ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.33—202X

地质样品同位素分析方法 第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 33: Determination of carbon isotope ratio of single hydrocarbons in natural gas—Gas Sable Isotope Ratio Mass Spectrometer

（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 仪器和设备 7
7 样品采集及保存 8
8 分析步骤 8
9 分析结果的计算和表述 8
9.1 分析结果的表述 8
9.2 结果计算 9
10 精密度 9
11 系统检测不确定度分析 9
12 质量保证和控制 10
附　录　A　（资料性）　仪器参考工作条件 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 7 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/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：王广。

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33部分，规定了本标准规定了天然气单体烃碳同位素在线测定方法。同时以规范性附录形式给出了仪器参考工作条件。

地质样品同位素分析方法
第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法

警示——使用本部分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

本文件规定了天然气单体烃碳同位素在线测定方法。

本文件适用于天然气单体烃类碳同位素在线测定。

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。

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

气体或挥发性样品经气相色谱仪分离后，单体化合物进入燃烧炉进行反应，被氧化为CO_2，在接口中除去其它反应物，将CO_2气导入质谱计进行同位素比值测量。在每个样品分析过程中同时加入实验室参考标准作为内标，由计算机对样品和标准的同位素比值进行比较，输出相对于国际标准的碳同位素值。

5 试剂和材料

5.1 标准物质：$\delta^{13}C$ 有证标准物质。

5.2 进样针：10~100 uL。

5.3 高纯氧 (O_2)：99.999%。

5.4 高纯二氧化碳 (CO_2)：99.999%。

5.5 高纯氦 (He_2)：99.999%。

5.6 钢瓶、气体采样袋、盐水瓶。

5.7 色谱柱：PLOT-AL2O3-KCl 色谱柱，30 m×0.32 mm×20 μm，温度限（-60 ℃~270 ℃）。

6 仪器和设备

6.1 气体同位素质谱仪：测量精度≤0.02 ‰。
6.2 气相色谱仪。
6.3 燃烧炉。
6.4 还原炉。

7 样品采集及保存

样品瓶的准备：气体样品的采集可用钢瓶、气体采样袋或者盐水瓶，气体采样袋采集的气体需要在一个月之内进行分析，盐水瓶需要倒置并用饱和食盐水水封。

样品的处理：气体样品密封保存。

8 分析步骤

8.1 开机
8.2 控制实验室温度（16 ℃~25 ℃），保持实验室通风。检查稳压电源是否正常，检查空压机是否正常，检查离子源针阀是否关闭，打开主机电源，打开分析器真空泵电源，检查真空泵工作是否正常，通过软件，调用仪器控制程序，监测分析器的真空状况，分析器的压强低于 10-8 Pa 时，准备进行样品分析。
8.3 连接色谱柱、氧化炉和 CO_2 参考气。打开氦载气，约 10 分钟后，打开离子源针阀，分析室压强低于 10-6 Pa，且保持稳定，连通参考气，进行峰对中，自动聚焦。
8.4 检漏：发射电流 1.5 mA，用 4 号接收杯，检查 Ar 的质谱峰强度，色谱柱箱、氧化炉、还原炉常温状态，反吹模式下，^{40}Ar 峰强度在 40 mV 以下，进样模式下，^{40}Ar 峰强度不高于 200 mV，并且，对接口处吹扫高纯氩气 ^{40}Ar 峰强度无明显升高变化，氧化炉升温至 600 ℃，^{40}Ar 峰强度一般应降至 70 mV 以下。
8.5 打开气相色谱，设置色谱参数：进样口温度 120 ℃；分流进样模式，分流比（Split flow=10，Split ratio=4）；载气流速（flow=1.5 ml/min，flow mode：constant flow）；色谱柱箱升温程序：40 ℃（5 min），10 ℃/min 120 ℃（2 min），15 ℃/min 240 ℃（2 min）。开 CO_2 参考气，氧化炉温度升至 900 ℃，还原炉温度升至 600 ℃，反应炉温度要缓慢调节，逐步达到设定温度，以延长其使用寿命。
8.6 调用 GC-C-CO2 focus 参数，调用程序文件，做参考气自检实验，内精度好于 0.08 ‰，做线性调节，精度好于 0.10 ‰
8.7 编写 sequence，调用已完成的 method 和 GC method，开始分析，选择存储文件夹和文件名称；样品通过色谱进样口用 100 μl 注射器进样，根据样品浓度选择不同的进样量。
8.8 用实验室参考标准控制分析精度和准确度，每 5 个样品加入一个标样，每 10 个样品加入一个重复样。
8.9 谱图和数据同时在计算机上读出，分析完毕，记录分析结果，文件自动保存。
8.10 数据通过软件自动处理，计算机根据分析方法对达到一定高度和宽度的谱峰进行分析，直接给出试样相对工作标准（或参考气）的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值，并经校准到试样相对与国际标准物质的 $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ 值。

