



中华人民共和国能源行业标准

NB/T XXXXX—XXXX

地热流体化学和同位素分析测试规范

Analysis Standards for chemistrical and isotopic compositions of geothermal fluids

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

（征求意见稿）

— XX — XX 发布

XXXX — XX — XX 实施

国家能源局

发布

目 次

前 言 IV

1 适用范围 6

2 基本原理 6

3 材料和仪器设备 6

4 试剂 7

5 分析方法 7

6 质量保证和控制 8

1 适用范围 10

2 基本原理 10

3 材料和仪器设备 10

4 试剂和材料 11

5 分析方法 11

6 质量检查和控制 12

1 适用范围 13

2 基本原理 13

3 材料和仪器设备 13

4 试剂 13

5 分析方法 13

6 质量保证和控制 14

1 适用范围 15

2 基本原理 15

3 材料和仪器设备 15

4 试剂 15

5 分析方法 15

6 质量保证和控制 16

1 适用范围 18

2 基本原理 18

3 材料和仪器设备 18

4 试剂 18

5 分析方法 19

6 质量保证和控制 19

1 适用范围 20

2 基本原理 20

3 材料和仪器设备 20

4 试剂 20

5 分析方法 20

6 质量检查和控制 21

1 适用范围 22

2 基本原理 22

3 材料和仪器设备 22

4 试剂 22

5 分析方法 23

6 质量保证和控制 23

1 适用范围 25

2 基本原理 25

3 材料和仪器和设备 25

4 试剂 25

5 分析方法 26

6 质量保证和控制 28

1 适用范围 30

2 基本原理 30

3 材料和仪器设备 30

4 试剂 31

5 分析方法 31

6 质量检查与控制 35

附录 A（资料性附录） 真空系统图示 37

附录 B（资料性附录） 碳化锂合成反应器、酸解漏斗及苯合成反应器示意图 38

附录 C（资料性附录） 样品表观年龄及最大报出年龄的计算 39

地热流体化学和同位素分析测试规范

Analysis Standards for chemistrical and isotopic compositions of geothermal fluids

第 4 部分-地热水同位素测试

4.1 氧同位素（ $\delta^{18}\text{O}$ ）的测定-- $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡—气体同位素质谱法

Measurement oxygen isotope composition $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$
equilibration—Isotope ratio mass spectrometry
(引自 DZ/T 0064.77—2021)

1 适用范围

本方法利用 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡-气体同位素质谱法测定地下水中氧同位素（ ^{18}O ）的方法。

2 基本原理

在常温（25℃）下，天然水样中的氧与已知同位素组成的标准二氧化碳气体，通过二氧化碳-水交换平衡，用冷冻剂脱水后，用液氮收集二氧化碳气体，再用气体质谱仪测定达到平衡后的二氧化碳气体的氧同位素组成，最后计算水样中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

3 材料和仪器设备

3.1 气体同位素质谱仪，具双进样系统。

3.2 二氧化碳气体制备装置，见图1。设备参数（参考）：机械真空泵，大于0.5 L/S；热偶真空计，小于10 Pa；加热炉温度控制仪，20℃~100℃（±2℃）；真空活塞的玻璃真空系统。

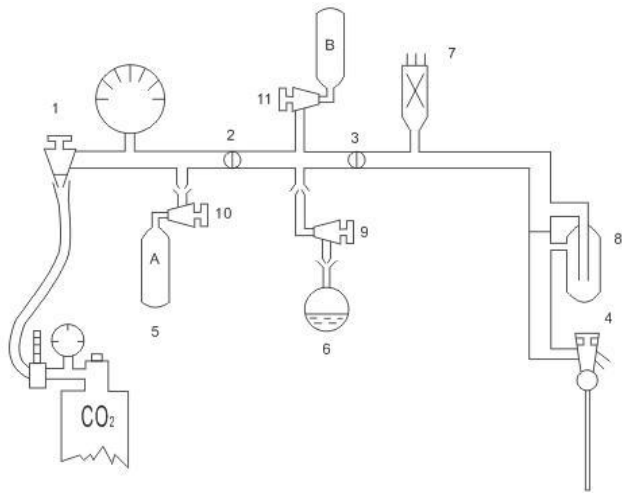


图1 CO_2 气体制备装置真空系统图

注：1-4, 9, 10, 11—活塞；5—气样管；6—反应瓶；7—热偶管；8—活动冷阱

3.3 恒温振荡水浴，控温精度±0.1℃。

3.4 注射器，2 mL。

3.5 反应瓶，50 mL。

3.6 仪器参数

具双进样系统，灵敏度大于10 A/Pa,工作分辨率 $M/\Delta M$ 大于95(10%峰谷)，丰度灵敏度小于 5×10^{-6} ，测量精度小于0.04 (‰)。

