



中华人民共和国国家标准

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

Organic geochemical measurements of geological samples—
Method for the analysis of the organic matters
for stable carbon isotopic composition

2001-03-19 发布

2001-10-01 实施

国家质量技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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

GB/T 18340.2—2001

*

中 国 标 准 出 版 社 出 版
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号
邮 政 编 码 : 100045

电 话 : 68523946 68517548

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷
新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行 各 地 新 华 书 店 经 售

*

开 本 880×1230 1/16 印 张 1/2 字 数 8 千 字

2001 年 8 月 第 一 版 2001 年 8 月 第 一 次 印 刷

印 数 1—1 000

*

书 号 : 155066 · 1-17759 定 价 8.00 元

网 址 www.bzcb.com

*

科 目 578—540

版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话 : (010)68533533

前 言

有机质稳定碳同位素组成分析是研究有机地球化学所必备的技术手段,尤其在研究有机质类型、油气来源时更是必测的地化分析项目之一。该分析项目自70年代末,近二十年来分析方法基本未变。80年代起石油工业、地质矿产、煤炭工业及中国科学院等部门都广泛应用此方法,对石油、煤、油页岩等大批量有机物质做了稳定碳同位素组成分析。1995年由地质矿产石油地质海洋地质局制定了该分析项目企业标准。

本标准经广泛征求意见和比对试验,按国家标准GB/T 1.1—1993《标准化工作导则 第1单元:标准的起草与表述规则 第1部分:标准编写的基本规定》制定。

本标准的附录A是提示的附录。

本标准由国土资源部提出。

本标准由全国地质矿产标准化技术委员会岩矿测试标准物质和方法技术委员会归口。

本标准起草单位:中国新星石油公司实验地质研究院。

本标准起草人:章复康、曹寅、王敦则。

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

GB/T 18340.2—2001

Organic geochemical measurements of geological samples—
Method for the analysis of the organic matters
for stable carbon isotopic composition

1 范围

本标准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。

本标准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和一切生物体有机质的稳定碳同位素组成分析。

本标准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。

2 方法提要

试样在流动氧同位素制样装置中分解燃烧,并进一步氧化,充分转化为 CO_2 ,所生成的 H_2O 用冷冻法除去,在真空状态下去除杂质气体,经纯化后的 CO_2 收集到样品管中,在气体稳定同位素比值质谱计上进行稳定碳同位素组成分析。

3 仪器和设备

3.1 气体同位素比值质谱计:具双进样系统、三束离子接收器的质谱计,要求具备技术性能指标如下:

3.1.1 灵敏度: $S > 10 \text{ A/Pa}$ (0.1 A/mbar);

3.1.2 工作分辨率: $M/\Delta M > 95$ (10%峰谷);

3.1.3 丰度灵敏度: $A.S < 5 \times 10^{-6}$;

3.1.4 测量精度: $E.P < 0.04(\%)$ 。

3.2 流动氧有机质碳同位素制样装置[示意图见附录 A(提示的附录)]:

3.2.1 机械真空泵一台;

3.2.2 热偶真空计一台;

3.2.3 加热炉温度控制仪二台;温控范围室温 $\sim 1\ 100\text{C}$;

3.2.4 带真空活塞的玻璃真空系统一套。

4 试剂和材料

4.1 线状氧化铜:分析纯。

4.2 无水乙醇:分析纯(或化学纯)。

4.3 高纯氧:纯度优于 99.99%钢瓶氧气。

4.4 液氮:保存在杜瓦瓶中。

4.5 真空硅脂:7501 型。

5 分析步骤

5.1 样品制备

5.1.1 燃烧样品:取原油样约 1 mg~2 mg 置于石英小舟中,将小舟放入流动氧有机质燃烧碳同位素制样装置〔见附录 A(提示的附录)〕的石英燃烧管中,经阀 1,减压阀 2,制样系统通入高纯氧气,流量控制在 40 mL/min~60 mL/min 范围内,将 800℃ 炉温的分解炉 5 移至样品舟 4 之位置,氧化炉 7(内装线状 CuO 及少许 Pt 丝)恒温在 875℃,银丝炉 8 温度为 400℃~450℃,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 H₂O 由冷阱 10 在 -45℃~-60℃ 的低温下捕集而除去。CO₂ 由冷阱 12 在液氮低温(-196℃)下收集。

5.1.2 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(将保温杯垫高)。用机械泵经活塞 14、13、11 抽除氧气,当真空度约 1 Pa,抽氧结束。