9 分析结果的计算和表述

9.1 分析结果的表述

所测得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VPDB的值。仪器工作站按公式（1）自动计算$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$值：

$$\delta^{13}C_{SA\text{-}V\text{-}PDB}(‰) = \delta^{13}C_{SA-ST} + \delta^{13}C_{ST-V\text{-}PDB} + \delta^{13}C_{SA-ST}(‰) \times \delta^{13}C_{ST-V\text{-}PDB}(‰) \times 10^{-3} \cdots\cdots(1)$$

式中：

$\delta^{13}C_{SA\text{-}V\text{-}PDB}$——样品相对 V-PDB 的 $\delta^{13}C$ 同位素值；

$\delta^{13}C_{SA\text{-}ST}$——样品对标准的$^{13}C$同位素值；

$\delta^{13}C_{ST\text{-}V\text{-}PDB}$——标准物质相对V-PDB的$\delta^{13}C$同位素值。

9.2 结果计算

样品的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，按公式（2）计算：

$$\delta^{13}C_{SA-ST} = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{SA} - (^{13}C/^{12}C)_{ST}}{(^{13}C/^{12}C)_{ST}} \times 10^{3} \cdots\cdots(2)$$

式中：

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

$(^{13}C/^{12}C)_{ST}$——标准物质 ^{13}C 与 ^{12}C 同位素比值。

10 精密度

方法精密度数据如表 1 所示。

表1 方法精密度

单体	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
CH_4	-41.7～-32.7	r = 0.0074m	R = 0.01002m
C_2H_6	-29.4～-29.1	r = 0.0106m	R = 0.0146m
C_3H_8	-31.1～-28.2	r = 0.01836m	R = 0.0303m

11 系统检测不确定度分析

单纯用高纯CO_2作为参考，未考虑氧化炉和还原炉的影响，所以应用天然气或饱和烃参考标准对不确定度进行评估。假定由参考气和分析方法产生的不确定度为0.2‰。仪器技术指标关于单体烃碳同位素的外精度为0.2‰。根据同位素比公式（3）计算：

$$\delta_{SA-i.St} = \delta_{SA-W.St} + \delta_{W-i.St} + (\delta_{SA-W.St} \times \delta_{W-i.St})/1000 \cdots\cdots(3)$$

式中：

$\delta_{SA\text{-}i.St}$——样品相对于国际标准的$\delta^{13}C$值；

$\delta_{SA\text{-}W.St}$——样品相对与工作标准的$\delta^{13}C$值；

$\delta_{W\text{-}i.St}$——工作标准相对于国际标准的$\delta^{13}C$值。

按照公式（4），计算合成不确定度：

$$U_c = (S_1^2 + S_2^2 + S_1^2/1000 + S_2^2/1000)^{1/2} \cdots\cdots(4)$$

式中：

U_c——合成不确定度；

S_1——样品相对与工作标准的不确定度；

S_2——工作标准相对于国际标准的不确定度。

由（4）式计算得到样品相对于国际标准的$\delta^{13}C$值得不确定度为0.3‰（k=1），由此可得$\delta^{13}C$值得扩展不确定度为0.6‰（k=2）。

12 质量保证和控制

12.1 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；

12.2 仪器定期检定或校准，在有效使用期内；

12.3 分析测试过程中，应同时采用标准物质和重复分析等方法进行质量保证与控制；

12.4 按照 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》进行质量控制。

附 录 A
（资料性）
仪器参考工作条件

仪器参考工作条件见表A.1。

表A.1 仪器参考工作条件

设备	参数
氧化炉	850 ℃~920 ℃
还原炉	600 ℃~630 ℃
气相色谱	HP-PLOT-AL_2O_3-KCl色谱柱，30 m×0.32 mm×20 μm，温度限定（-60℃~270℃）；进样口温度120℃；分流进样模式，分流比（Split flow=10，Split ratio=4）；载气流速（flow=1.5 ml/min，flow mode：constant flow）；色谱柱箱升温程序：40 ℃（5 min） 10 ℃/min 120 ℃（2 min） 15 ℃/min 240 ℃（2 min）。

参 考 文 献

[1] GB/T 19143—2003 岩石有机质中碳、氢、氧元素分析方法.

[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质谱法.