4 试剂

4.1 无水乙醇

4.2 液氮

4.3 干冰

4.4 高纯二氧化碳气体(CO₂)：纯度≥99.999%。

4.5 标准物质：水中氧同位素有证标准物质。

5 分析方法

5.1 气样的制备

5.1.1 玻璃实验装置真空系统的准备

玻璃实验装置真空系统的接头和活塞磨口部分的油脂，应预先用汽油和无水乙醇清洗干净，再用吹风机吹干后，重新涂以真空油脂并使其密封良好，塞芯转动自如。启动机械真空泵，检查真空系统有无漏气。当真空计指示达到低真空后，启动油扩散泵，对整个真空系统进行抽空试验。待真空系统剩余气体压力达到 4×10^{-1} Pa以下，真空即符合要求，可以开始分析试样。

5.1.2 用注射器(4.4)吸取水样2 mL，注入反应瓶(图1,6)中，并立即将装有水样的反应瓶分别接入真空系统。反应瓶(图1,6)外面套上干冰-乙醇冷冻剂(-70℃)冷冻10 min，将水冻住。在活动冷阱处(图1,8)套上液氮杯。打开反应器活塞(图1,9)，抽真空至1 Pa，关闭反应器(图1,9)。

5.1.3 取下冷冻剂，换上温水使水样全部解冻，将溶解在水中的空气和冷冻时捕集的气体释放出来，再次冷冻水样10 min，打开反应器活塞(图1,9)，抽真空至1 Pa。

5.1.4 往反应瓶(图1,6)及气样管A(图1,5)中注入压力为50 KPa的高纯CO₂气体。关闭活塞(图1,9)及活塞(图1,10)。取下气样管A(图1,5)送质谱仪测定原始二氧化碳的 δ 值。

5.1.5 取下反应瓶(图1,6)，放入预先调好温度(25±0.1℃)的恒温振荡水浴(5.3)中振荡平衡3 h，取出反应瓶，再次接入真空系统(5.2)上。

5.1.6 将真空系统和气样管B(图1,5)抽真空至1 Pa，关闭气样管两边的活塞(图1中2,3)。打开反应器活塞(图1,9)，平衡后的二氧化碳扩散到气样管(B)(图1,5)中，待扩散平衡后(约2 min后)，关闭活塞(图1中9,11)，取下气样管(B)(图1)送质谱仪测平衡后的CO₂的 δ 值。

5.2 质谱测定

5.2.1 开机：质谱仪进样系统、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。

5.2.2 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。

5.2.3 “零”富集测试：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多个参考气（CO₂）脉冲的内精度测试，测得 δ_{18O} 结果的标准偏差≤0.1‰，表明仪器工作状态正常，可进行样品分析。

5.3 样品分析

进样系统样品SA 一路引入样品CO₂，标准ST 一路引入工作标准钢瓶CO₂ 气，在已设定好的实验条件下测试。测试前调整储样器中样品的压力，使样品SA 与标准ST 离子流强度基本相同，进行样品分析。试样分析按编定程序由试样与标准物质（或参考气）不少于6 次比较测定的数据，计算平均值并算出标准偏差。

5.4 试验数据处理

5.4.1 分析结果的表述

水样品氧同位素值(δ¹⁸O)测定通过可溯源至国际标准对应的工作标准物质的比较测量，将被测定氧同位素比值换算成相对于国际标准的氧同位素比值的千分差，见公式（1）。

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

式中：

- δ¹⁸O-氧同位素值；
- (¹⁸O / ¹⁶O)_{SA}-样品 ¹⁸O / ¹⁶O 同位素比值；
- (¹⁸O / ¹⁶O)_{ST}-标准物质 ¹⁸O / ¹⁶O 同位素比值。

5.4.2 结果计算

水样品氧同位素值(δ¹⁸O)测定以δ¹⁸O_{VSMOW}(‰)给出测定结果。按公式（2）计算试样相对于国际标准物质的δ¹⁸O_{VSMOW}值：

$$\delta^{13}C = \left[\frac{(^{13}C / ^{12}C)_{SA}}{(^{13}C / ^{12}C)_{ST}} - 1 \right] \times 10^3 \tag{2}$$

