

## 中华人民共和国石油天然气行业标准

**SY/T 5238—2019**

代替 SY/T 5238—2008

---

### 有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法

**Analysis method for carbon and oxygen isotope of organic matter and carbonate**

2019 — 11 — 04 发布

2020 — 05 — 01 实施

---

## 目 次

前言	III
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 主要仪器设备、化学试剂及材料	1
3.1 仪器设备	1
3.2 化学试剂和材料	1
4 离线法测定碳、氧同位素	2
4.1 有机质样品、标准物质二氧化碳制备	2
4.2 碳酸盐岩样品、标准物质二氧化碳制备	2
4.3 离线法测定	3
5 在线法测定碳、氧同位素	3
5.1 有机质样品、标准样品碳同位素组成测定	3
5.2 天然气样品碳同位素组成测定	4
5.3 正构烷烃样品碳同位素组成测定	4
5.4 碳酸盐岩碳、氧同位素组成测定	4
6 质量要求	
6.1 有机质样品	
6.2 碳酸盐岩样品	4
附录 A (资料性附录) 碳酸盐岩的反应温度和反应时间	6
附录 B (资料性附录) 碳酸盐矿物的分馏系数	7
参考文献	8

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准代替 SY/T 5238—2008《有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法》，与 SY/T 5238—2008 相比，主要技术变化如下：

- 删除了规范性引用文件（见 2008 年版的第 2 章）；
- 删除了原理（见 2008 年版的第 4 章）；
- 增加了二氧化碳在线制样装置，并将“二氧化碳制样装置”修改为“二氧化碳离线制样装置”（见 3.1，2008 年版的 5.13）；
- 将“二氧化碳样品的制备”“同位素质谱测定”调整为“离线法测定碳、氧同位素”“在线法测定碳、氧同位素”（见第 4 章和第 5 章，2008 年版的第 6 章和第 7 章）；
- 删除了固态、液态有机物制备二氧化碳流程示意图（见 2008 年版的图 1）；
- 删除了天然气样品中各种烃类组分的二氧化碳制备（见 2008 年版的 6.1.1）；
- 增加了“碳酸盐岩碳、氧同位素组成测定”（见 5.4）；
- 删除了安全与环保要求（见 2008 年版的第 8 章）。

本标准由石油地质勘探专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院廊坊分院。

本标准参加起草单位：中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心、中国石化勘探开发研究院无锡石油地质研究所、中国石油塔里木油田分公司质量检测中心、中国石化胜利油田勘探开发研究院、中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院、中国石油杭州地质研究院、中国石油新疆油田分公司实验检测研究院。

本标准主要起草人：李谨、李志生、陶成、张文龙、郑平、翟正、谢巍、国建英、王永生、张中华、李祥臣、高熙、黄凌、姜晨光、于聪、王海静、杨华敏。

本标准代替了 SY/T 5238—2008。

SY/T 5238—2008 的历次版本发布情况为：

- SY/T 5238—1991，
- SY/T 5239—1991，
- SY/T 6039—1994。

# 有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法

## 1 范围

本标准规定了有机物碳同位素和碳酸盐岩碳、氧同位素的分析方法。

本标准适用于石油、天然气、沉积有机质和碳酸盐岩碳、氧同位素组成的测定。

## 2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 2.1

**离线测定法 off-line analysis**

用独立的制样装置将石油、沉积有机质、碳酸盐岩样品制备成二氧化碳，再用同位素质谱仪双路进样系统进行碳、氧同位素组成测定的方法。

### 2.2

**连续流在线测定法 continuous flow analysis**

利用元素分析仪、气相色谱仪、碳酸盐岩在线制备装置等外围设备通过转换接口与同位素质谱仪连接，由氮气流将待测样品转化生成的二氧化碳带入同位素质谱仪进行碳、氧同位素组成测定的方法。

