 m（‰）	重复性限 r	再现性限 R
$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$（‰）	从-10.85 到+2.46	0.06	0.07
$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$（‰）	从-24.12 到-2.37	0.11	0.13

9.2 正确度

按照按GB/T 6379.4的规定方法，选择五个不同同位素比值范围的碳酸盐试样，在八个实验室进行方法正确度试验，得到方法正确度数据（见表C.1）。

10 质量保证和控制

每批样品按不少于15%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）
标准物质推荐值

表A.1 碳酸盐岩和矿物碳氧同位素标准物质推荐值（参考国际纯粹与应用化学联合会同位素丰度与原子量委员会）

标准物质	类 型	$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$ (‰)
LSVEC	碳酸锂	-46.6	-26.44
NBS 18	火成碳酸岩	-5.01	-23.01
NBS 19	大理岩	+1.95	-2.20
GBW 04405	灰岩	0.57	-8.49
GBW 04406	碳酸钙试剂	-10.85	-12.40
GBW 04416	大理岩	1.61	-11.59
GBW 04417	热液方解石	-6.06	-24.12

附 录 B
（资料性）
仪器参考工作条件

仪器参考工作条件见表B.1。

表B.1 仪器参考工作条件

参数	设定值	参数	设定值
氦气流速（充气）	100 mL/min	氦气流速（测量）	10 mL/min
充气时间	10 min	反应时间（对方解石、灰岩）	1~4 h
样品盘温度	72 ℃	色谱柱温度	70 ℃
样品峰数量	10	参考气峰数量	4~5

各种碳酸盐岩和矿物的分析条件见表B.2。

表B.2 常见碳酸盐岩和矿物与磷酸反应的条件

岩石/矿物名称	反应温度（℃）	反应时间（h）
方解石	72	1~4
文石	72	1~4
碳酸锂	72	1~4
灰岩	72	1~4
大理岩	72	1~4
白云石	72	24
白云岩	72	24
菱铁矿	72	48

附 录 C
（资料性）
方法精密度与正确度

表C.1 碳酸盐中碳氧同位素组成测定的重复性与再现性标准差及测量方法偏倚的估计

统计参数	水平 1		水平 2		水平 3		水平 4		水平5	
	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
参加实验室数目（p）	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
可接受实验室数（p）	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
参考值	+1.61	-11.59	-6.06	-24.12	+0.57	-8.49	-10.85	-12.40	+2.46	-2.37
总体平均值（m）	+1.54	-11.63	-6.05	-24.13	+0.63	-8.51	-10.87	-12.34	+2.47	-2.42
重复性标准差（S_r）	0.06	0.09	0.14	0.14	0.04	0.10	0.03	0.11	0.04	0.11
再现性标准差（S_R）	0.06	0.11	0.15	0.15	0.05	0.14	0.04	0.13	0.06	0.13
重复性限（r）	0.16	0.24	0.39	0.38	0.12	0.29	0.09	0.31	0.12	0.32
再现性限（R）	0.18	0.30	0.41	0.43	0.13	0.40	0.12	0.37	0.17	0.36
测量方法偏倚（δ）	-0.068	-0.040	0.014	-0.012	0.061	-0.016	-0.018	0.063	0.007	-0.046

参 考 文 献

[1] Duhr A. and Hilkert A. W. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ Determination of Carbonates Using Thermo Scientific GasBench II. Application Note: 30050. Thermo Scientific.

[2] Paul D. and Skrzypek G. (2007). Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry. Int. J. Mass Spetrom. **262**: 180-186

[3] 朱园园, 邱海鸥, 杜永, 汤志勇, 帅琴, 宋虎跃. (2014). 应用Gasbench II - IRMS优化碳氧同位素分析方法. 岩矿测试**33**(6): 789-794