

文章编号: 0254 - 5357(2012)02 - 0225 - 04

不同检测方法对氢氧同位素分馏的影响

杨会, 王华, 应启和, 林宇, 涂林玲

(中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004)

摘要: 氢氧同位素的检测方法由最初的离线双路进样同位素比质谱法(Dual - inlet IRMS), 发展到自动化程度较高的连续流水平衡法(Gasbench - IRMS)检测方法以及现阶段正在研究使用的热转换元素分析同位素比质谱法(TC/EA - IRMS)。为了探讨不同检测方法对氢氧同位素分馏的影响以及各方法的优缺点, 文章应用 Dual - inlet IRMS、Gasbench II - IRMS、TC/EA - IRMS 三种检测方法对四种不同水样的氢氧同位素进行检测, 并用国际标准和国家标准对检测结果进行校正。结果表明, Dual - inlet IRMS 法检测氢同位素的精密度高, 重现性好; Gasbench - IRMS 法检测氢同位素的结果重现性较差; Dual - inlet IRMS 和 Gasbench - IRMS 法检测氧同位素要比 TC/EA - IRMS 法的精密度高, 重现性好。用 TC/EA - IRMS 法检测氢氧同位素, 分别用国际标准和国家标准校正, δD 值的最大绝对偏差为 $1.13\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值的最大绝对偏差为 $0.27\text{\textperthousand}$ 。测定不同水样的氢氧同位素时, 连续流 Gasbench II - IRMS 测定氧同位素较有优势, 而 TC/EA - IRMS 测定氢同位素比较有优势。样品测试过程中选用的校正标准不同, 检测结果也存在一定的误差。

关键词: 氢氧同位素; 分馏; 检测方法; 标准校正

中图分类号: 0628; 0613.2; 0613.3 文献标识码: B

The Impact of Hydrogen and Oxygen Isotope Mass Fractionation for Different Detection Methods

YANG Hui, WANG Hua, YING Qi-he, LIN Yu, TU Lin-ling

(Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: Since there are a number of ways to measure hydrogen and oxygen isotopes by mass fractionation, this paper describes the comparison between three detection methods on four different water samples. Two different standards were used to calibrate the results. The results indicate that the Dual-inlet IRMS off-line method has the best reproducibility for the detection of hydrogen isotopes, while the Gasbench II -IRMS online analytical method has poor reproducibility. The Gasbench II -IRMS online analytical method and Dual-inlet IRMS off-line method provide better oxygen isotope composition data in precision and reproducibility than the TC/EA-IRMS method. Both international standards and national standards were used to calibrate the data obtained by TC/EA-IRMS respectively. Maximum absolute deviation of hydrogen isotope composition data was $1.13\text{\textperthousand}$, and oxygen isotope composition data is $0.27\text{\textperthousand}$. With a different water sample analysis, the Gasbench II -IRMS online analytical method performed best for the oxygen isotope composition analysis and TC/EA-IRMS method for the hydrogen isotope composition analysis. The results differed with different calibration standards.

Key words: hydrogen and oxygen isotope; fraction; detection method; standard calibration

收稿日期: 2011-08-28; 接受日期: 2011-12-07

基金项目: 中国地质调查局地质矿产调查评价项目(水[2010]矿评03-07-02); 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2010012)

作者简介: 杨会, 硕士研究生, 研究方向为同位素地球化学。E-mail: hy53022@163.com。

自然界中天然水的氢氧同位素组成与含量受复杂的地球物理、地球化学和生物化学作用的影响，在蒸发和冷凝过程中会产生同位素分馏^[1]。由于同位素分馏作用的结果，使得各种天然水具有各自不同的同位素特征，这使得稳定同位素技术在地质学、水文学、水文地质学、大气科学、生态学等领域有着广泛的应用^[2-8]。随着氢氧同位素技术应用越来越广泛，其检测方法也越来越多。目前用于氢氧同位素检测的方法主要有：离线双路进样同位素比质谱法（Dual – inlet IRMS）^[9-10]、连续流水平衡法 Gasbench – IRMS^[11-13]、热转换元素分析同位素比质谱法（TC/EA – IRMS）^[14-15]。Dual – inlet IRMS 测定样品中氢氧同位素组成，也是应用最早的一种同位素比值测定的方法，具有分析精密度和准确度高的特点，但记忆效应较明显，耗时、费力、程序复杂^[16]。Gasbench – IRMS 采用在线检测的方法，具有操作快捷、高效等优点，但存在用样量大、对温度稳定性要求高等缺点^[17-21]。TC/EA – IRMS 是基于碳还原高温转换原理的测试技术建立和不断完善，逐步实现了在线同时测试微量水中的氢氧同位素，具有方便快捷、精度高的特点^[2]。