## 3 主要仪器设备、化学试剂及材料

### 3.1 仪器设备

3.1.1 气体稳定同位素质谱仪包括：

- a) 灵敏度： $S \geq 10A/Pa$ 。
- b) 分辨率： $m/\Delta m \geq 95$  (10% 峰谷)。

3.1.2 二氧化碳离线制样装置。

3.1.3 二氧化碳在线制样装置应包括元素分析仪、气相色谱仪、碳酸盐岩制样装置、连续流接口。

### 3.2 化学试剂和材料

3.2.1 无水乙醇：化学纯。

3.2.2 正己烷：分析纯。

3.2.3 磷酸：分析纯。

3.2.4 五氧化二磷：分析纯。

3.2.5 氮气：纯度大于 99.99%。

3.2.6 氧气：纯度大于 99.99%。

3.2.7 二氧化碳气体：纯度大于 99.99%。

3.2.8 液氮。

3.2.9 标准物质：碳酸钙碳氧同位素标准物质 GBW04405、GBW04406，炭黑中碳同位素标准物质 GBW04407、GBW04408，天然气碳氧同位素标准物质 GBW04478、GBW04479、GBW04480 或其他能够进行量值溯源的标准物质。

#### 4 离线法测定碳、氧同位素

##### 4.1 有机质样品、标准物质二氧化碳制备

4.1.1 制样系统抽真空至 2.5Pa 以上，调节氧气流量为 30mL/min；制样系统通入载气，设置载气流量为 30mL/min；氧化炉前炉温度升至  $970^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，后炉温度升至  $830^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，装银丝管段温度为  $400^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.2 连接上制样系统的二氧化碳样品收集管，将捕集水的冷阱浸入  $-80^{\circ}\text{C} \sim -70^{\circ}\text{C}$  的无水乙醇冷液内约 40mm，将捕集二氧化碳的冷阱浸入液氮内约 40mm。

4.1.3 将盛有石油、沉积有机质或族组分的样品舟送入制样装置前炉的高温区，气化后由载气带入氧化炉燃烧反应 10min。

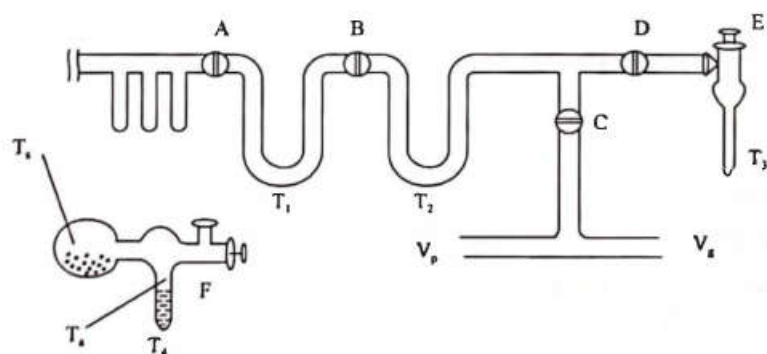
4.1.4 样品燃烧反应后生成的二氧化碳和水被载气带入捕集水的冷阱捕集水，而后进入捕集二氧化碳的冷阱捕集二氧化碳。

4.1.5 将捕集二氧化碳的冷阱抽真空至 2.5Pa 以上，然后将二氧化碳转移到样品管，转移时间 5min。取下已经收集好二氧化碳的样品管待测。

##### 4.2 碳酸盐岩样品、标准物质二氧化碳制备

4.2.1 将碳酸盐岩样品用玛瑙研钵研碎至 0.090mm 以下，在  $110^{\circ}\text{C}$  下烘烤 2h，放入干燥器中备用。

4.2.2 取研碎的碳酸盐岩样品 5mg ~ 20mg，放入反应瓶主反应管底部，将 4mL ~ 5mL 100% 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  $T_4$ 。



说明：

A, B, C, D——真空活塞；

E——样品管活塞；

$T_1, T_2$ ——冷阱；

$T_3$ ——样品管；

$T_4$ ——反应瓶；

$T_5$ ——主反应管；

$T_6$ ——支管；

F——反应瓶活塞；

$V_p$ ——接真空泵；

$V_s$ ——接真空表。

图 1 磷酸法碳氧同位素制样装置示意图

4.2.3 将装有碳酸盐岩样品和磷酸的反应瓶接到制样系统上抽真空。用电热吹风机反复加热磷酸，以去除磷酸中的微量水分，应防止磷酸溅入主反应管。保持系统真空度高于 2Pa。

