

文章编号: 0254-5357(2009)01-0001-04

GasBench II-IRMS 水平衡氢氧同位素分析方法研究

孙青¹, 王晓华², 石丽明³, 刘美美¹, 储国强²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;
3. 中国地质大学, 北京 100083)

摘要: 考察了参考气信号强度、样品水体积和水平衡时间对水平衡氢、氧同位素组成分析的影响, 建立了 GasBench II-IRMS 连续流稳定同位素质谱仪、CO₂-H₂O 平衡在线连续分析水样中氧同位素组成、疏水铂催化 H₂-H₂O 平衡在线连续分析水样中氢同位素组成的分析方法。分析实验室和标准水样, 测量值在误差允许范围内与推荐值一致; 实验室水标准氢同位素组成分析精度(1 σ)为 1‰, 氧同位素组成分析精度(1 σ)为 0.1‰。方法能减少样品的损失, 提高分析速度和稳定性。

关键词: GasBench II-IRMS; 水平衡; 氢氧同位素比值

中图分类号: O657.63; O611.7 **文献标识码:** A

Determination of Hydrogen and Oxygen Isotope Ratios in Water Samples by GasBench II-IRMS Using Aqua Equilibration Technique

SUN Qing¹, WANG Xiao-hua², SHI Li-ming³, LIU Mei-mei¹, CHU Guo-qiang²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
3. China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

Abstract: Determination of hydrogen and oxygen isotope ratios in water samples by GasBench II-IRMS using aqua equilibration technique was reported in this paper. Effects of sample volume, aqua equilibration time and signal intensity of reference gas on the determination of isotope ratios of hydrogen and oxygen were discussed. CO₂-H₂O on-line equilibration method for determination of oxygen isotope ratios and hydrophobic platinum catalytic H₂-H₂O on-line equilibration method for determination of hydrogen isotope ratio by GasBench II-IRMS were established. The methods have been applied to hydrogen and oxygen isotope ratio determination in standard water samples. The results are in agreement with certified values with precision of 1‰ (1 σ) for both hydrogen and oxygen isotope ratio determination. The methods provide the advantages of good reliability, high efficiency and less sample loss.

Key words: GasBench II-IRMS; aqua equilibration technique; hydrogen and oxygen isotope ratios

水是生态环境中最积极、最活跃的因素, D 与 ¹⁸O 是示踪水循环最理想的环境稳定同位素。利用天然水体的 D 与 ¹⁸O 同位素组成特征, 研究水体的形成、运移和混合等动态过程, 有助于揭示水资源形成与水环境演化的主要过程及其驱动机制, 正确认

识和评价水资源; 在与水有关的生态环境中应用 D 与 ¹⁸O 可为盐渍化生态环境治理、古气候反演、植物体中水分来源及其有机物合成机制的研究提供技术手段和科学依据; 利用饮用水同位素差别, 还可以鉴别饮用水的真伪, 区分产地和加工过程等^[1-7]。

收稿日期: 2008-06-12; 修订日期: 2008-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(40772119; 40572101); 国土资源部百人计划项目资助; 国家地质实验测试中心所长基金项目资助; 国土资源部地质大调查项目资助(1212010816028)

作者简介: 孙青(1967-), 女, 安徽寿县人, 研究员, 研究方向为地球化学。E-mail: sunqingemail@yahoo.com.cn。

$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 平衡法分析水中氧同位素组成是一种准确、通用的方法^[8-9]。天然水样的氢同位素组成分析,通常使用高温下铑、铀、铟和石墨还原水获得的氢气来测定,记忆效应明显,耗时,程序复杂,适当的还原剂难以获得^[10-11]。 $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (液)同位素平衡反应测定水中氢同位素的方法备受各国学者关注^[12-16]。许多实验室采用离线水平衡法或在线水平衡法-双路进样分析水中氢、氧同位素组成,离线水平衡法样品用量大、劳动强度大、耗时,需要熟练的实验人员;在线水平衡法存在技术上的难题,水样用量一般需要 1 mL,精度高。