用于氢氧同位素检测的标准物质主要有国际标准（VSMOW、SLAP、GISP）和国家标准（GBW 04401、GBW 04402、GBW 04403、GBW 04404）。一些实验室也有研制自己的实验室工作标准^[2,22]。一般天然水样的检测都是用实验室标准进行校正，如水样的精度要求比较高，则采用国家标准水样，很少用国际标准进行校正。

尽管氢氧同位素检测的方法越来越多，但是很少对这些检测方法的结果进行对比。本文应用传统的 Dual – inlet IRMS、在线连续流 Gasbench – IRMS 和高温热裂解 TC/EA – IRMS 三种实验方法，对 4 种不同水样的氢氧同位素组成进行分析测定，研究哪一种方法在检测氢或氧同位素时更加具有优势。在用 TC/EA – IRMS 实验方法进行检测时，分别用国际标准和国家标准进行校正，并对实验数据进行比较。

1 实验方法

1.1 仪器和主要试剂

GasBench II 前处理装置配备：GC PAL 自动进样器，PoraPlot Q 色谱柱（25 m × 0.32 mm），恒温样品盘（温度精度 ± 0.1°C）；Flash 2000 元素分析仪、ConFlo IV 连续流模式同位素质谱仪的万用接口和 AS3000 液体样品自动进样器。检测器为 MAT 253

稳定同位素质谱计、MAT 252 稳定同位素质谱计、Delta – plus 稳定同位素质谱计。以上仪器均购自美国 Thermo Finnigan 公司。

采用的标准物质为国际原子能机构发布的氢氧同位素标准物质 VSMOW、SLAP、GISP 和国家一级标准物质 GBW 04401、GBW 04402、GBW 04403 和 GBW 04404。

1.2 水样的采集与选择

自然界中的水存在着不同的氢氧同位素丰度。本文所用的水样分别采自海洋水、桂林毛村岩溶水、云南岩溶区地下水和西藏岩溶区地下水，分别命名为海水、毛村水、云南水和西藏水。这 4 种水样各具有不同的氢氧同位素值，其中海水的氢氧同位素值偏正，西藏水的氢氧同位素值偏负，毛村水和云南水的氢氧同位素值介于海水和西藏水之间。

1.3 水样的处理

采集的水样具有较高的电导率（见表 1），特别是海水的电导率 > 199.9 mS/cm，无法检测。海水经汽化蒸馏后的电导率为 130 μS/cm，经离子交换树脂过滤后为 1.405 μS/cm。毛村水、云南水和西藏水经过离子交换树脂过滤后均可以达到较低的电导率，小于 2 μS/cm。经过处理后的水样封装在 2 mL 安培瓶中保存。

表 1 水样处理前后电导率变化

Table 1 The conductivity of water before and after treatment

水样处理	电导率/(μS · cm ⁻¹)				
	海水蒸馏	海水过滤	毛村水过滤	云南水过滤	西藏水过滤
处理前	>199.9 ^①	130	341	365	398
处理后	130	1.405	1.603	0.923	0.959

① 电导率单位为 mS/cm。

1.4 水样氢氧同位素的检测

封装好的水样分别送往中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室，用离线的双路方法检测，中国地质科学院岩溶地质研究所用连续流方法检测，中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室用 TC/EA – IRMS 方法检测，每个水样分别检测 6 次。

2 结果与讨论

2.1 检测方法对测试结果的影响

2.1.1 δD 值的影响

采用 TC/EA – IRMS、Gasbench II – IRMS 和

Dual – inlet IRMS 检测水中氢同位素的结果列于表2。从表2可以看出,用离线检测的方法精密度高,重现性好,其次是高温裂解的方法,用Gasbench 水平衡法测得的 δD 值重现性较差。用两种在线直接检测的方法测得的结果比较接近。水样在偏正时,用双路离线检测的结果与在线检测的结果相差比较大。这可能是由于双路制样时先制备的是GBW 04401,其 δD 值为-0.4‰,对后面的样品有一定的记忆效应,使样品的测量值均偏正。