4.2.4 关闭反应瓶活塞 F，取下反应瓶，放入恒温器中恒温 10min。将磷酸从支管中倾入主反应管底部使之与碳酸盐岩样品混合，立即将反应瓶置于恒温器中。碳酸盐岩的反应温度和反应时间参见附录 A。

4.2.5 把反应瓶从恒温器中取出，接到制样系统上，同时接上样品管抽真空，待真空达到 2Pa 以上，关活塞 B，将冷阱 T<sub>1</sub> 放入盛有 -80℃ ~ -70℃ 无水乙醇冷液的杜瓦瓶中，打开反应瓶活塞 F。此时系统真空度高于 2Pa，关活塞 C，冷阱 T<sub>2</sub> 放入盛有液氮的杜瓦瓶，冷阱浸入液氮 3cm 以上，打开活塞 B，5min 后关活塞 B，将冷阱 T<sub>2</sub> 的液氮面升高 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 T<sub>2</sub> 的液氮，套上盛有 -80℃ ~ -70℃ 无水乙醇冷液的杜瓦瓶，样品管套上盛有液氮的杜瓦瓶，5min 后，关活塞 D 和 E，取下已经收集好二氧化碳的样品管待测。

### 4.3 离线法测定

4.3.1 质谱仪调试至标准物质测试偏差  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \leq 0.2\%$

4.3.2 将标准二氧化碳气、样品二氧化碳气分别引入进样系统的标准气储样器和样品气储样器，调整储样器中标准二氧化碳气、样品二氧化碳气的压力，使两者离子流强度基本相同，启动程序进行样品分析，得出碳、氧同位素测定值。

4.3.3 碳酸盐岩样品氧同位素组成测定值校正：碳酸盐岩与磷酸反应过程中，碳酸盐岩的碳全部转化成二氧化碳，因此碳不发生同位素分馏。氧只有 2/3

间存在同位素分馏。因此，测定的氧同位素数据应进行校正，校正公式见公式 (1)：

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA/ST}} = \alpha_{\text{ST}}/\alpha_{\text{SA}}\delta^{18}\text{O}_{\text{SA/ST}}(\text{M}) + (\alpha_{\text{ST}}/\alpha_{\text{SA}} - 1) \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA/ST}}$ ——样品的实际同位素比值；

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA/ST}}(\text{M})$ ——测得的同位素比值；

$\alpha_{\text{ST}}$ ——标样的分馏系数；

$\alpha_{\text{SA}}$ ——样品的分馏系数。

当标样和待测样品为同一类型样品，且反应温度相同时： $\alpha_{\text{ST}} = \alpha_{\text{SA}}$ ，校正公式见公式 (2)：

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA/ST}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SA/ST}}(\text{M}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

碳酸盐矿物的分馏系数参见附录 B。

## 5 在线法测定碳、氧同位素

### 5.1 有机质样品、标准样品碳同位素组成测定

5.1.1 元素分析仪氧化炉温度升至 950℃ ~ 1200℃，按 4.3.1 调试仪器。

5.1.2 在锡杯中称取适量样品放入元素分析仪的自动进样器，启动元素分析仪和同位素质谱仪的采集程序，样品经元素分析仪的氧化炉氧化后，生成二氧化碳并随载气流进入同位素质谱仪进行碳同位素组成测定。测定结果由计算机自动记录处理并生成报告。

5.1.3 样品测定过程中，每 20 个样品至少插入一个标准样品 GBW04407 或 GBW04408，对仪器工作状态进行监测。

## 5.2 天然气样品碳同位素组成测定

5.2.1 气相色谱仪接口氧化炉温度升至 940℃ ~ 960℃，按 4.3.1 调试仪器。

5.2.2 用气密性注射器取适量的天然气样品注入气相色谱仪，启动气相色谱仪和同位素质谱仪的采集程序，标准物质中各烃类组分经气相色谱仪分离后在氧化装置中转化为二氧化碳，然后随载气流进入同位素质谱仪进行碳同位素组成测定，测定结果由计算机自动记录处理并生成报告。