本文采用 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 平衡-连续流进样在线分析水样中氧同位素组成,疏水铂催化 $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 平衡-连续流进样在线分析水样中氢同位素组成,研究了参考气信号强度、样品水体积和水平衡时间对水中氢、氧同位素分析的影响。GasBench II-IRMS 连续流稳定同位素质谱计在线分析时,载气携带待测气体(CO_2 或 H_2) 进入质谱之前,在线制样系统将气体自动除水,降低水干扰,保证了进入离子源的样品气体纯度,同时减少了样品的损失和人为误差,提高分析速度和准确度,这种方法的优点还在于能减轻劳动强度,节约工作时间和费用。

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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$),硼硅酸盐反应瓶(12 mL),进样针和吹气针。

检测器为 MAT 253 稳定同位素质谱计(美国 Thermo Finnigan 公司),测量时为线性调谐模式。仪器控制软件 ISODAT NT 2.0。疏水铂催化剂(美国 Mass Tech 公司)。

高纯 He 、 CO_2 标准气、 H_2 标准气(气体纯度均 $>99.999\%$),0.3032% $\text{CO}_2 + \text{He}$ 混合气,2.06% $\text{H}_2 + \text{He}$ 混合气。

1.2 氢同位素分析方法

设定恒温样品盘温度 27°C , He 压力 120 kPa。取玻璃反应瓶于恒温样品盘,移取样品于反应瓶中,恒温 10 min,加入铂催化剂,拧紧瓶盖。固定进样针和吹气针,设定自动进样器工作程序,充 2.06% $\text{H}_2 + \text{He}$ 混合气,带走瓶中的空气。设定样品充气与样品分析之间的时间间隔,使之发生氢同位素交换。用质谱仪测定同位素分馏平衡后的 H_2 同位素比值, H_3^+ 一直稳定在 4.1~4.2。 H_3^+ 对质量数 3 的离子流贡献由 H_2^+ 定量计算并自动扣除。

1.3 氧同位素分析方法

设定恒温样品盘温度 32°C , He 压力 120 kPa。将玻璃反应瓶置于恒温样品盘。固定进样针和吹气针,设定自动进样器工作程序,充 He 气 10 min,带走瓶中的空气。移取样品于反应瓶中,拧紧瓶盖。设定自动进样器工作程序,充 0.3032% $\text{CO}_2 + \text{He}$ 混合气,带走瓶中的空气。设定样品充气与样品分析之间的时间间隔,使气体 CO_2 中与水中氧发生同位素交换。用质谱仪测定平衡后的 CO_2 同位素比值。

1.4 质谱测量和氢氧同位素校正方法

交换平衡后,平衡气通过八通阀进入色谱柱和质谱计。质谱测量时,采取参考气体和样品气体顺序进样方式直接测量(见图 1),质谱计只能测定与水样平衡的 H_2 中氢和 CO_2 中氧的同位素比值,样品水的氢、氧同位素比值需要通过标准水校正求得。依据 Stephen 等^[17]报道的 VSMOW/SLAP 校正方法进行校正,GBW(E) 070016 西藏水和 GBW(E) 070016 海水(中国地质科学院矿产资源研究所)、实验室水标准 ITP-S1(中国科学院青藏研究所)与样品水同时分析。在直角坐标系中,标准物质的推荐值为纵坐标,与之平衡 H_2 的 δD 值或 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 为横坐标,两点构成一条校正直线,由此直线方程及样品水平衡的 H_2 和 CO_2 的同位素比值求得水样中氢、氧同位素比值。

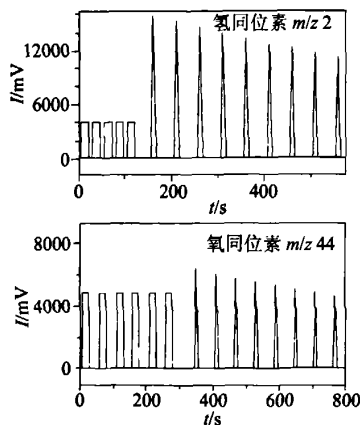


图 1 Gasbench II-IRMS 分析氢氧同位素流程的色谱图
Fig.1 Chromatograms of hydride and oxygen isotopic ratios analyzed by Gasbench II-IRMS

