ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.36—202X

地质样品同位素分析方法 第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 36: Determination of hydrogen and oxygen isotopes compositions in water samples-Laser Absorption Spectroscopy

（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
7 分析步骤 2
7.1 仪器调试 2
7.2 样品制备 2
7.3 激光光谱分析 3
8 分析结果的表述和计算 3
8.1 分析结果的表述 3
8.2 结果修正与校准曲线的绘制 3
8.3 结果修正与校准曲线的绘制 4
8.4 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 5
10 质量保证和控制 5
附　录　A　（资料性）　方法精密度与正确度 6
附　录　B　（资料性）　标准物质推荐值 7
参　考　文　献 8

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36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：吴夏、蓝高勇、唐伟、杨会、王华。

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。利用激光光谱法测试技术，实现了地下水、地表水、大气降水中同步高质量水样中氢、氧同位素组成的测量。为分析和示踪水圈中水分的来源、运移和转化，为水文地质学和地球关键带过程研究提供了重要方法保障。与传统方法相比，具有操作简便、低成本、高稳定性、高精度的特点。此外，该方法具有可溯源性，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36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法

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

本文件规定了水中氢、氧的同位素组成测定方法。

本文件适用于地下水、地表水、大气降水的氢、氧的同位素组成测定。氢同位素检测范围为 0‰～-428‰，氧同位素检测范围为 0‰～-55.5‰。

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—2004 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/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

基于高分辨率的激光吸收光谱，同时测量液态水样品中$^{18}O/^{16}O$与$D/^{1}H$的比值。该类仪器主要基于红外光腔激光吸收光谱技术，获得目标气体中同位素分子的浓度，并根据轻重同位素分子的浓度比值计算其同位素比率。

5 试剂和材料

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/T6682规定的一级水。

5.1 注射器，2 mL。

5.2 色谱瓶，2 mL。（根据自动进样器选择合适色谱瓶）
5.3 尼龙过滤器，0.22 μm。
5.4 进样针，1.2 μL。（根据自动进样器选择合适微量进样针）
5.5 标准物质，水中氢稳定同位素有证标准物质。见附录 B。
5.6 1-甲基-2-吡咯烷酮（C_5H_9NO），ρ=1.028 g/mL。

6 仪器设备

6.1 液态水同位素激光光谱仪。测量 δD 分析精度≤0.4‰。测量 δ^{18}O 分析精度≤ 0.1‰。

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 自动进样器。

7 分析步骤

7.1 仪器调试

7.1.1 开机

打开仪器总电源开关，启动并自动装载和启动仪器控制软件，启动程序 1 min~2 min。仪器在开机自动加载执行文件的时候不要关闭仪器电源。

7.1.2 仪器预热

测量之前需要预热4 h~6 h（根据室温等环境不同预热时间不等），保证高精度汽化装置的温度上升到合适的温度，保证测量室温度达到稳定。

7.1.3 进样位置检测

检查汽化室隔膜注入口（进样口）的位置，按下顺序选择命令确定进样位置。如需调整x，y和z，确保针管固定器正好位于进样口的正中心（x和y方向上）并略微高一点（<1 mm）。

7.1.4 调整激光偏移

如果中央峰偏移超过0.25 GHz，需要进行调整。进入设置（Setup）模式并点击激光补偿，来显示激光补偿调节屏幕。

7.2 样品制备

7.2.1 建立样品列表：

点击输入样品列表，包含序列号和样品盘位置名字。点击用于设计标样设置，包括序列号和盘的位置信息。其它选项和样品列表设置方法是一样的。

7.2.2 取样

样品过滤，用2 mL注射器（5.1）抽取水样，使用尼龙过滤器（0.22 μm）（5.3），来去除任何可以污染仪器的颗粒。注意：许多天然样品都需要过滤。

7.2.3 装样

使用2 mL色谱瓶（5.2）放入2 mL水样品或标样（使用注射器取样），每个注射器（5.1）仅用于一个样品，以避免交叉污染。不要过量填充，避免进样针进样体积的异常。如果样品体积小于1mL，需使用色谱瓶内衬管，同时调整针插入深度以避免针的损坏。之后盖上带有聚四氟乙烯隔膜的盖子以避免蒸发引起的分馏，并延长针的使用寿命。进样针每天需取下用1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）清洗，一般润洗进样针40次~50次，后用超纯水洗净。如果进样针胶塞运动不顺畅，则需要更换进样针。

7.3 激光光谱分析

7.3.1 样品汽化

样品在加热模块气化为水汽，在真空状态下进入光腔。发射光谱应该显示最大0.3~3.0 Volts，由于水的吸收而产生3个下降峰。最后利用已知同位素值的标准样品δD（‰）和δ^{18}O（‰）来确定样品原子比值，进而得出δD和δ^{18}O值。