表2 不同方法测定氢同位素的组成

Table 2 Analytical results of hydrogen isotope determined by different methods

样品名称	$\delta D_{\text{VSMOW}}/\text{\textperthousand}$					
	TC/EA – IRMS		Gasbench II – IRMS		Dual – inlet IRMS	
	测量 平均值	标准 偏差	测量 平均值	标准 偏差	测量 平均值	标准 偏差
海水	-11.51	0.17	-12.14	0.77	-9.86	0.04
毛村水	-37.63	0.39	-38.01	1.26	-35.51	0.03
云南水	-72.86	0.27	-72.64	0.56	-70.56	0.04
西藏水	-134.00	0.28	-134.04	0.93	-134.01	0.11

2.1.2 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响

分别采用TC/EA – IRMS、Gasbench II – IRMS、Dual – inlet IRMS 进行检测,从表3结果可以看出,用连续流和离线的方法检测的结果比高温裂解的分析方法精密度高,重现性好。用TC/EA – IRMS 方法检测的结果和Gasbench II – IRMS 水平衡法检测的结果比较接近; Dual – inlet IRMS 方法检测的结果较另外两种方法检测的结果均偏正,这可能是在双路制样时,存在一定的记忆效应。

2.2 不同的标准物质对测试结果的影响

4种不同的水样采用TC/EA – IRMS 检测,用国际标准物质 VSMOW、GISP、SLAP 和国家标准物质 GBW 04401、GBW 04402、GBW 04403、GBW 04404 进行校正,每个样品测试6次,氢氧同位素的检测结果分别见表4和表5。用TC/EA – IRMS 方法检测水中氢和氧同位素, δD 的标准偏差控制在0.40‰以内, $\delta^{18}\text{O}$ 控制在0.13‰以内。用国际标准校正的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值比用国家标准校正的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏负,而且 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值越负,两种标准物质校正值的绝对偏差越大。 δD 的最大绝对偏差为1.13‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值的最大绝对偏差为0.27‰。

表3 不同方法测定氧同位素的组成

Table 3 Analytical results of oxygen isotope determined by different methods

样品名称	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{\textperthousand}$					
	TC/EA – IRMS		Gasbench II – IRMS		Dual – inlet IRMS	
	测量 平均值	标准 偏差	测量 平均值	标准 偏差	测量 平均值	标准 偏差
海水	-1.48	0.08	-1.36	0.02	-1.19	0.01
毛村水	-6.24	0.07	-6.23	0.02	-6.20	0.01
云南水	-10.26	0.08	-10.15	0.02	-9.90	0.00
西藏水	-17.57	0.13	-17.65	0.02	-17.40	0.01

表4 两种标准物质校正氢同位素的结果

Table 4 Analytical results of hydrogen isotope corrected by two standard materials

样品名称	$\delta D_{\text{VSMOW}}/\text{\textperthousand}$		$\delta D_{\text{VSMOW}}/\text{\textperthousand}$	
	国际标准校正值	标准偏差	国家标准校正值	标准偏差
海水	-11.97	0.18	-11.51	0.17
毛村水	-38.32	0.40	-37.63	0.39
云南水	-73.96	0.27	-72.86	0.27
西藏水	-135.13	0.28	-134.00	0.28

表5 两种标准物质校正氧同位素的结果

Table 5 The results of oxygen isotope corrected by two standard materials

样品名称	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{\textperthousand}$		$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{\textperthousand}$	
	国际标准校正值	标准偏差	国家标准校正值	标准偏差
海水	-1.53	0.08	-1.48	0.08
毛村水	-6.29	0.07	-6.24	0.07
云南水	-10.47	0.08	-10.26	0.08
西藏水	-17.84	0.13	-17.57	0.13

3 结语

将现在广泛用于水中氢氧同位素的三种检测方法 Dual – inlet IRMS、Gasbench II – IRMS、TC/EA – IRMS 的测试结果进行了对比。用TC/EA – IRMS 方法检测时,分别采用国际标准和国家标准进行校正,可以得到以下结论。

(1) 用 Dual – inlet IRMS 检测氢同位素,精密度高,重现性好; Gasbench II – IRMS 检测的结果重现性较差。用两种在线直接检测的方法测得的结果比较接近。

(2) Dual – inlet IRMS 和 Gasbench II – IRMS 的方法检测氧同位素,比 TC/EA – IRMS 法精密度高,重现性好。Dual – inlet IRMS 方法检测的结果较另外两种方法检测的结果均偏正。

