ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.31—202×

地质样品同位素分析方法 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

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 31: Determination of carbon isotope composition of particle organic carbon in water samples—combustion-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 2
5.1 试剂 2
5.2 材料 2
6 仪器设备 2
7 分析步骤 3
7.1 样品采集和保存 3
7.2 样品处理 3
7.3 仪器调试 3
7.4 样品制备 4
7.5 质谱分析 4
8 分析结果的表述和计算 5
8.1 分析结果的表述 5
8.2 结果计算 5
8.3 结果修正与标准曲线的绘制 6
8.4 有效位数 6
9 精密度和正确度 6
9.1 精密度 6
9.2 正确度 7
10 质量保证和控制 7
附　录　A　（资料性）　仪器参考工作条件 8
附　录　B　（资料性）　数据统计分析结果 9
附　录　C　（资料性）　标准物质推荐值 10
附　录　D　（资料性）　抽滤装置示意图 11
参　考　文　献 12

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31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DZ/T 0184-202X的第31部分。

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：中国地质科学院岩溶地质研究所。

本文件主要起草人：杨会、唐伟、吴夏、蓝高勇、王华、应启和。

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），新制定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31部分，采用连续流燃烧法的技术，实现了水中颗粒有机碳碳同位素组成的测定，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。该部分是水中颗粒有机碳碳同位素快捷、稳定、可靠的分析方法，其具有可溯源性，可规范和保证各检验检测机构为地调、科研提供准确、可靠的同位素测试数据。

地质样品同位素分析方法 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

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

本文件规定了水中颗粒有机碳碳同位素组成测定方法。

本文件适用于地下水、地表水、海水中颗粒有机碳碳同位素组成测定。水中颗粒有机碳碳同位素测定的最低碳含量≥15μg。

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。

B/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/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

DZ/T0130.8 地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：同位素地质样品分析

3 术语和定义

DZ/T 0184.1对涉及到的术语进行了定义，下列术语和定义适用于本文件。

3.1

颗粒有机碳 particle organic carbon

指不溶解于水体中的有机颗粒物质，在碳循环中占重要地位。颗粒有机碳通常规定为不能通过孔径为 0.45 μm 的那部分有机碳。

4 方法原理

去除无机碳后的水中颗粒有机物样品，用锡杯紧密包裹，置于元素分析仪中，在过氧环境中瞬间高温燃烧，形成的CO_2混合气体在载气带动下依次通过燃烧炉、吸水柱和恒温气相色谱分离柱，经连续流接口，将纯化后的CO_2引入同位素比值质谱仪，进行碳（C）同位素组成分析。通过把待测样品与工作标准相比较，得到样品的碳（C）同位素比值。

5 试剂和材料

5.1 试剂

除非另有说明，在分析中所用试剂均为符合国家标准的分析纯化学试剂。所用纯水为符合GB/T 6682规定的一级水。

5.1.1 三氧化二铬（Cr_2O_3），分析纯。

5.1.2 镀银四氧化三钴（Co_3O_4/Ag），分析纯。

5.1.3 高氯酸镁（$Mg(ClO_4)_2$），分析纯。

5.1.4 高纯还原铜 （Cu），分析纯。

5.1.5 水，GB/T 6682，一级水。

5.1.6 盐酸，ρ= 1.179 g/mL，优级纯。

5.1.7 盐酸（1+9）。

5.1.8 标准物质，有机碳有证标准物质。

5.1.9 氯化汞（$HgCl_2$），分析纯。

5.1.10 饱和氯化汞溶液［$\rho(HgCl_2)$=80 g/L］，用氯化汞（5.1.9）配制。

警告——氯化汞（5.1.9）和饱和氯化汞（5.1.10）是剧毒品。

5.2 材料

5.2.1 棕色的玻璃瓶，1000 mL。

5.2.2 砂芯抽滤装置，充分洁净。

5.2.3 隔膜真空泵。

5.2.4 玻璃纤维滤膜，直径 47 mm，孔径 0.45 μm。

5.2.5 色谱柱，Parapet-Q 填充柱。

5.2.6 锡杯，5 mm×9 mm，4 mm×6 mm，根据需要确定大小。

5.2.7 玻璃滴管，充分洁净。

5.2.8 高纯氦气(He)，纯度≥99.999%。

5.2.9 高纯氧气(O_2)，纯度≥99.999%。

5.2.10 高纯二氧化碳 (CO_2)，纯度≥99.999%。

5.2.11 氩气（Ar），纯度≥99.99%。

6 仪器设备

6.1 气体稳定同位素比值质谱仪，测量 $\delta^{13}C$ 分析精度≤ 0.2‰。

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。

6.2 元素分析仪。

6.2.1 自动进样器。

6.2.2 燃烧炉。

6.3 连续流接口。
6.4 真空冷冻干燥机，冷冻温度为-50 ℃～-30 ℃。
6.5 电子天平，精度为 0.001 mg。
6.6 冷冻冰箱，温度误差小于±0.5 ℃。
6.7 烘箱，温度误差小于±0.5 ℃。
6.8 马弗炉，最高温度 1200 ℃。

