

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/ T 6039—94

碳酸盐岩碳氧同位素测定 磷酸法

1995-01-18 发布

1995-07-01 实施

中国石油天然气总公司 发布

碳酸盐岩碳氧同位素测定 磷酸法

1 主题内容与适用范围

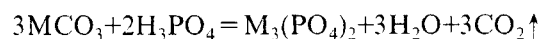
本标准规定了碳酸盐岩碳氧同位素测定方法及测定结果的质量要求。

本标准适用于碳酸盐岩碳氧同位素组成的测定。

2 方法原理

碳酸盐岩试料与 100% 的正磷酸在恒温条件下, 反应生成二氧化碳和水, 二氧化碳经纯化收集, 在气体同位素质谱仪上测定其碳氧同位素组成。

反应方程式:



3 试剂、材料

a. 无水乙醇;

b. 100% 正磷酸: 将盛有 1000ml 磷酸的磨口锥形瓶置于冷水中, 在搅动中缓慢加入 680g 五氧化二磷, 待反应缓慢后, 盖上瓶盖, 移入 100℃ 的水中反应 1h, 取出降至室温, 用密度计检测, 密度为 $1.87 \pm 0.02 \text{g/cm}^3$, 放在干燥器中备用;

c. 国家一级标准物质: GBW 04405 碳酸钙中碳氧同位素; 国家一级标准物质: GBW 04406 碳酸钙中碳氧同位素;

d. 液氮;

e. 7501 真空硅脂;

f. 4 号真空脂。

4 仪器、设备

a. 双路进样气体同位素质谱仪: 测量精密度 $< 0.02\%$;

b. 磷酸法碳氧同位素制样系统: 见图 1;

c. 超级恒温水浴器: 控温精密度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$;

d. 真空泵;

e. 真空计;

f. 电热吹风机;

g. 杜瓦瓶;

h. 温度计: $-100 \sim 30^\circ\text{C}$ 。

5 试样制备

将样品用玛瑙研钵研碎至 0.090mm 以下, 在 110°C 下烘烤 2h, 放入干燥器中备用。

6 分析步骤

6.1 装样

取试料 5~20mg, 放入反应瓶主反应管的底部, 将 4~5ml100%的正磷酸加入反应瓶支管, 立刻将涂有 7501 真空硅脂或 4 号真空脂的活塞插上, 见图 1 中 T4。

6.2 真空去气和脱水

将装有试料和磷酸的反应瓶接到制样系统上抽真空。用电热吹风机加热磷酸, 驱除磷酸中的微量水分。加热温度不要过高, 防止磷酸溅入主反应管。抽真空约 2h, 系统真空度应高于 2Pa, 关闭反应瓶活塞 F。

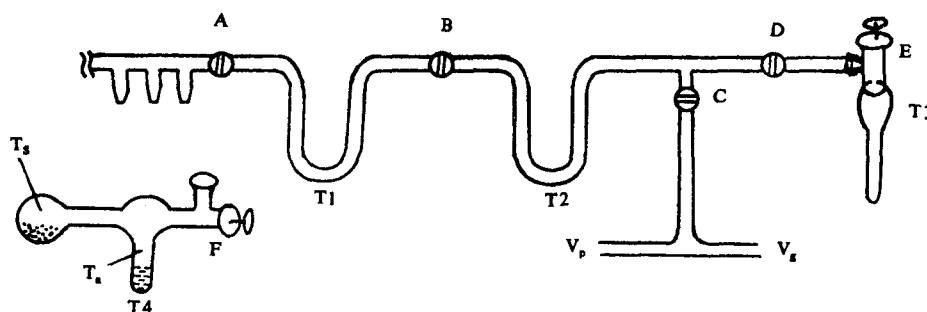


图 1 磷酸法碳氧同位素制样系统示意图

A,B,C,D—真空活塞;E—样品管活塞;T1,T2—冷阱;T3—样品管;T4—反应管;T5—主反应管;
T₁—支管;F—反应管活塞;V_p—接真空泵;V_g—接真空表

6.3 恒温反应

取下反应瓶, 放入超级恒温水浴器中恒温 10min。将磷酸从支管中倾入主反应管底部使之与试料混合, 立即将反应瓶置于超级恒温水浴器中。几种不同碳酸盐岩的反应温度和反应时间见附录 A。(参考件)。

6.4 二氧化碳的纯化和收集

把反应瓶从超级恒温水浴器里取出, 接到制样系统上, 同时接上样品管抽真空, 待真空度达到 2Pa 以上, 关活塞 B, 冷阱 T1 套上盛有 -70~-55℃ 酒精。(在酒精中加入液氮, 调节到所需温度) 的杜瓦瓶, 打开反应瓶活塞 F。此时系统真空度应高于 2Pa, 关活塞 C, 冷阱 T2 套上盛有液氮的杜瓦瓶, 冷阱浸入液氮 3cm 以上, 打开活塞 B, 5min 后关活塞 B, 将冷阱 T2 的液氮液面升高 1cm 以上, 1min 后, 打开活塞 C 抽去杂气。待真空度高于 2Pa 后, 关上活塞 C, 取下冷阱 T2 的液氮, 套上盛有 -70~-55℃ 酒精的杜瓦瓶, 样品管套上盛有液氮的杜瓦瓶, 5min 后, 关活塞 D 和 E, 取下样品管送质谱仪上测定二氧化碳的碳氧同位素组成。

6.5 标准试料制备

标准试料的制备过程同 6.1,6.2,6.3,6.4。

6.6 质谱测定

用质谱仪测定收集到的二氧化碳, 采用 GBW 04405 和 GBW 04406 标准物质。数据处理由计算机完成, 提供的最终分析资料为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}(\text{‰})$ 或 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$ 。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 的换算公式:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03086\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.86 \quad \dots\dots\dots(1)$$