



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 18340.2—2010  
代替 GB/T 18340.2—2001

---

## 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

Organic geochemical analysis method for geological samples—  
Part 2: Determination of organic carbon stable isotopic component—  
Isotopic mass spectrometry

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布

## 前 言

GB/T 18340《地质样品有机地球化学分析方法》共有6个部分：

- 第1部分：轻质原油分析 气相色谱法；
- 第2部分：有机质稳定碳同位素测定 同位素质谱法；
- 第3部分：石油重馏分中饱和烃族组分测定 质谱法；
- 第4部分：石油重馏分中芳香烃族组分测定 质谱法；
- 第5部分：岩石提取物和原油中饱和烃分析 气相色谱法；
- 第6部分：汽油族组成测定 质谱法。

本部分为GB/T 18340的第2部分。

本部分代替GB/T 18340.2—2001《地质样品有机地化测试 有机质稳定碳同位素组成分析方法》，与GB/T 18340.2—2001相比，主要变化如下：

- 本部分的名称由《地质样品有机地化测试 有机质稳定碳同位素组成分析方法》改为《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》。
- 增加了元素碳同位素在线分析内容。
- 对原标准进行了结构和内容的调整，并做了适当的文字修改。
- 本部分精密度用重复性 $r$ 和再现性 $R$ 代替原标准相对双差 $D$ 。

本部分的附录A是资料性附录。

本标准由中华人民共和国国土资源部提出。

本标准由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所。

本部分主要起草人：把立强、李广友、陶成。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：GB/T 18340.2—2001。

# 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

**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

GB/T 18340 的本部分规定了有机质稳定碳同位素组成分析中质谱计的技术性能指标、样品制备、质谱分析的方法及精密度等。

本部分适用于原油及其各族组分、干酪根、煤、岩石沥青等各种沉积有机质的稳定碳同位素组成分析;不适用含有碳酸盐矿物的有机物样品的稳定碳同位素组成分析,若要分析需除去碳酸盐矿物。

#### 2 原理

试样在流动氧同位素制样装置(或元素分析仪)中分解燃烧并氧化,充分转化为  $\text{CO}_2$ ,经纯化后的  $\text{CO}_2$  收集到样品管中(或元素分析仪之接口),在稳定同位素比值质谱仪上进行稳定碳同位素组成分析。

#### 3 试剂及材料

##### 3.1 试剂

- 3.1.1 线状氧化铜:分析纯。
- 3.1.2 还原铜:分析纯。
- 3.1.3 三氧化二铬:分析纯。
- 3.1.4 四氧化三钴:分析纯。
- 3.1.5 无水高氯酸镁:分析纯。
- 3.1.6 无水乙醇:分析纯(或化学纯)。

3.2 氧气(纯度不低于 99.99%)。

3.3 液氮。

3.4 真空硅脂。

#### 4 仪器和设备

4.1 稳定同位素比值质谱计,具双进样系统、三束离子接收器的稳定碳同位素比值质谱计,要求具备技术性能指标如下:

- a) 灵敏度: $S$  大于  $10 \text{ A/Pa}$  ( $0.1 \text{ A/mbar}$ );
- b) 分辨率: $M/\Delta M$  大于 95(10%峰谷);
- c) 测量精度: $E.P$  小于 0.004(%)。

4.2 流动氧有机质碳同位素制样装置(参见附录 A):

- a) 机械真空泵(大于  $0.5 \text{ L/s}$ );
- b) 热偶真空计(小于  $10 \text{ Pa}$ );
- c) 加热炉温度控制仪: $20 \text{ }^\circ\text{C} \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ );

d) 带真空活塞的玻璃真空系统。

5 样品的保存

样品应密闭保存在阴凉干燥处。

6 分析步骤

6.1 样品制备

6.1.1 燃烧样品:取原油样约 1 mg~2 mg 放入流动氧有机质燃烧碳同位素制样装置的石英燃烧管中,通入高纯氧气,流量控制在 40 mL/min~60 mL/min 范围内,在下述条件下加热:分解炉 5:800 °C,氧化炉 7:875 °C,银丝炉 8:400 °C~450 °C。样品在氧气流中加热燃烧 3 min 后,移开分解炉 5,继续通氧气 2 min,燃烧生成的 H<sub>2</sub>O 在冷阱 10(-45 °C~-60 °C)捕集而除去。CO<sub>2</sub> 由冷阱 12 在低温(-196 °C)下收集。

6.1.2 抽除氧气:氧气流经活塞 9 和流量计 16 放空。升高冷阱 12 的液氮液面。用机械泵经活塞 14、13、11 抽除氧气,当真空度约 1 Pa 时,停止抽氧。

6.1.3 CO<sub>2</sub> 转移:转动活塞 13 使样品收集管 17 与冷阱 12 连通,CO<sub>2</sub> 转移至样品收集管 17,冷冻温度为-45 °C(液氮+无水乙醇)。当真空度达到约 6 Pa,CO<sub>2</sub> 转移结束。

6.1.4 抽除杂质:收集好 CO<sub>2</sub> 的样品收集管 17 在液氮低温下,用机械泵抽样品管 17 真空约 1 min,关闭样品收集管上活塞 15,停止冷冻,取下样品收集管 17,换上新的样品收集管抽真空,作下一个样品制备用。