7 分析步骤

7.1 样品采集和保存

7.1.1 样品瓶的准备：

野外取水样采用 1000 mL 棕色的玻璃瓶（5.2.1），先用 2 mol/L 的盐酸（5.1.6）浸泡 24 h，再用水（5.1.5）清洗至中性，置于马弗炉（6.8）450 ℃灼烧 4 h，去除可能存在的有机碳，避免对水样产生污染。

7.1.2 野外水样的采集

水样需装满瓶不留气泡，取样过程中加入 1：1000（v/v）的饱和 $HgCl_2$ 溶液（5.1.10），防止水中微生物二次降解和转化，扭紧瓶盖。

7.1.3 样品保存

样品采集后，用黑色塑料袋包装密闭、避光，在 4 ℃条件下迅速冷藏保存，在一周内运至实验室检测。

7.2 样品处理

7.2.1 材料的准备

直径 47 mm GF/F 玻璃纤维滤膜（5.2.4）放置在马弗炉（6.8）450 ℃灼烧 1 h，待冷却至室温后，置于干燥器保存。

7.2.2 样品过滤

水样经 GF/F 玻璃纤维滤膜（5.2.4）真空过滤（过滤压力不超过 50 kPa，过滤设备见附录 D），收集颗粒有机碳。

7.2.3 滤膜酸化处理

用玻璃滴管（5.2.7）吸取盐酸（5.1.7）润湿每张过滤后的滤膜（5.2.4），直到没有气泡产生，去除无机碳，用水（5.1.5）清洗至中性。

7.2.4 样品冷冻干燥

将酸处理后的滤膜于冷冻冰箱（6.6）-20 ℃预冷冻后，再放在冷冻干燥机-70 ℃～-50 ℃（6.4）中冷冻干燥 24 h，放在干燥器中保存。

7.3 仪器调试

7.3.1 开机

打开质谱仪（6.1）电源及工作站，启动机械泵和分子涡轮泵对质谱分析系统抽真空，使真空度达到仪器分析的要求（$n\times10^{-6}$ Pa）。

7.3.2 仪器预热

将离子源、针阀、分析器等部件通电预热 1 h，使其工作稳定。

7.3.3 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。

7.3.4 聚焦调节

利用氩气（5.2.11）对质谱仪进行检漏，并进行质谱自动聚焦调节。

7.3.5 开启元素分析仪

开启元素分析仪（6.2），老化色谱柱（5.2.5），加热燃烧炉（6.2.2），并检漏。

7.3.6 设置元素分析仪参数

设置元素分析仪（6.2）工作参数（参照附录 A)。

7.3.7 稳定性测试

为了保证仪器稳定性处于最佳状态，利用相同离子流强度的连续 10 个参考气（CO_2）（5.2.10）脉冲进行内精度测试，测得 $\delta^{13}C$ 结果的标准偏差小于 0.08‰，表明仪器工作状态正常，方可进行样品分析。

7.3.8 线性测试

为了保证仪器线性范围，自动调节 CO_2 参考气（5.2.10）的离子流强度，使 8 个参考气（CO_2）(5.2.10)脉冲信号强度从 1000 mV 逐级增加到 7500 mV，测得 $\delta^{13}C$ 结果的线性偏差小于（斜率 slope）0.066 ‰/V。

7.4 样品制备

7.4.1 称量、包样

称样前，先将锡杯（5.2.6）放在天平（6.5）上归零。放适量冷冻干燥后混匀的滤膜样品至锡杯（5.2.6）中称量记录后取出锡杯，用镊子将锡杯压成小球或方块状。

7.5 质谱分析

7.5.1 建立样品列表

设定样品测试程序，选择程序项建立一个新的样品列表，在方法栏调用相应的方法文件，在程序中填写样品信息。选择需要测试的内容，设置完成后，依顺序测试。

7.5.2 标准物质分析

在联机状态下按 7.3 准备好质谱仪（6.1）和元素分析仪（6.2）后，进行标准物质（5.1.8）分析。标准测定前，需要建立空白锡杯（5.2.6）测试 2 个~3 个，对至少三个不同量值的有证标准物质（5.1.8）