式中： δ¹⁸O_{SA-VSMOW}， δ¹⁸O_{SA-RE}， δ¹⁸O_{ST-RE} 和 δ¹⁸O_{SA-VSMOW} 分别为样品相对于国际标准VSMOW的值，样品相对于参考气的同位素比值，工作标准相对于参考气的同位素比值和工作标准相对于国际标准VSMOW的值

注：因试样和标准物质均与同一种钢瓶高纯二氧化碳交换氧同位素，且¹⁷O的含量很低，所以可用δ¹⁸O_{CO2} 值代表值进行计算。

5.4.3 有效位数：氧同位素值 δ¹⁸O_{VSMOW}给出一位小数。

6 质量保证和控制

- 6.1 每批样品应插入标准物质进行准确度控制，标准物质及控制样应按照头、中、尾分布在每批试样中，测定结果应在标准物质认定值合成不确定度内。
- 6.2 每批样品按不少于 15%的比例进行平行样分析，分析结果应满足标准偏差≤0.1‰。
- 6.3 含有悬浮物或沉淀杂质的地下水样品可用 0.45 μm 滤膜过滤后取样。
- 6.4 严格控制平衡温度。制样间最好控制在 25 °C。
- 6.5 CO₂-H₂O 平衡时间与水量、二氧化碳气量、振荡器的振荡频率、水温等因素有关。振荡时间必须保证同位素交换反应达到动态平衡为止。
- 6.6 试验中使用的二氧化碳气体如果不纯，应进行纯化和脱水。
- 6.7 水中氢氧稳定同位素有证标准物质，国际标准物质 SLAP、GISP、V-SMOW。国家一级标准物质 GBW04458～ GBW04461。标准物质认定值见表 1。

表1 水中氢氧稳定同位素有证标准物质

标准物质	类型	$\delta^2\text{H } V_{\text{SMOW}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O } V_{\text{SMOW}} (\text{‰})$
V-SMOW	水	-0.2	0
SLAP2 (～V-SMOW)	水	-427.5	-55.5
GISP (～V-SMOW)	水	-189.79	-24.7
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 ± 0.8	-55.73 ± 0.08

4.2 氢同位素（ $\delta^2\text{H}$ ）的测定--金属锌还原- 气体同位素质谱法

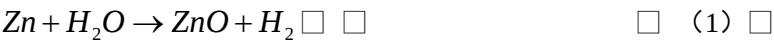
Measurement hydrogen isotope composition Reduction method with
metal Zinc—Isotope ratio mass spectrometry
(引自 DZ/T 0064.77—2021)

1 适用范围

本方法利用金属锌还原-气体同位素质谱法测定地热水中氢同位素氕。

2 基本原理

在400~420℃温度下，金属锌将水中氢还原为氢气。所得氢气在低温（液氮）下被活性炭吸附后，再升温到室温，放出氢气并转移到气样管中（如式（1））。在质谱计上测定 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 比值，进而得出天然水样的 $\delta^2\text{H}$ 。