5.2.3 样品测定过程中，每十个样品插入一个标准样品 GBW04478 或 GBW04479 或 GBW04480，对仪器工作状态进行监测。

## 5.3 正构烷烃样品碳同位素组成测定

5.3.1 气相色谱仪接口氧化炉温度升至 940℃ ~ 960℃，按 4.3.1 调试仪器。

5.3.2 取适量正构烷烃样品用分析纯正己烷充分溶解，用微量液体进样器取适量的溶液注入气相色谱仪，启动气相色谱仪和同位素质谱仪采集程序，样品中正构烷烃各组分经气相色谱仪分离后在氧化装置中转化为二氧化碳，然后随载气流进入同位素质谱仪进行碳同位素组成测定，测定结果由计算机自动记录处理并生成报告。

5.3.3 样品测定过程中，姥鲛烷与正十七烷、植烷与正十八烷的分离度应大于 95%，若分离度达不到要求时，需要先对饱和烃样品进行正异构烷烃分离处理后重新测试。

5.3.4 样品检测过程中，每十个样品插入一个标准样品对仪器工作状态进行监测。

## 5.4 碳酸盐岩碳、氧同位素组成测定

5.4.1 启动碳酸盐岩二氧化碳在线制备装置，按 4.3.1 调试仪器。

5.4.2 设置酸解反应盘控制温度为 70℃ ~ 80℃。取 0.2mg ~ 1mg 碳酸盐岩样品放入反应瓶中，将反应瓶密封后放入制备装置的酸解反应盘，并用氮气依次排空反应瓶中的空气。

5.4.3 启动磷酸注入泵，加入磷酸，反应时间不少于 2h，酸解产物二氧化碳送入同位素质谱仪进行检测。测定结果由计算机自动记录处理并生成报告。

5.4.4 样品测定过程中，每十个样品至少插入一个标准样品，对仪器工作状态进行监测。

## 6 质量要求

### 6.1 有机质样品

样品测定结果应满足表 1 的要求。

表 1 有机质样品碳同位素重复测定允许偏差

样品类型	样品重复测定的偏差	
	离线法测定法	连续流在线测定法
石油、沉积有机质、族组分	< ±0.2‰	< ±0.5‰
天然气	< ±0.3‰	< ±0.5‰
正构烷烃	< ±0.2‰	< ±0.8‰

### 6.2 碳酸盐岩样品

样品的测定结果应满足表 2 的要求。

表 2 碳酸盐岩碳、氧同位素离线法和连续流在线法重复测定允许偏差

样品类型	样品重复测定的偏差	
	碳同位素值	氧同位素值
碳酸盐岩	$\leq \pm 0.2\text{‰}$	$\leq \pm 0.3\text{‰}$
标样	$\leq \pm 0.2\text{‰}$	$\leq \pm 0.3\text{‰}$





**附录 A**  
(资料性附录)  
**碳酸盐岩的反应温度和反应时间**

在粒径  $\approx 0.090\text{mm}$  的情况下，碳酸盐岩的反应温度和反应时间见表 A.

**表 A.1 碳酸盐岩的反应温度和反应时间**

样品名称	反应温度, $^{\circ}\text{C}$	反应时间
方解石	$25.0 \pm 0.1$	4h
灰岩	$25.0 \pm 0.1$	1d
白云岩	$25.0 \pm 0.1$	3d
	$50.0 \pm 0.1$	1d
	$75.0 \pm 0.2$	16h
菱铁矿	$25.0 \pm 0.1$	45d
	$50.0 \pm 0.1$	4d
	$75.0 \pm 0.2$	1d

**附录 B**  
(资料性附录)  
**碳酸盐矿物的分馏系数**

碳酸盐矿物的分馏系数见表 B.1。

**表 B.1 碳酸盐矿物的分馏系数**

样品名称	分馏系数		
	25℃	50℃	75℃
方解石	1.01025	—	—
白云石	1.01110	1.01008	1.00914
铁白云石	1.01098	—	—
文石	1.01034	—	—
菱锰矿	1.01012	—	—
菱铁矿	1.01169	1.01102	1.00972

参 考 文 献

- [1] 郑永飞, 陈江峰.
  - [2] 黄达峰, 罗修权, 李喜斌, 邓中国. 同位素质谱技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
  - [3] 张文正, 关德师. 液态烃分子系列碳同位素地球化学 [M]. 北京: 石油工业出版社,
-