5.1.3 CO₂ 转移:转动活塞 13 使样品管 17 与冷阱 12 相通,取下冷阱 12 的液氮保温杯,换上液氮+无水乙醇的保温杯(-45℃)。CO₂ 样品收集管 17 套上液氮保温杯,使 CO₂ 冻结在样品管 17 中。真空度约 6 Pa,CO₂ 转移结束。

5.1.4 抽除杂气:收集好 CO₂ 的样品收集管 17 仍处在液氮低温下,用机械泵抽样品管 17 真空约 1 min,关闭样品收集管上活塞,转动活塞 15,使样品收集管与机械泵互相不通,取下液氮保温杯,取下样品收集管 17,换上一支新的样品收集管抽真空,作下一个样品制备用。

5.2 质谱分析

5.2.1 开机:质谱计进样系统,分析系统抽真空。进样系统用机械泵抽成低真空,分析系统(离子源、分析室)用涡轮分子泵配合前级机械泵抽高真空 1×10^{-6} Pa,进样系统钛泵在进样系统机械泵配合下也抽至高真空 1×10^{-6} Pa。

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约 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 ST-8301 钢瓶 CO₂ 气,作“零”富集测试,测得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$ 结果与标准值 -22.98 相差在 0.2 之内,表明仪器工作正常,即可作样品测试。

5.2.4 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 ST-8301 钢瓶 CO₂ 气,在已设定好实验条件下,作样品测量。测量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。测量结束,计算机自动打印出分析结果。

原油等有机物稳定碳同位素分析结果以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$ 表示之,仪器打印出分析结果已作 ¹⁷O 的校正,并已换算到国际标准—PDB 标准。

6 计算

6.1 分析结果的表述

原油等有机物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:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA-ST}}/1\ 000 = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SA}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ST}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ST}}} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (1)$$

6.2 分析结果运算

为了便于国际同行的认同和交流,所测的碳同位素组成结果,不管用何种工作标准,只要将工作标准相对于国际标准 PDB 的值,输入计算机“工作标准”一栏,计算机按下述公式自动计算出 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$ 值:

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

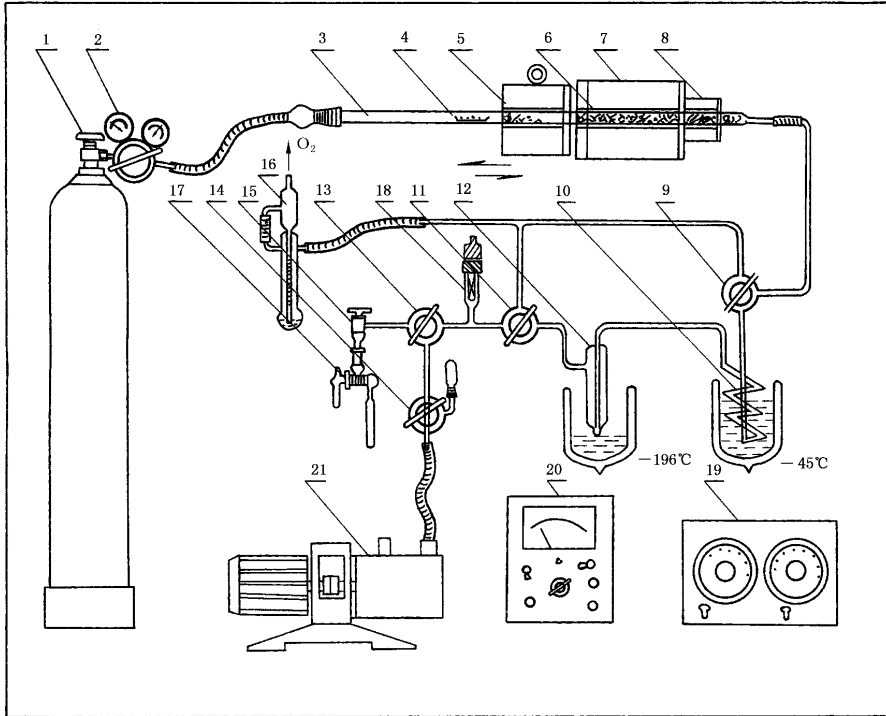
7 精密度

- 7.1 标准样分析值与标准值相差应 $<0.4\%$ 。
- 7.2 样品量正常(1 mg 以上),双份样平行测试允许双差 $D<0.5\%$ 。
- 7.3 样品量不足 1 mg 时,双份样平行测试允许双差 $D<1.0\%$ 。

$D=A-B$, A 为第一次测量值, B 为第二次测量值。

附录 A
(提示的附录)

流动氧有机质碳同位素制样装置示意图



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

图 A1 流动氧有机质碳同位素制氧装置示意图

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-17759

定价: 8.00 元

*

科目 578—540



GB/T 18340.2—2001

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com