1）质谱打开针阀之前，必须先关离子源。

进行分析，并利用每个标准物质（5.1.8）的标准值和测定值分别绘制 $\delta^{13}C$ 标准工作曲线。工作曲线线性满足要求（R^2>0.9995）后，方可作试料分析。

7.5.3 样品分析

将用锡杯（5.2.6）包好的样品放入元素分析仪（6.2）的自动进样器（6.2.1）中，启动元素分析仪（6.2）和质谱仪（6.1）的数据采集程序，样品经燃烧炉（6.2.2）反应后生成 CO_2，在氦载气（5.2.8）的带动下经连续流接口（6.3）进入质谱仪（6.1）进行碳稳定同位素（$\delta^{13}C$）组成测定，测定结果由仪器工作站自动记录。

7.5.4 监控样

样品测定中，每 10 个样品至少插入一个标准物质（5.1.8）作为监控样，以便对仪器工作状态进行监控。必要时，未知样品 $\delta^{13}C$ 测定值可经监控样进行校正。

8 分析结果的表述和计算

8.1 分析结果的表述

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：

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

式中：

SA——待测样品；

ST——标准物质。

8.2 结果计算

所测的碳同位素组成结果，不管用何种工作标准，都要将工作标准校准到国际标准V-PDB的值，按下述公式自动计算$\delta^{13}C$值：碳同位素组成以其对标准中相应同位素比值的千分差表示。

8.2.1 单标计算公式

$$\delta^{13}C_{V-PDB}(‰) = \frac{\delta^{13}C_{SA-RE}+10^3}{\delta^{13}C_{ST-RE}+10^3} \times \left(\delta^{13}C_{ST-V-PDB} + 10^3\right) - 10^3 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

RE——参考气；

$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$——样品相于国际标准V-PDB的碳同位素比值；

$\delta^{13}C_{SA\text{-}RE}$——样品相对于参考气的同位素比值；

$\delta^{13}C_{ST\text{-}RE}$——工作标准相对于参考气的同位素比值；

$\delta^{13}C_{ST\text{-}V\text{-}PDB}$——工作标准相对于国际标准V-PDB的值。

8.2.2 双标计算公式

$$\delta^{13}C_{V-PDB}(‰) = \delta^{13}C_{ST1-V-PDB} + \frac{\delta^{13}C_{SA-RE}-\delta^{13}C_{ST1-RE}}{\delta^{13}C_{ST2-RE}-\delta^{13}C_{ST1-RE}} \times \left(\delta^{13}C_{ST2-V-PDB} - \delta^{13}C_{ST1-V-PDB}\right) \cdots (3)$$

式中：

RE——参考气；

$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$——样品相于国际标准V-PDB的碳同位素比值；
$\delta^{13}C_{SA\text{-}RE}$——样品相对于参考气的同位素比值；
$\delta^{13}C_{ST\text{-}RE}$——工作标准相对于参考气的同位素比值；
$\delta^{13}C_{ST1\text{-}V\text{-}PDB}$——工作标准1相对于国际标准V-PDB的值；
$\delta^{13}C_{ST2\text{-}V\text{-}PDB}$——工作标准2相对于国际标准V-PDB的值。

8.3 结果修正与标准曲线的绘制

8.3.1 结果修正

该方法校准曲线的直线部分所对应的待测物质的浓度（或量）的变化范围。用不同梯度的有证标准物质做校准曲线，校准曲线的直线部分含盖所有的待测物质的浓度（或量）的变化范围。

实测试样中，同批测试已知推荐值的不同标准物质LS1、LS2、LS3，利用实测值与推荐值制作线性关系，将三个工作标准中推荐值居中的工作标准代入公式计算得到真值，此时会发现该计算结果与已知推荐值有一定偏差，进而计算校正系数K=LS2-V-PDB（推荐值）/LS2（实际计算真值），最后修正所有样品结果，公式为：

$$y = (ax + b) \times k \cdots\cdots (4)$$

式中：
a—代表曲线斜率；
b—代表曲线截距；
k—修正系数。

8.3.2 校准曲线的绘制

每批检测样品代入3个及以上呈梯度的有证有机碳同位素标准样品，所选用的标准样品的值应能覆盖实测样品的同位素比值范围。

以标准物质有机碳同位素测定值为横坐标，标准物质有机碳同位素认定值为纵坐标，绘制校准曲线。

8.4 有效位数

有机碳同位素值（$\delta^{13}C$）保留一位小数点。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：同位素地质样品分析》中的规定。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