3 材料和仪器设备

- 3.1 气体同位素质谱仪，具双进样系统的稳定同位素比值质谱计。
- 3.2 氢气制备装置，参见图 1。

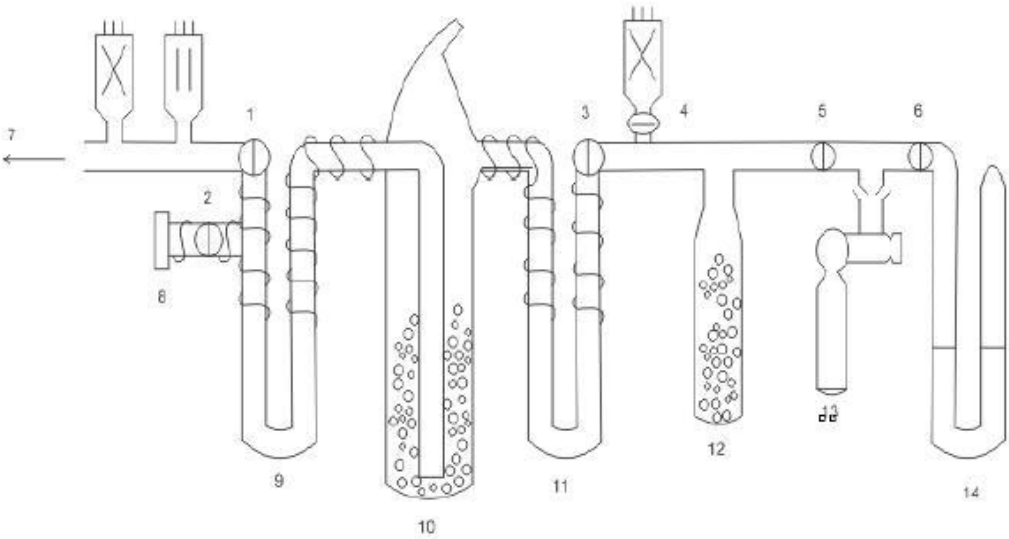


图1 H₂气体制备装置真空系统图

注1：1-6、15—活塞；7-接真空泵；8—进样口；9—冷阱 A；10—锌反应炉；11—冷阱；B12-活性炭吸收炉；13-气样管；14-压力计

3.3 注射器，10 μL ；

3.4 仪器参数

技术性能指标包括灵敏度大于10 A/Pa,工作分辨率 $M/\Delta M$ 大于95(10%峰谷)，丰度灵敏度小于 5×10^{-6} ，测量精度小于0.4 (‰)。

4 试剂和材料

4.1 金属锌 蜂窝状无砷颗粒

4.2 液氮

4.3 活性炭

4.4 高纯氢气 (H_2)： $\geq 99.999\%$

4.5 标准物质：水中氢同位素有证标准物质。

5 分析方法

5.1 气样的制备

5.1.1 将制样系统(图 1)抽真空至 10^{-2} Pa, 加热丝加热到 100 $^{\circ}\text{C}$, 锌反应炉加热到 400 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.2 关闭活塞(图 1 中 1,3)，在冷阱 A(图 1,9)处套上液氮杯，用微量注射器从进样口(图 1,8)注入 4.0 μL 水样(或标样)。水样被迅速冷冻到冷阱 A(图 1,9)中。5 min 后关闭活塞(图 1,2)。

5.1.3 打开活塞(图 1,1)，抽真空 1 min，抽去进样时带入的杂气。关闭活塞(图 1,1)。

5.1.4 将液氮杯移至冷阱 B(图 1,11)，加热冷阱 A(图 1,9)，使水样气化并进入锌反应炉(图 1,10)中。水蒸气在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下与金属锌反应生成氢气。未反应的水被冷冻到冷阱 B(图 1,11)中。5 min 后，再将冷阱 B(图 1,11)的液氮杯移到冷阱 A(图 1,9)上，加热冷阱 B(图 1,11)，使未反应的水再次进入反应炉(图 1,10)中与锌反应。如此重复以上操作，直到水样完全反应。一般需要 30 min。

5.1.5 关闭活塞(图 1 中 4,5)，在活性炭吸收炉(图 1,12)上套上液氮杯，打开活塞(图 1,3)，使生成的氢气被液氮低温冷冻的活性炭吸收，7 min 后，打开活塞(图 1,4)，用热偶真空计检查真空回收度，借以估计产率。关闭活塞(图 1 中 3,4,6)，打开活塞(图 1,5)，移去液氮杯，加热活性炭吸收炉(图 1,12)至室温，使氢气扩散到气样管(图 1,13)中。平衡 10 min，关闭活塞(图 1,5)和气样管活塞(图 1,15)。取下气样管(图 1,13)送质谱计测定。

5.2 质谱测定

5.2.1 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。

5.2.2 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。

5.2.3 “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 δD 结果与标准值相差 $\leq 1.0\%$ ，表明仪器工作正常，即可作样品测试。

5.3 样品分析：进样系统样品(SA)一路引入样品 H_2 ，标准(ST)一路引入工作标准钢瓶 H_2 气，在已设定好的实验条件下，作样品测试。测试前调整储样器中样品的压力，使样品 SA 与标准 ST 离子流强度基本相同，进行分析。试样分析按编定程序由试样与标准物质(或参考气)不少于 6 次比较测定的数据，计算平均值并算出标准偏差。

5.4 试验数据处理

5.4.1 分析结果的表述

水样品氢同位素值 (δ^2H) 测定通过可溯源至国际标准对应的工作标准物质的比较测量, 将被测定氢同位素比值换算成相对于国际标准的氢同位素比值的千分差, 见公式 (2)。

$$\delta^2H = \left[\frac{(^2H - ^1H)_{SA}}{(^2H - ^1H)_{ST}} - 1 \right] \times 10^3 \tag{2}$$