2 结果与讨论

2.1 参考气信号强度对参考气分析精度的影响

参考气分析时精度好坏直接影响样品测量精度和准确度。对于氢同位素分析,控制氢标准气同位素分析内精度至关重要。通入 14 组标准 H_2 连

续测定,发现改变标准气信号强度,分析内精度(1 σ)受影响。信号强度 >3.58 V 时,分析内精度一般在 0.4‰~0.9‰波动;当信号强度 <3.4 V 时,分析内精度一般在 1.0‰~2.5‰波动(见图 2)。分析时应选择参考气的信号强度大于 3.8 V。

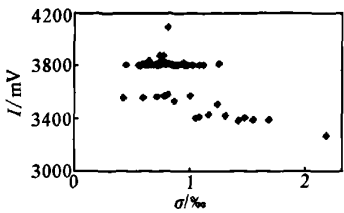


图 2 信号强度对分析精度的影响
Fig.2 Effect of signal intensity on analytical precision

2.2 样品水体积的影响

文献[16,18]报道样品量为 0.2 mL、0.5 mL 或者 1 mL 时,样品水中氢或氧的量远远超过平衡物质 H₂或者 CO₂物质的量,平衡体系中 H₂或 CO₂的初始同位素比值对分析结果没有影响,即不同样品体积对水中氢、氧同位素分析结果没有明显的干扰。但本实验表明不同样品水体积对 δD 和 $\delta^{18}O$ 的分析结果有明显干扰,当样品水量较大时,测量值受体积的影响较小;而样品水量较小时,测量值受体积的影响较大(见图 3a、图 3b)。

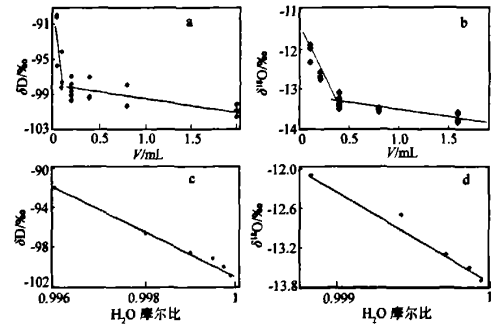


图 3 样品水体积和摩尔比对 δD 和 $\delta^{18}O$ 测量值(相对参考气)的影响
Fig.3 Effect of volume and molar ratio of water sample on δD and $\delta^{18}O$ determination (compared with reference gas)

如图 3c、图 3d 所示,无论水体积的大小,样品的 δD 和 $\delta^{18}O$ 测量值随样品水的摩尔比减小而线性增加[对于氢而言样品水的摩尔比定义为 $M_{H_2O}/(M_{H_2O} + M_{H_2})$,对于氧而言样品水的摩尔比定义为 $M_{H_2O}/(M_{H_2O} + 2M_{CO_2})$],说明平衡过程中水的损失引起的同位素变化可以忽略,测量值的差别与加入的 CO₂ 和 H₂^[15] 初始同位素组成、CO₂/H₂O 和

H₂/H₂O 的摩尔比不同有关,不同体积水样中 CO₂ 的溶解能力也可能增加了 $\delta^{18}O$ 测量值的差别。样品水体积的实验结果表明,GasBench II-IRMS 可以精确测定几十微升水样中氢、氧同位素组成,测试时水样应该定量。本文选择样品水的摩尔比为 0.95 时体积为 0.2 mL。