按照GB/T 6379.2规定的方法选择6个不同梯度同位素比值范围的试样在6家实验室进行了方法精密度试验，统计得到重现性和再现性数据，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
$\delta^{13}C$（‰）	-36.91～-20.76	r=0.1253 + 0.0027 m	R=0.1645 + 0.0034 m
注：m-为测试结果的总平均值。			

9.2 正确度

按照GB/T 6379.4规定的方法，选择6个不同梯度同位素值的样品，在6家实验室进行的正确度试验，得到的方法正确度数据参见附录B。

10 质量保证和控制

每批样品按不少于10%的比例插入标准物质和重复样品进行全流程监控，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）
仪器参考工作条件

仪器参考工作条件参见表A.1。

表A.1 仪器参考工作条件

参数	设定值	参数	设定值
炉温/℃	980	氧气(O_2)流量/(mL/min)	175
柱温/℃	55	吹扫气流量/(mL/min)	200
载气(He)流量/(mL/min)	100	氧喷时间/s	3

附 录 B
（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B.1。

表B.1 水中颗粒有机碳 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$（‰）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	2	3	4	5	6
参加实验室数目（p）	6	6	6	6	6	6
可接受实验室数（p）	6	6	6	6	6	6
真值或接受值（μ）	-20.27±0.5	-22.43±0.5	-23.79±0.5	-26.36±0.5	-27.94±0.5	-36.91±0.5
总体平均值（m）	-20.25	-22.41	-23.79	-26.34	-27.84	-36.93
重复性标准差（S_r）	0.07	0.03	0.05	0.05	0.04	0.02
重复性(r)	0.20	0.08	0.14	0.15	0.11	0.04
再现性标准差（S_R）	0.08	0.03	0.05	0.10	0.10	0.02
再现性(R)	0.21	0.09	0.15	0.30	0.27	0.05
测量方法偏倚(δ)	-0.004	0.017	-0.003	0.025	0.102	-0.016
δ-A*S_R	-0.084	-0.010	-0.049	-0.061	0.023	-0.032
δ+A*S_R	0.076	0.044	0.043	0.111	0.181	0.000
注：A*S_R 为测量方法偏倚的 95%的置信区间						

附 录 C
（资料性）
标准物质推荐值

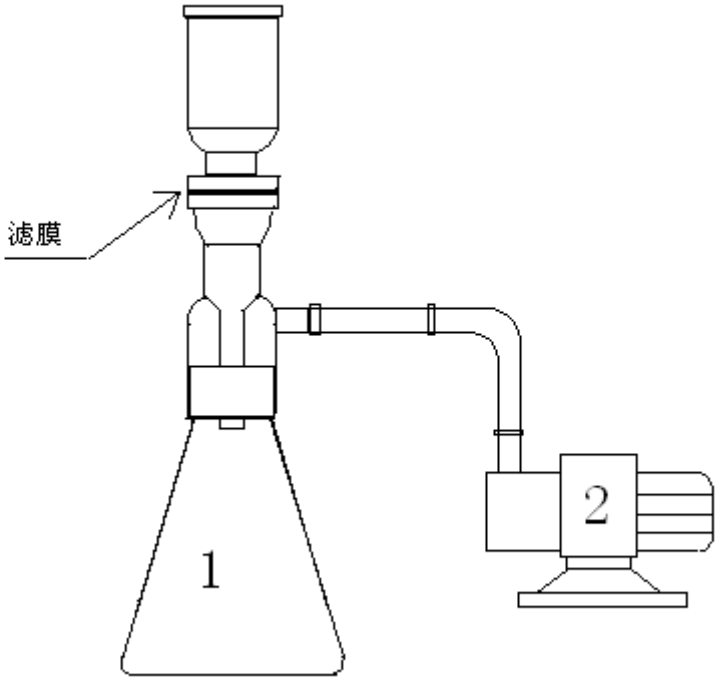
标准物质推荐值参见表C.1。

表C.1 标准物质推荐值

标准物质	类 型	$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ ‰
IAEA-CH-6	固体	-10.40±0.2
IAEA-C3	固体	-24.91±0.49
GBW04407	固体	-22.43±0.07
GBW04408	固体	-36.91±0.10

附 录 D
（资料性）
抽滤装置示意图

抽滤装置示意图见图D.1。



1.抽滤器
2.无油真空泵

图D.1 抽滤装置示意图

参 考 文 献

[1] GB/T 19143—2003 岩石有机质中碳、氢、氧元素分析方法. 中国标准出版社, 2003.

[2] GB/T 18340.2—2010 地质样品有机地球化学分析方法第2部分:有机质稳定碳同位素测定同位素气体稳定同位素比值质谱法[S]. 中国标准出版社,2004.