(3)用国际标准和国家标准两种方法校正的结果有差异,而且 δD 和 $\delta^{18}O$ 值越负,两种标准物质校正值的绝对偏差越大。

4 参考文献

- [1] 潘国营,王素娜,孙小岩,范书凯.同位素技术在判别矿井突水水源中的应用[J].矿业安全与环保,2009,36(1): 32-34.
- [2] 刘运德,甘义群,余婷婷,刘存富,周爱国.微量水氢氧同位素在线同时测试技术——热转换元素分析同位素比质谱法[J].岩矿测试,2010,29(6): 643-647.
- [3] Al-Charideh A. Environmental isotope study of ground-water discharge from the large Karst springs in West Syria: A case study of Figeh and Al-sin springs [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 63:1-10.
- [4] Lee K S, Kim J M, Lee D R, Kim Y J, Lee D H. Analysis of water movement through an unsaturated soil zone in Jeju Island, Korea using stable oxygen and hydrogen isotopes[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 345: 199-211.
- [5] Uliana M M, Banner J L, Sharp Jr J M. Regional groundwater flow paths in Trans-Pecos, Texas inferred from oxygen, hydrogen, and strontium isotopes [J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 334: 334-346.
- [6] 胡海英,包为民,王涛,瞿思敏,胡琳,江鹏.氢氧同位素在水文学领域中的应用[J].中国农村水利水电,2007(5): 4-8.
- [7] 吴锦奎,丁永建,王根绪,沈永平.同位素技术在寒旱区水科学中的应用进展[J].冰川冻土,2004,26(4): 509-515.
- [8] 郑秋红,王兵.稳定性同位素技术在森林生态系统碳水通量组分分区中的应用[J].林业科学研究,2009,22(1): 109-114.
- [9] Simon D K, Karl D H, Paul B. Deuterium/hydrogen isotope ratio measurement of water and organic samples by continuous flow isotope ratio mass spectrometry using chromium as the reducing agent in an elemental analyzer [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(15): 1283-1286.
- [10] 李立武.水中HD的在线测量[J].质谱学报,2001,22(4): 71-74.
- [11] 虞福基,刘德平.微升量水氧、氢同位素连续分析法及其在矿物包裹体中的应用[J].地球化学,1992,21(3): 291-295.
- [12] Uemural R, Matsui Y, Motoyanal H, Yoshida N. Deuterium and oxygen 18 determination of microliter quantities of water sample using an automated equilibrator [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21: 1783-1790.
- [13] Thermo Electron Corporation. Finnigan™ GasBench II Operating Manual [Z]. Bremen, 2004.
- [14] Begley I S, Scrimgeour C M. High precision δ^2H and $\delta^{18}O$ measurement for water and volatile organic compounds by continuous-flow pyrolysis isotope ratio mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69: 1530-1535.
- [15] Lu F H. Online high-precision δ^2H and $\delta^{18}O$ analysis in water by pyrolysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23:3144-3150.
- [16] 金德秋,张忠起.锌还原-封管法用于微量水中氢同位素的质谱分析[J].北京大学学报:自然科学版,1988, 24(6): 665-671.
- [17] 傅中华,罗阳明,王和义,王昌斌,刘俊,韩军,夏修龙,汤磊. Pt-SDB 疏水催化剂应用于氢-水同位素交换的实验研究[J].核技术,2004, 27(6): 448-451.
- [18] Horita J, 刘敬秀, 张自超. 氢-水平衡法分析天然水尤其是卤水中氢同位素[J]. 地质地球化学, 1991, 18(2): 60-62.
- [19] 陶成,张美珍,杨华敏,闫秋实,把立强. Gasbench-IRMS 水平衡氢同位素分析方法研究及应用[J]. 质谱学报, 2006, 24(4): 215-220.
- [20] 张琳,陈宗宇,刘福亮,贾艳琨,张向阳,陈立.水中氢氧同位素不同分析方法的对比[J].岩矿测试,2011, 20(2): 160-163.
- [21] 孙青,王晓华,石丽明,刘美美,储国强. Gasbench-IRMS 水平衡氢氧同位素分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 1-4.
- [22] 金德秋,周锡煌,倪葆龄. 氢氧同位素标准水样的研制[J]. 计量学报, 1991, 12(2): 85-91.