式中: δ^2H -样品氢同位素值; $(^2H - ^1H)_{SA}$ 和 $(^2H - ^1H)_{ST}$ 分别是样品和标准物质同位素比值;

5.4.2 结果计算

水样品氢同位素值 (δ^2H) 测定以 δ^2H_{VSMOW} (‰) 报出测定结果。按公式 (3) 计算试样相对于国际标准物质的 δ^2H_{VSMOW} 值:

$$\delta^2H_{SA-VSMOW} = \frac{\delta^2H_{SA-RE} + 10^3}{\delta^2H_{ST-RE} + 10^3} \times (\delta^2H_{ST-VSMOW} + 10^3) - 10^3 \tag{3}$$

式中: $\delta^2H_{SA-VSMOW}$, δ^2H_{SA-RE} , δ^2H_{ST-RE} 和 $\delta^2H_{ST-VSMOW}$ 分别为样品相对于国际标准 VSMOW 的值, 样品相对于参考气的同位素比值, 工作标准相对于参考气的同位素比值和工作标准相对于国际标准 VSMOW 的值

5.4.3 有效位数: 氢同位素值 (δ^2H) 取整数。

6 质量检查和控制

- 6.1 每批样品应插入标准物质进行准确度控制, 标准物质及控制样应按照头、中、尾分布在每批试样中, 测定结果应在标准物质认定值合成不确定度内。
- 6.2 每批样品按不少于 15% 的比例进行平行样分析, 分析结果应满足标准偏差 $\leq 1\%$ 。
- 6.3 含有悬浮物或沉淀杂质的地热水样品可用 0.45 μm 滤膜过滤后取样。
- 6.4 此法制样成败的关键在于水样要 100% 的转化, 即使有极少量的水样未完全反应也不能得到满意的结果。
- 6.5 锌反应炉的温度必须控制在 400℃~420℃ 之间, 温度过高, 锌被熔化而堵塞反应炉中间的毛细管使实验失败; 温度过低则反应不完全。
- 6.6 活性炭使用前要加热脱气。

4.3 氢氧同位素（ $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ ）的测定—激光水同位素分析法

Measurement oxygen and hydrogen isotope composition - Wavelength Scanned-Cavity Ring Down Spectroscopy

1 适用范围

- 1.1 本方法利用波长扫描光腔衰荡光谱技术（WS-CRDS）来测试水中的氢氧同位素。
- 1.2 本方法适用于矿化度小于 40g/L 的样品。 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 精度一般为是<0.5‰和<0.1‰，24 小时漂移量<0.9 ‰和 0.3 ‰。

2 基本原理

本方法是用被检测化合物的吸收光谱来测量其浓度，即基于CRDS专利技术，使光极快速地反复穿过气体样品多次，产生一种极大增益的有效光程，使光与样品进行充分相互作用，从而实现采用小巧简易分析系统进行高精度测量的功能。

3 材料和仪器设备

- 3.1 2mL 样品瓶
- 3.2 5mL 一次性注射器
- 3.3 0.22 μm 一次性过滤头
- 3.4 Picarro 水同位素分析仪或者 LGR 水同位素分析仪

4 试剂

- 4.1 去离子水
- 4.2 氢氧同位素标准物质
- 4.3 高纯氮气（纯度大于 99.99%）

5 分析方法

- 5.1 打开干性气体（ N_2 或者干空气），调节压力至 2.5 psi；通电开机，打开汽化装置外置泵；预热仪器（约 1-2 小时），同时打开汽化室和自动进样器，装上进样针（装针前用超纯水清洗进样针 2-3 次），待汽化室温度达到 110℃，腔压达到 50 torr，腔温达到 80℃，温箱温度达到 45℃后，显示预热完成，可开始测样。
- 5.2 进入自动进样器的控制面板，编辑测试方法，根据样品在盘中的位置编辑工作序列，每次测样前最好测试超纯水 10-20 针来确认仪器测试是否正常，水汽浓度是否在 20000ppm 左右。

- 5.3 打开桌面上的控制软件，选择要使用的测量模式，进入测样。
- 5.4 测量开始后的任何时间可以载入样品描述文件。样品描述文件编辑好后，方便后期数据处理。
- 5.5 测样结束后，关闭控制软件和自动进样器测试序列。如果再次测量，重新放置样品和编辑工作序列，打开控制软件再次开始测量。
- 5.6 测量结束后，关闭仪器。点击“Shut down”按钮，选择“shut down analyzer and prepare for shipping”，点击 OK 确认，等待 cavity pressure 升至与大气压平衡的时候，软件会在 1min 后自动关机，软件关闭后再关闭主机系统，拔掉电源线，关闭汽化室，汽化室泵，取下针关闭自动进样器，关闭钢瓶气。取下的针用 NMP 溶液多次涮洗。
- 5.7 数据处理

