ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.77—2021
代替 DZ/T 0064.77-1993

地下水质分析方法 第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡—气体同位素质谱法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 77: Measurement oxygen isotope composition
CO_2-H_2O equilibration—Isotope ratio mass spectrometry

2021－02－22 发布　　2021－07－01 实施

中华人民共和国自然资源部　发布

前　言

DZ/T 0064《地下水质分析方法》分为85个部分：

——第1部分：一般要求

——第2部分：水样的采集和保存

——第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法

——第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法

——第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

——第6部分：电导率的测定 电极法

——第7部分：Eh值的测定 电位法

——第8部分：悬浮物的测定 重量法

——第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法

——第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

——第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

——第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

——第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法

——第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法

——第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法

——第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法

——第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法

——第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法

——第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

——第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法

——第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法

——第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第33部分：钼量的测定 催化极谱法

——第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法

——第37部分：硒量的测定 催化极谱法

——第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第39部分：锶量的测定 火焰发射光谱法

——第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第43部分：酸度的测定 滴定法

——第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法

——第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法

——第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
——第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
——第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
——第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
——第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
——第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
——第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡唑啉酮分光光度法
——第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
——第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
——第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
——第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
——第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
——第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
——第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
——第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
——第61部分：磷酸盐的测定 磷铋钼蓝分光光度法
——第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
——第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
——第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
——第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
——第66部分：硫化物的测定 碘量法
——第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
——第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
——第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
——第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
——第71部分：α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、六氯苯、p, p′-滴滴伊、p, p′-滴滴滴、o,p′-滴滴涕和p,p′-滴滴涕的测定 气相色谱法
——第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
——第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
——第74部分：氦气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
——第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法
——第76部分：总α和总β放射性的测定 放射化学法
——第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 放射化学法
——第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
——第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
——第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
——第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
——第87部分：^{13}C的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
——第88部分：^{14}C的测定 合成苯-液体闪烁计数法
——第89部分：氘的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法
——第90部分：^{18}O的测定 在线CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 77 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.77—1993《CO_2-H_2O 平衡法 测定氧同位素》。

本部分与 DZ/T 0064.77—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 77 部分：^{18}O 的测定 CO_2-H_2O 平衡—气体同位素质谱法”；

——增加了警示内容；

——增加了规范性引用文件；

——增加了最小取样量，修改了测试精度；

——增加了使用标准物质的认定值；

——增加了仪器工作条件参数；

——增加了仪器操作内容；

——修改了计算公式；

——修订了精密度和准确度数据；

——增加了质量保证和控制内容。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：张琳、刘福亮、贾艳坤。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.77—1993。

地下水质分析方法
第77部分：^{18}O的测定
CO_2-H_2O平衡—气体同位素质谱法

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了CO_2-H_2O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。

DZ/T 0064的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中^{18}O的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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。

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 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$\delta^{18}O$值。氧同位素交换反应见公式（1）。

$$C^{16}O^{16}O + H_2{}^{18}O \Leftrightarrow C^{16}O^{18}O + H_2{}^{16}O \quad \cdots\cdots (1)$$

4 试剂或材料

4.1 无水乙醇。

4.2 液氮。

4.3 干冰。

4.4 高纯二氧化碳气体（CO_2）：纯度≥99.999%。

4.5 标准物质：水中氧同位素有证标准物质。

5 仪器设备

5.1 气体同位素质谱仪，具双进样系统。

5.2 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 ℃(土 2 ℃)；真空活塞的玻璃真空系统。

5.3 恒温振荡水浴，控温精度±0.1 ℃。

5.4 注射器，2 mL。

5.5 反应瓶，50 mL。

5.6 仪器参数

具双进样系统、技术性能指标见表 1。

表 1 仪器参数

参数名称	技术性能指标
灵敏度	S>10 A/Pa(0. 1 A/mbar)。
工作分辨率	M/△M> 95 (10%峰谷)
丰度灵敏度	A.S <5x 10^{-6}
测量精度	E.P <0.0 4(‰)