7.3.2 测试针数

推荐每个样品注入6针。允许删除前3针，利用后3针数据平均分析，从而去除记忆效应。对于数值差距明显的样品，需设置程序增加测样针数来减小记忆效应，对于差异小的样品，可以相对应减少测试次数。

8 分析结果的表述和计算

8.1 分析结果的表述

所测的氢、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，按下述公式计 算δD、δ^{18}O值：

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

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

式中：

SA—被测样品；

ST—标准样品；

D/^{1}H—同位素D与^{1}H的丰度或摩尔含量之比。

^{18}O/^{16}O—同位素^{18}O与^{16}O的丰度或摩尔含量之比。

标准样品必须是通用的国际标准物质或可溯源到国际标准物质的有证标准物质。

8.2 结果修正与校准曲线的绘制

所测的氢同位素组成结果，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，按下述公式计算δD、δ^{18}O值。

8.2.1 单标计算公式：

$$\delta \mathrm{D}_{\mathrm{V-SMOW}}(‰) = \delta \mathrm{D}_{\mathrm{SA}} + (\delta \mathrm{D}_{\mathrm{ST}} - \delta \mathrm{D}_{\mathrm{ST-V-SMOW}}) \quad \cdots\cdots (3)$$

$\delta D_{V\text{-}SMOW}$—样品相对于标准物质V-SMOW的值；
δD_{SA}—样品的测量值；
δD_{ST}—工作标准的测量值；
$\delta D_{ST\text{-}V\text{-}SMOW}$—工作标准相对于标准物质V-SMOW的值；

$$\delta^{18}O_{V-SMOW}(‰) = \delta^{18}O_{SA} + (\delta^{18}O_{ST} - \delta^{18}O_{ST-V-SMOW}) \quad \cdots\cdots(4)$$

$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$—样品相对于标准物质V-SMOW的值；
$\delta^{18}O_{SA}$—样品的测量值；
$\delta^{18}O_{ST}$—工作标准的测量值；
$\delta^{18}O_{ST\text{-}V\text{-}SMOW}$—工作标准相对于标准物质V-SMOW的值。

8.2.2 双标计算公式：

$$\delta D_{V-SMOW}(‰) = \delta D_{SA} \times \frac{\delta D_{ST1-V-SMOW} - \delta D_{ST2-V-SMOW}}{\delta D_{ST1} - \delta D_{ST2}} + b \quad \cdots\cdots(5)$$

$\delta D_{V\text{-}SMOW}$—样品相对于国际标准V-SMOW的值；
δD_{SA}—样品相的同位素比率测量值；
δD_{ST1}—工作标准1的同位素比率测量值；
δD_{ST2}—工作标准2的同位素比率测量值；
$\delta D_{ST1\text{-}V\text{-}SMOW}$—工作标准1相对于标准物质V-SMOW的值；
$\delta D_{ST2\text{-}V\text{-}SMOW}$—工作标准2相对于标准物质V-SMOW的值；
b为工作标准1和工作标准2样品线性回归拟合参数。

$$\delta^{18}O_{V-SMOW}(‰) = \delta^{18}O_{SA} \times \frac{\delta^{18}O_{ST1-V-SMOW} - \delta^{18}O_{ST2-V-SMOW}}{\delta^{18}O_{ST1} - \delta^{18}O_{ST2}} + b \quad \cdots\cdots(6)$$

$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$—样品相对于国际标准V-SMOW的值；
$\delta^{18}O_{SA}$—样品相的同位素比率测量值；
$\delta^{18}O_{ST1}$—工作标准1的同位素比率测量值；
$\delta^{18}O_{ST2}$—工作标准2的同位素比率测量值；
$\delta^{18}O_{ST1\text{-}V\text{-}SMOW}$—工作标准1相对于标准物质V-SMOW的值；
$\delta^{18}O_{ST2\text{-}V\text{-}SMOW}$—工作标准2相对于标准物质V-SMOW的值
b为工作标准1和工作标准2样品线性回归拟合参数。

8.3 结果修正与校准曲线的绘制

为了便于数据国际上的通用和交流，所有测定结果，不管采用何种标准物质，最后都必须以样品相对于国际公认基准标准物质（V-SMOW）的同位素比值的千分差来计算和校准结果：

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涵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带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-SMOW（推荐值）/LS2（实际计算真值），最后修正所有样品结果，公式为：

$$y = (ax + b) \times k \cdots\cdots (7)$$

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氢氧同位素标准样品，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。

以标准物质水中氢氧同位素测定值为横坐标，标准水氢氧同位素标准物质认定值为纵坐标，绘制校准曲线。

8.4 有效位数

氢同位素（δD）取整数值，氧同位素值（δ^{18}O）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/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》中的规定。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

按GB/T6379.2的规定方法，选择10个不同类型、不同梯度氢、氧同位素比值的水试样在12个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
δD（‰）	-189.99～-0.37	0.33	0.82
δ^{18}O（‰）	-24.52～0.33	0.07	0.14
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10个不同梯度同位素值的样品，在12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A.1-1、A.1-2。