6.2 质谱分析

6.2.1 开机:质谱计进样系统、分析系统分别用机械泵和涡轮分子泵抽真空,达到仪器的分析要求。

6.2.2 预热:灯丝发射部件、离子加速电压(高压)部件、磁铁电流部件通电预热 1 h,使其工作稳定。

6.2.3 “零”富集测试:样品(SA)及标样(ST)两个储样器中放进同一个工作标准气,作“零”富集测试,测得 δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub>(‰)结果与标准值相差 0.2 之内,表明仪器工作正常,即可作样品测试。

6.2.4 样品分析:进样系统样品 SA 一路引入样品 CO<sub>2</sub>,标准 ST 一路引入工作标准钢瓶 CO<sub>2</sub> 气,在已设定好实验条件下,作样品测试。测试前调整储样器中样品的压力,使样品 SA 与 ST 离子流强度基本相同。进行样品分析。

6.3 元素碳同位素在线分析

在联机状态下按 6.2.1、6.2.2、6.2.3 准备好质谱仪后,进行标准物质分析,取适量标准物质(如 GBW04407)注入元素仪进行分析,在三次重复结果均符合误差规定后,作样品分析。

7 计算

7.1 分析结果的表述

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,即:

$$\delta^{13}C_{SA-ST} = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{SA} - (^{13}C/^{12}C)_{ST}}{(^{13}C/^{12}C)_{ST}} \times 10^3 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

δ<sup>13</sup>C<sub>SA-ST</sub>——样品对标准的<sup>13</sup>C 同位素值;

(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>SA</sub>——样品<sup>13</sup>C 和<sup>12</sup>C 同位素比值;

(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>ST</sub>——标准物质<sup>13</sup>C 和<sup>12</sup>C 同位素比值。

7.2 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 PDB 的值,按下述公式自动计算 δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub>(‰)值:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA-PDB}}(\text{‰}) = \delta^{13}\text{C}_{\text{SA-ST}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{ST-PDB}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{SA-ST}}(\text{‰}) \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{ST-PDB}}(\text{‰}) \cdot 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

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

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

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

## 8 精密度

有机质碳同位素比值测定的精密度见表 1。

表 1 有机质碳同位素比值重复性( $r$ )值和再现性( $R$ )值

‰

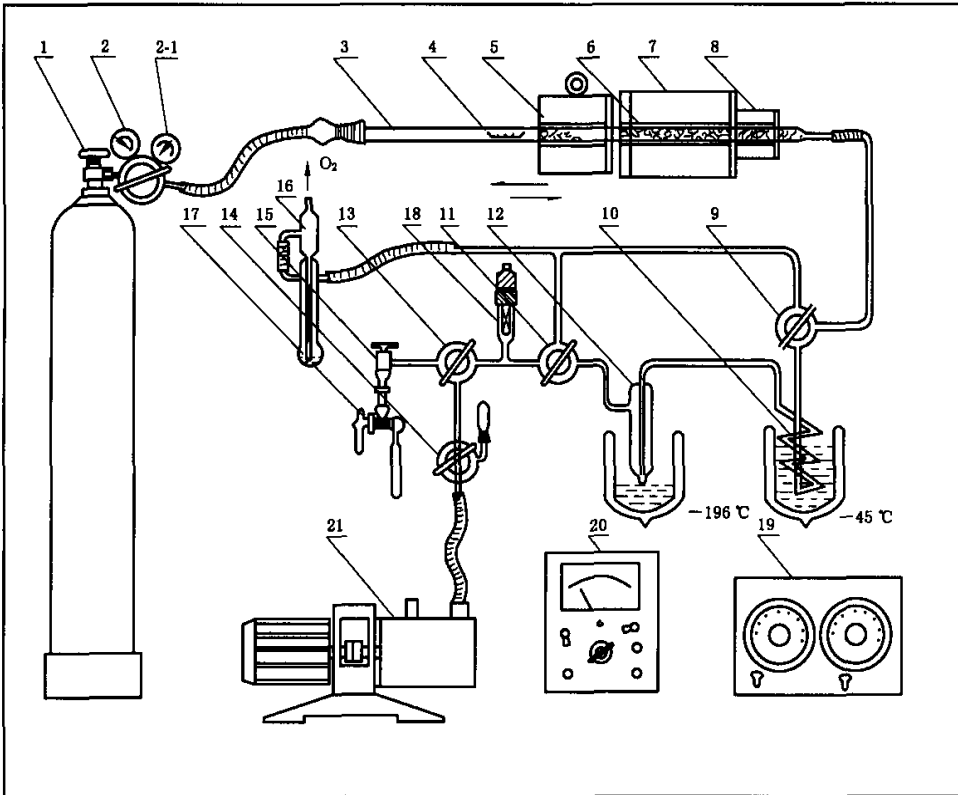
有机质碳同位素比值	重复性( $r$ )值	再现性( $R$ )值
$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	0.40	0.50

附录 A

(资料性附录)

流动氧有机质碳同位素制样装置示意图

流动氧有机质碳同位素制样装置示意图见图 A.1。



- |            |                       |                  |
|------------|-----------------------|------------------|
| 1——高纯氧气钢瓶； | 6——线状氧化铜；             | 16——液面显示流量计；     |
| 2——减压阀；    | 7——氧化炉；               | 17——样品收集管；       |
| 2-1——稳流阀；  | 8——银丝炉；               | 18——热偶真空规；       |
| 3——石英燃烧管；  | 9,11,13,14——三支三通真空活塞； | 19——温度控制仪；       |
| 4——样品舟；    | 10,12——冷阱；            | 20——热偶真空计；       |
| 5——可移动分解炉； | 15——二通直角活塞；           | 21——2XZ-1 机械真空泵。 |

图 A.1 流动氧有机质碳同位素制氧装置示意图