2.3 平衡时间的选择

H₂ 和 He 的混合气与水样品之间发生氢同位素交换,平衡时间为 25 min、37.5 min、50 min 和 87.5 min,平衡 50 min 和 87.5 min 后测得的氢同位素值比较接近;平衡 50 min 样品的分析内精度(1 σ)是 0.56;而平衡 25 min、37.5 min 和 87.5 min 样品分析内精度(1 σ)分别是 2.7、2.69 和 0.71(见图 4a)。

CO₂ 和 He 的混合气与水样品之间发生氧同位素交换,平衡时间为 12 h、18 h、20 h、24 h、30 h、39 h 和 71 h,平衡 12 h 和 71 h 后测得的氧同位素值明显比 18~40 h 的测量结果偏重(见图 4b)。

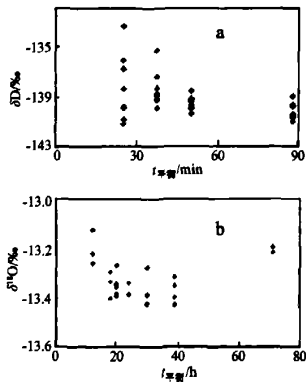


图 4 平衡时间对 δD 和 $\delta^{18}O$ 测量值(相对参考气)的影响
Fig.4 Effect of equilibration time on δD and $\delta^{18}O$ determination (compared with reference gas)

不同平衡时间下测试结果分析表明,H₂-H₂O 平衡分析氢同位素的最佳平衡时间是 50 min;CO₂-H₂O 平衡分析氧同位素的最佳平衡时间是 18~40 h。低于最佳平衡时间,平衡气与样品间可能不能达到平衡;而高于最佳平衡时间,可能因为微小的漏气等因素,分析结果变差。

2.4 水平衡氢氧同位素分析精度和准确度

利用疏水铂催化剂水平衡在线连续分析水样中氢同位素组成,方法是:恒温样品盘温度 27℃,He 压力 120 kPa,参考气的信号强度大于 3.8 V,在疏水铂催化条件下,2.06% H₂ + He 混合气与水平衡 50 min,使之发生氢同位素交换平衡后,用质谱计测定同位素分馏的氢同位素比值 D/H,用标

准水样校正测量的样品氢同位素组成。

采用 IRMS 与 GasBench II 联用, 利用 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 平衡在线连续分析水样中氧同位素组成, 方法是: 恒温样品盘温度 32°C , He 压力 120 kPa, 0.3032% $\text{CO}_2 + \text{He}$ 混合气与 0.2 mL 水样平衡 20 ~ 40 h, 用质谱计测定同位素分馏平衡后的 CO_2 同位素比值 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, 用标准水样校正测量的样品 CO_2 同位素组成。

测定标准物质 GBW(E) 070016 西藏水和 GBW(E) 070016 海水, 实验室水标准 ITP-S1 的氢、氧同位素值, 考察方法的准确度和精度。表 1 结果表明, 测量值在误差允许范围内, 与推荐值一致; 水标准 ITP-S1 氢同位素分析精度 (1σ) 为 1‰, 氧同位素分析内精度 (1σ) 为 0.1‰。

表 1 GBW(E) 070016 和实验室水标准 ITP-S1 的氢氧同位素值分析

Table 1 Analytical results of hydrogen and oxygen isotope ratios of GBW(E) 070016 and ITP-S1

样品	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$		$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$	
	测量值 (1σ)	推荐值 (1σ)	测量值 (1σ)	推荐值 (1σ)
GBW(E) 070016 西藏水	-157.7 ± 0.35 ($n=4$)	-157.6 ± 0.2	-19.73 ± 0.1 ($n=14$)	-19.74 ± 0.05
GBW(E) 070016 海水	-5.0 ± 0.91 ($n=6$)	-4.8 ± 0.3	-0.90 ± 0.07 ($n=6$)	-0.9 ± 0.02
ITP-S1 实验室水标准	-54.53 ± 0.05 ($n=2$)	-54.56 ± 1	-6.96 ± 0.09 ($n=2$)	-6.89 ± 0.1