10 质量保证和控制

每批试样中，比例不得少于为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）
方法精密度与正确度

方法精密度与正确度统计结果见表A.1-1，表A.1-2。

表A.1-1 水中氢 δD_{V-SMOW}（‰）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									单位为‰
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
参加实验室数目（p)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
可接受实验室数（p)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
真值或接受值（μ)	-0.40 ±1.0	-8.5 ±0.5	-50.5 ±0.5	-64.8 ±1.1	-72.6 ±1.0	-96.4 ±0.5	-123.1 ±1.0	-134.7 ±0.5	-154.0 ±0.5	-189.1 ±1.1
总体平均值（m）	-0.37	-8.16	-50.36	-64.82	-72.59	-96.17	-122.71	-134.33	-153.63	-189.07
重复性标准差（Sr）	0.04	0.13	0.13	0.08	0.14	0.14	0.17	0.14	0.18	0.04
重复性限（r）	0.11	0.36	0.37	0.23	0.38	0.40	0.48	0.40	0.50	0.10
再现性标准差（S_R)	0.18	0.19	0.41	0.33	0.33	0.42	0.42	0.26	0.27	0.10
再现性限（R)	0.50	0.54	1.17	0.93	0.92	1.18	1.19	0.75	0.75	0.29
测量方法偏倚（δ）	0.030	0.343	0.138	-0.016	0.014	0.230	0.410	0.373	0.374	0.033
$\delta-A*S_R$	-0.071	0.231	-0.098	-0.204	-0.173	-0.009	0.168	0.219	0.217	-0.027
$\delta+A*S_R$	0.131	0.455	0.373	0.172	0.201	0.468	0.653	0.527	0.531	0.093
注：$A*S_R$为测量方法的偏倚的95%置信区间										

表A.1 水中氧 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$（‰）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估计

统计参数	水平									单位为‰
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
参加实验室数目（p)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
可接受实验室数（p)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
真值或接受值（μ)	0.32 ±0.19	-1.5 ±0.1	-7.69 ±0.1	-8.79 ±0.14	-10.2 ±0.1	-13.1 ±0.1	-16.14 ±0.1	-17.66 ±0.1	-19.5 ±0.1	-24.52 ±0.2
总体平均值（m）	0.33	-1.47	-7.74	-8.78	-10.13	-13.15	-15.95	-17.62	-19.33	-24.52
重复性标准（S_r）	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.01
重复性限（r）	0.04	0.12	0.07	0.06	0.05	0.10	0.06	0.09	0.10	0.02
再现性标准差（S_R)	0.03	0.05	0.03	0.05	0.03	0.05	0.15	0.04	0.05	0.01
再现性限（R)	0.07	0.14	0.09	0.14	0.09	0.13	0.41	0.12	0.13	0.04
测量方法偏倚（δ）	0.007	-0.016	-0.051	-17.570	0.099	-0.051	0.188	0.058	0.175	0.001
$\delta-A*S_R$	-0.008	-0.046	-0.071	-17.598	0.080	-0.079	0.105	0.033	0.147	-0.007
$\delta+A*S_R$	0.021	0.014	-0.031	-17.542	0.119	-0.023	0.270	0.084	0.203	0.009
注：$A*S_R$ 为测量方法偏倚的 95%置信区间										

附 录 B
（资料性）
标准物质推荐值

水中氢氧同位素有证标准物质，国际标准物质SLAP2、GISP、V-SMOW、国家一级标准物质认定值参见表B.1。

表B.1 水中氢、氧同位素有证标准物质推荐值

标准物质	类 型	$\delta D_{V\text{-}SMOW}$ ‰	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ ‰
V-SMOW	水	0±0.3	0±0.02
GISP	水	-189.5±1.2	-24.76±0.09
SLAP2	水	-427.5±0.3	-55.5±0.02
GBW04401	水	-0.40±1.0	0.32±0.19
GBW04402	水	-64.8±1.1	-8.79±0.14
GBW04403	水	-189.1±1.1	-24.52±0.20
GBW04404	水	-428.3±1.2	-55.16±0.24
GBW04458	水	-1.7±0.4	0.15±0.07
GBW04459	水	-63.4±0.6	-8.61±0.08
GBW04460	水	-144.0±0.8	-19.13±0.07
GBW04461	水	-433.3±0.9	-55.73±0.08
注：V-SMOW为以大洋海水为主配制的国际通用标准，其δD和δ^{18}O被定义为零，该标准水的$D/^{1}H$比的绝对值为（155.76±0.05）×10^{-6}，$^{18}O/^{16}O$比的绝对值为（2005.20±0.45）×10^{-6}。			

参 考 文 献

[1] IAEA, Newsletter of the Isotope Hydrology Section Issue No. 25, September 2009, 4-6.
[2] IAEA, Newsletter of Isotope Hydrology Section Issue No. 23, December 2007, 1-2.