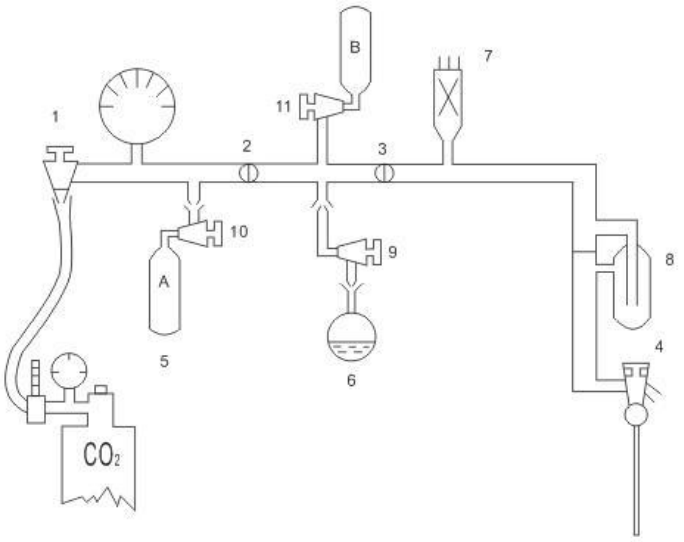


图1 CO_2气体制备装置真空系统图

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

6 试验步骤

6.1 气样的制备

6.1.1 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。

6.1.2 用注射器（5.4）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）。

6.1.3 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。

6.1.4 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 CO_2 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。

6.1.5 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。

6.1.6 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 CO_2 的 δ 值。

6.2 质谱测定

6.2.1 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。

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：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（CO_2）脉冲的内精度测试，测得 $\delta^{18}O$ 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。

6.3 样品分析

进样系统样品 SA 一路引入样品 CO_2，标准 ST 一路引入工作标准钢瓶 CO_2 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。

7 试验数据处理

7.1 分析结果的表述

水样品氧同位素值（$\delta^{18}O$）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（2）。

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

式中：

$\delta^{18}O$（‰）——氧同位素值；

$(^{18}O/^{16}O)_{SA}$——样品$^{18}O/^{16}O$同位素比值；

$(^{18}O/^{16}O)_{ST}$——标准物质 $^{18}O/^{16}O$ 同位素比值。

7.2 结果计算

水样品氧同位素值（$\delta^{18}O$）测定以 $\delta^{18}O_{VSMOW}$(‰)报出测定结果。

按公式（3）计算试样相对于国际标准物质的 $\delta^{18}O_{VSMOW}$ 值：

$$\delta^{18}O_{SA-VSMOW}(‰)=\frac{\delta^{18}O_{SA-RE}+10^3}{\delta^{18}O_{ST-RE}+10^3}\times\left(\delta^{18}O_{ST-VSMOW}+10^3\right)-10^3 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

式中：

$\delta^{18}O_{SA-VSMOW}$——样品相对于国际标准VSMOW的值；

$\delta^{18}O_{SA-RE}$——样品相对于参考气的同位素比值；

$\delta^{18}O_{ST-RE}$——工作标准相对于参考气的同位素比值；

$\delta^{18}O_{ST-VSMOW}$——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 ^{17}O的含量很低，所以可用$\delta^{46}CO_2$值代表值进行计算。

7.3 有效位数

氧同位素值（$\delta^{18}O_{VSMOW}$）给出一位小数。

8 精密度和准确度

六家实验室对四个不同水平的氧同位素值样品进行方法精密度的试验，统计得到重现性和再现性数据，见表2。

表 2 $\delta^{18}O$ 精密度

元素	水平范围(m)	重复性限 r	再现性限 R
$\delta^{18}O$（‰）	-55.73～-0.15	r=0.0002m+0.565	R=-0.00014m+0.6458
注：m 为测试结果的总平均值 95%置信度下绝对差值			

9 质量保证和控制

9.1　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。具体要求按 DZ/T 0130 中“同位素地质样品分析”部分的规定执行。

9.2　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‰。

10　特殊情况

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。

附 录 A
（资料性附录）
标准的有关说明

A.1 严格控制平衡温度。制样间最好控制在 25 ℃。

A.2 CO_2-H_2O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。

A.3 试验中使用的二氧化碳气体如果不纯，应进行纯化和脱水。

附 录 B
（资料性附录）
氢氧同位素标准物质

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 A.1。

B.1 水中氢氧稳定同位素有证标准物质

标准物质	类 型	δD_{VSMOW} (‰)	$\delta^{18}O_{VSMOW}$ (‰)
V-SMOW	水	-0.2	0
SLAP2(～V-SMOW)	水	-427.5	-55.5
GISP(～V-SMOW)	水	-189.7	-24.79
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

——V-SMOW 为以大洋海水为主配制的国际通用标准，其 δD 和 $\delta^{18}O$ 被定义为零，该标准水的 D/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}。

11 范围

12 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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。

13