6 质量保证和控制

- 6.1 每批样品应插入标准物质进行准确度控制，标准物质及控制样应按照头、中、尾分布在每批试样中，测定结果应在标准物质认定值合成不确定度内。
- 6.2 每批样品按不少于 15%的比例进行平行样分析，分析结果应满足标准偏差 $\leq 0.1\%$ 。
- 6.3 注射器应该每天手动清洗，推荐清洗液为 NMP；每支注射器大概使用 500~600 针；我们发现 95%的数据质量问题都有注射器相关。
- 6.4 汽化室隔片大概能使用 300 针，请注意更换。
- 6.5 当发现测试时前后几针的浓度波动变化（ ± 2000 ppm）时，检查样品小瓶的液体是否装的太少导致注射器吸取不够；是否装的太满，小瓶内压力较高导致注射器压迫吸取了更多体积；检查注射器是否润滑，可通过按下自动进样器控制面板的洗针程序自动清洗，也看按下换针程序手动洗针（推荐手动洗针）；检查汽化室隔片是否使用过度（超过 300 针，或者能清楚的看到中间有较大的小孔），按下协调程序的更换隔片按钮进行更换。

4.4 碳同位素（ $\delta^{13}\text{C}$ ）的测定—在线磷酸酸解+气体同位素质谱法

Determination of ^{13}C —On line acidolysis by phosphoric acid—Isotope ratio mass spectrometry
(引自 DZ/T 0064.77—2021)

1 适用范围

本方法是利用在线磷酸酸解-气体同位素质谱法测定地热水中溶解无机碳的碳同位素（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ）。

2 基本原理

在恒温条件下（26℃），水样与无水磷酸反应20小时，生成 CO_2 气体，然后在载气（氦气）携带下经恒温色谱柱分离，导入同位素质谱仪的离子源内，在质谱仪上测定 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值，进而得出 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

3 材料和仪器设备

3.1 气体同位素质谱仪：配备连续流（continuous flow）模块。

3.2 样品制备装置：装备自动进样器，恒温样品盘（控温精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ），进样针和吹气针，恒温色谱柱（控温精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ）及气路装置（毛细管，八通阀，调压阀等）；若采用自动加酸还需装备酸泵和酸针。

3.3 仪器参数

技术性能指标包括灵敏度大于10 A/Pa,工作分辨率 $M/\Delta M$ 大于95(10%峰谷)，丰度灵敏度小于 5×10^{-6} ，测量精度小于0.4（‰）。

4 试剂

4.1 磷酸： $\rho = 1.87\text{g/mL}$

4.2 高纯氦气（He）：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.3 高纯二氧化碳（ CO_2 ）：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.4 硅硼酸盐玻璃顶空进样瓶：12 mL。

4.5 注射器，1 mL。

5 分析方法

5.1 仪器操作

- 5.1.1 调节仪器真空度至适宜值。
- 5.1.2 打开离子源加热器及真空阀加热除水气。
- 5.1.3 设定恒温反应盘温度：26±1℃，色谱柱温度：45±1℃，温度稳定后，开始测试样品。
- 5.1.4 调节载气(氦气)流速为 120 kpa。

5.2 样品测定

- 5.2.1 加酸：将硅硼酸盐玻璃顶空进样瓶（3.4）置于自动进样器的恒温样品盘中，用酸泵（或注射器）分别加入磷酸（3.1）8 滴。
- 5.2.2 充气：自动进样器左侧位置装上吹气针，打开氦气阀门，调节至 0.4 MPa。用氦气将样品瓶内的空气吹净，吹扫时间大于 10 min。
- 5.2.3 加样与反应：用注射器（3.5）往吹过氦气的硅硼酸盐顶空样品瓶（3.4）中加入 0.6 mL 水样，样品与瓶中的磷酸（3.1）反应，平衡 20 h。
- 5.2.4 测定：CO₂在氦气的携带下，经过去水阱，进入恒温色谱柱与杂质气体分离，然后进入气体同位素质谱仪进行测定。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 δ¹³C，通过同一批测试的同位素标准物质进行校正，最终溯源至 VPDB 标尺得到 δ¹³C_{VPDB}。测试时每个样品采集 8~10 组样品峰和 3~5 组参考气峰，取样品平均值为其最终测定结果。每批测量样品中插入质量监控样，平均每 7~10 个样品插入同位素工作标准物质进行质量监控和漂移校正。