2.5 矿泉水氢氧同位素组成分析

将建立的方法用于测定矿泉水的氢、氧同位素组成, 图 5 结果表明, 几种矿泉水的氢、氧同位素比值落在雨水线附近。

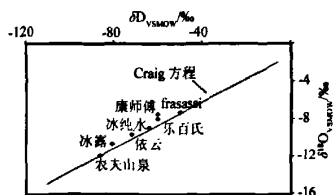


图 5 几种矿泉水的氢氧同位素组成测量

Fig. 5 δD and $\delta^{18}\text{O}$ for natural mineral spring water samples

3 结语

建立了 GasBench II-IRMS 水平衡氢、氧同位素组成的在线分析方法, 该方法能减少样品的损失, 提高分析速度和准确度并获得高的检测精度和稳定性。氢同位素组成分析内精度 (1σ) 为 1‰, 氧同位素组成分析内精度 (1σ) 为 0.1‰。

4 参考文献

- [1] 应华, 仵彦卿, 温小虎, 苏建平. 环境同位素在水循环研究中的应用[J]. 水科学进展, 2006, 17(5): 738-747.
- [2] 石辉, 刘世荣, 赵晓广. 稳定性氢氧同位素在水分循环中的应用[J]. 水土保持学报, 2003, 17(2): 163-166.
- [3] 段磊, 王文科. 水同位素技术示踪地下水活动[J]. 地下水, 2006, 28(2): 33-36.
- [4] 王庆华. 现代分析技术在鉴别伪劣食品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(2): 67-68.
- [5] Mihael Brencic, Polona Vreca. Identification of sources and production processes of bottled waters by stable hydrogen and oxygen isotope ratios[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, 20: 3205-3212.
- [6] 孙双峰, 黄建辉, 林光辉, 赵威, 韩兴国. 稳定同位素技术在植物水分利用研究中的应用[J]. 生态学报, 2005, 25(9): 2362-2371.
- [7] 胡海英, 包为民, 瞿思敏, 王涛. 稳定性氢氧同位素在水体蒸发中的研究进展[J]. 水文, 2007, 27(3): 1-5.
- [8] 刘泽银, 王志东, 何凤茹, 侯景琴, 朱承志, 周法水, 尤崇构. 质谱分析水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 平衡法[J]. 核农业学报, 1987, 1(1): 43-50.
- [9] 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.
- [10] Gucciardil A, Cogol P E, Traldi U, Eaton S, Darch T, Simonatol M, Ori C, Carnielli V P. Simplified method for microlitre deuterium measurements in water and urine by gas chromatography-high-temperature conversion-isotope ratio mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22: 2097-2103.
- [11] Ripoché N, Ferchaud-Roucher V, Krempf M, Ritz P. D and ^{18}O enrichment measurements in biological fluids in a continuous-flow elemental analyzer with an isotope-ratio mass spectrometer using two configurations [J]. J Mass Spectrom, 2006, 41: 1212-1218.
- [12] Juske Horita, 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.
- [13] Brbas O, Guillou C, Reniero F, Sada E, Tanet U. Deuterium/hydrogen measurements in wines and fruit juices by platinum catalysed equilibration method [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 1996, 10: 246-249.
- [14] Uemural R, Matsui Y, Motoyama H, Yoshida N. Deuterium and oxygen-18 determination of microliter quantities of a water sample using an automated equilibrator [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2007, 21: 1783-1790.
- [15] Thielecke F, Brand W, Noack R. Hydrogen isotope determination for small-size water samples using an equilibration technique [J]. J Mass Spectrom, 1998, 33: 342-345.
- [16] 陶成, 张美珍, 杨华敏, 闫秋实, 把立强. Gasbench II-IRMS 水平衡氢同位素分析方法研究及应用[J]. 质谱学报, 2006, 27(4): 215-219.
- [17] Stephen T Nelson A. Simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2000, 14: 1044-1046.
- [18] Thermo Electron Corporation. Finnigan™ GasBench II Operating Manual [Z]. Bremen, 2004.