5.3 校准曲线的绘制

- 5.3.1 取 2 个及以上呈梯度的 δ¹³C 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。
- 5.3.2 按照 5.2 的步骤进行测定，以 δ¹³C 同位素标准测定值为横坐标，δ¹³C 标准认定值为纵坐标，绘制校准曲线。

5.4 试验数据处理

- 5.4.1 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 VPDB 的值，按式（2）自动计算 δ¹³C 值：

$$\delta^{13}C_{VPDB} = \frac{\delta^{13}C_{SA-RE} + 10^3}{\delta^{13}C_{ST-RE} + 10^3} \times (\delta^{13}C_{ST-VPDB} + 10^3) - 10^3 \tag{2}$$

式中：δ¹³C_{VPDB}，δ¹³C_{SA-RE}，δ¹³C_{ST-RE}和 δ¹³C_{ST-VPDB} 分别是样品相对于国际标准VPDB 的同位素比值，样品相对于参考气的同位素比值，工作标准相对于参考气的同位素比值和工作标准相对于国际标准VPDB的同位素比值。□

- 5.4.2 水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，见公式（3）。

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

式中：δ¹³C，(^{13}C / ^{12}C)_{SA}和(^{13}C / ^{12}C)_{ST} 分别是碳同位素值，样品¹³C和¹²C同位素比值和标准物质¹³C和¹²C同位素比值。

6 质量保证和控制

- 6.1 同一实验室对 δ¹³C 含量为-9.41 和-14.21 的水样进行 12 次测定,其精密度分别 0.094% 和 0.055%。
- 6.2 碳同位素有证标准物质认定值见表 1。

表1 δ¹³C 同位素有证标准物质

标准物质	类型	碳同位素 (‰)
GBW04405	CaCO ₃	0.57
GBW04406	CaCO ₃	-10.85
NBS 18	碳酸岩	-5.01
NBS 19	大理岩	1.95
LSVEC	碳酸锂	46.6

- 6.3 每批样品应插入标准物质进行准确度控制，标准物质及控制样应按照头、中、尾分布在每批试样中，测定结果应在标准物质认定值合成不确定度内。
- 6.4 每批样品按不少于 15%的比例进行平行样分析，分析结果应满足标准偏差≤1‰。

4.5 硫酸盐硫同位素（ $\delta^{34}\text{S}$ ）的测定—连续流质谱仪法

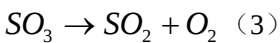
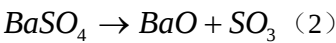
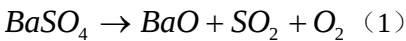
Determination of ^{34}S sulfate—continuous flow-Isotope ratio mass spectrometry

1 适用范围

- 1.1 本方法是利用化学沉淀法和质谱法测试地热水硫酸盐的硫同位素。
- 1.2 本方法所需样品量与地热水中硫酸根含量有关。

2 基本原理

利用 BaCl_2 将地热水中的硫酸根离子转化为 BaSO_4 沉淀形式，在此基础上采用元素分析仪的高温分解将其转化成 SO_2 ，用质谱仪进行测试，如式（1）所示。



3 材料和仪器设备

- 3.1 天平
- 3.2 试剂勺
- 3.3 50mL、100mL、500mL、2500mL 烧杯
- 3.4 1000mL 容量瓶
- 3.5 5mL 移液枪
- 3.6 实验室用抽滤装置
- 3.7 直径 0.45 μm 的一次性滤膜
- 3.8 烘箱
- 3.9 气体同位素质谱仪：配备连续流（continuous flow）模块。

4 试剂

- 4.1 去离子水
- 4.2 分析纯 BaCl_2
- 4.3 1:1 盐酸

- 4.4 分析纯 V_2O_5
- 4.5 还原性铜
- 4.6 氧化剂 WO_3

5 分析方法

5.1 $BaSO_4$ 制备-化学沉淀法

- 5.1.1 用适量去离子水将 100 g $BaCl_2$ 溶解于 500mL 烧杯中，溶解好的 $BaCl_2$ 溶液转移至 1000mL 容量瓶中备用。
- 5.1.2 往装有 $BaCl_2$ 溶液的 1000mL 容量瓶中加入 400mL 1:1 的盐酸（HCl），并用去离子水定容至 1000mL 刻度线。配置好的溶液即沉淀剂，备用。
- 5.1.3 根据地热水中硫酸盐的含量，对一定体积的地热水用沉淀剂进行化学沉淀。通常，500mL 水样可加 25mL 的沉淀剂。
- 5.1.4 一般地热水的硫酸根含量不高，建议先取 2000mL 地热水样品于 2500mL 烧杯中，加入相匹配的沉淀剂，静置 1-2 天，可见白色的 $BaSO_4$ 沉淀。
- 5.1.5 用抽滤装置和直径 0.45 μm 的滤膜将硫酸钡沉淀过滤烘干，烘箱温度一般设置为 50-60℃。

5.2 离线制备双路测试方法

- 5.2.1 将 10-25 毫克 $BaSO_4$ 沉淀与 Cu_2O 、石英砂混合均匀放入磁舟，用磁铁将样品推入石英燃烧管内，上紧压阀。
- 5.2.2 系统真空抽至 10^{-4} 帕，同时加热炉升温至 1150℃，同时将冷凝液套住冷井（-80℃）。
- 5.2.3 关闭真空阀使系统呈静真空状态，将装有样品的磁舟推进高温区。
- 5.2.4 15 分钟后高温反应完成，抽去系统中的杂气，冻住水分，用戊烷冷井分开 CO_2 ，将纯净的 SO_2 吸入样品管中备用。
- 5.2.5 将制备好的 SO_2 气体装入质谱仪上进行测试。

5.3 在线测试方法

- 5.3.1 将取得的 $BaSO_4$ 沉淀与其质量 3-5 倍的氧化剂 V_2O_5 混合均匀后共同包裹于锡杯中密封。
- 5.3.2 用自动进样器将密封的锡杯送入填充氧化剂（ WO_3 ）和还原铜的反应管中，反应器温度设为 1020℃。
- 5.3.3 自动进样器每次投入燃烧反应器中一个样品，样品落入反应管的同时送入纯度大于 99.999%的 O_2 。此时反应管中富集纯氧样品在锡杯的闪燃下迅速充分燃烧，生成 SO_3 ， SO_3 在 Cu 的还原下生成 SO_2 ，之后被纯度大于 99.9%的 H_2 气流载入质谱分析。

5.4 读取测试数据

6 质量保证和控制

- 6.1 实验过程中同时测试分析国际标准物质 NBS 127 (+20.3‰) IAEA-SO-5 (0.5‰)，采用两点法对原始数据校正。
- 6.2 测试数据的重复性为 $\pm 0.3\%$ 。

4.6 硫酸盐氧同位素（ $\delta^{18}\text{O}$ ）的测定—基于离线双路进样法和在线连续流法的质谱仪法

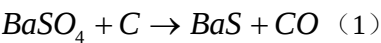
Determination of ^{18}O of sulfate—Isotope ratio mass spectrometry method

1 适用范围

- 1.1 本方法是利用 TC/EA 的高温裂解法测试地热水硫酸盐的氧同位素。
- 1.2 本方法中样品测试包括离线双路进样方法和在线连续流方法。
- 1.3 离线法优点：精度高，缺点测试效率低，前处理比较麻烦，耗时耗力；连续流法优点：效率高，操作简便，缺点：精度比离线要差一些。

2 基本原理

基于 TC/EA 的高温裂解反应，硫酸钡在高温条件下与还原碳反应，生成一氧化碳，一氧化碳由载气导入至气体同位素质谱仪进行氧同位素分析，如式（1）所示，反应温度为 1100℃。



3 材料和仪器设备

- 3.1 天平
- 3.2 试剂勺
- 3.3 50mL、100mL、500mL、2500mL 烧杯
- 3.4 1000mL 容量瓶
- 3.5 5mL 移液枪
- 3.6 实验室用抽滤装置
- 3.7 直径 0.45μm 的一次性滤膜
- 3.8 烘箱
- 3.9 元素分析仪（TC/EA）
- 3.10 MAT-253EM 质谱仪

4 试剂

- 4.1 去离子水
- 4.2 分析纯 BaCl_2
- 4.3 1:1 盐酸
- 4.4 石墨
- 4.5 玻璃油
- 4.6 金属镍

5 分析方法

- 5.1 BaSO_4 样品制备—化学沉淀法

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/666005130235010050>