

水中氢氧稳定同位素分析技术进展及其影响因素

桂建业^{*1}，邹唯，王珍^{1,2}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所，福建省水循环与生态地质过程重点实验室，自然资源部地下水科学与工程重点实验室，石家庄 050803；2. 中国地质大学（武汉），环境学院，武汉 430074)

摘要 水中氢氧稳定同位素分析在水文、地质、生态等多个领域的应用日益广泛，不同样品介质中氢氧同位素分析方法和分析效果差别较大。与传统的同位素比质谱法相比，新兴的同位素比红外光谱法由于具有速度快、成本低、前处理步骤简单等优点，已经逐步成为当前氢氧同位素分析的首选方法，然而由于同位素比红外光谱法更容易受到基质的干扰，从而导致其在分析较为复杂的样品时受到一定的限制。近些年的文献报道显示，在分析纯水或简单基质的样品时，同位素比红外光谱法可以达到与质谱法同样的同位素分析精度，然而在分析油田废水、垃圾渗滤液、石油场地样品、植物物和土壤提取液等复杂样品时，易挥发的有机物会使同位素分析精密度和准确度出现较大偏差，另外，样品中盐类和难挥发性有机物在光谱系统的积累也会给仪器的维护成本和使用寿命带来负面的影响，甚至会给精密的光腔镜面造成不可逆的伤害。本文在简要陈述氢氧稳定同位素各项分析技术的基础上，阐述了其优缺点，并归纳了记忆效应和基质效应等影响其分析精密度和准确性的各项因素，重点论述了高矿化度及高有机质样品在进行同位素比红外光谱分析时的困难和对策，对氢氧同位素分析发展的前沿方向提出了展望。本文的系统总结不仅为不同样品中氢氧同位素分析方法的选择提供了支撑，还对同位素应用过程中的效果评估提供了借鉴。

关键词 氢氧同位素；同位素比红外光谱法；同位素比质谱法；基质效应

中图分类号：O661；O657.99 **文献标识码**：A

氢、氧元素在自然界中分布广泛，共同构成“水”这一重要物质。氢氧同位素作为天然示踪剂，对于研究水分传输、转化具有重要意义，因此这一工具被广泛用于水文学^[1-3]，地质学^[4-6]，大气科学^[7]，生态学^[8]等领域。

氢元素有 2 种稳定同位素：¹H、²H，氧元素有 3 种稳定同位素：¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O。由于质量不同，氢氧稳定同位素在物理-化学过程中，以不同比例分布在不同物质或相之间，产生同位素分馏。实际工作中，为了直接表示出样品同位素组成的微小变化，引入δ值，δ值是指某样品稳定同位素的比值相对于标准样品稳定同位素比值的千分差值^[9]。

$$\delta (\%) = \left(\frac{R_{\text{Sample}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

式中， R_{sample} 为样品的同位素丰度比， R_{standard} 为标准物质的同位素丰度比。氢氧同位素标准物质普遍使用标准平均海水（SMOW）。

自然界不同水体的基质千差万别，复杂基质会引起同位素分析的误差，分析数据的误差会直接导致对分馏过程的判断，从而造成定量的差异甚至定性的偏离。本文在总结当前氢氧稳定同位素分析技术的基础上，阐述了分析过程中不同因素对测试结果的影响，并针对关键影响因素提出了优化和改进建议。

基金项目：国家自然科学基金（42277460）、河北省中央引导地方科技发展资金（226Z1705G）、科研专项（ZXJ/HB/YW/SZ-2020-007）资助

作者简介：桂建业，男，（1979—），博士，研究员。研究方向：主要从事环境监测、技术方法研发等工作。Agui_mail@163.com

1 氢氧稳定同位素分析方法

1.1 同位素质谱法 (Isotope ratio mass spectrometry, IRMS)

利用 IRMS 进行水中氢氧同位素分析的方法需要将样品进行转化从而适于质谱分析，质谱分析仪器由扇形磁场质谱耦合电子轰击电离源而组成，根据样品性质不同，还需要搭配双路进样系统、元素分析仪、多功能自动进样器等^[10, 11]。对于氢、氧两种不同元素还应配备各自的样品制备装置。氢同位素分析需要将水转化为氢气，而氧同位素分析需要将水中的氧转化为二氧化碳或一氧化碳，然后再进行质谱分析，一般两个过程需要单独完成^[10, 12-14]，仅有高温裂解法可以实现氢氧同位素同时分析^[15]。

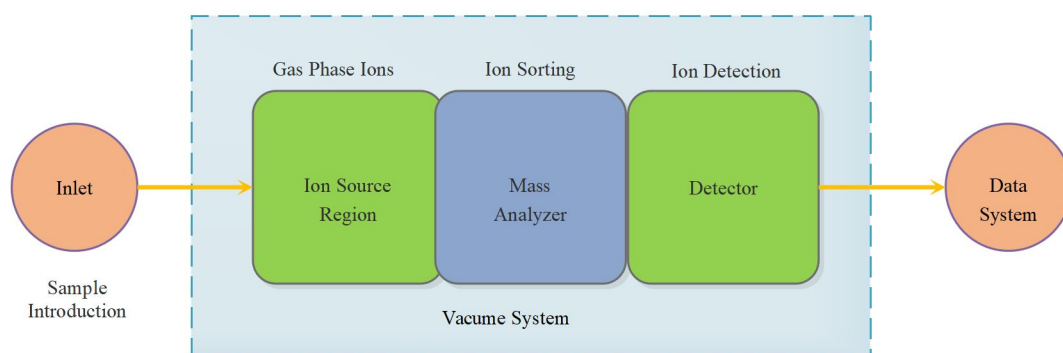


图 1 同位素质谱分析系统基本组成结构

Fig.1 Structure of the isotope ratio mass spectroscopy analysis system

1.1.1 氢同位素分析

氢同位素的制备和转化方法通常有：

(1) 还原法：

利用活泼金属（铀、锌、镁、铬、锰等）或石墨做还原剂将水转化为氢气，是一种离线制备分析方法。其中铀法制氢效率最高，分析数据最稳定。但由于原料的来源、反应废物的处理与系统污染等问题，一般实验室逐渐放弃了该方法而改用金属锌法。锌法操作简单，反应温度低（400 °C 反应），所以水还原生成氢的速度也较慢，因此操作过程较为安全，适用于批量样品制备；金属铬法是后期成功开展的水中氢的制备技术，其温度控制等操作不像金属锌法要求那样严格，水样比较容易完全转化，但是样品制备系统和铬反应器存在较为明显的同位素记忆效应^[16]。

(2) H₂-H₂O 水平衡法：

为避免高温下还原反应造成氢同位素分馏以及不同还原试剂的选择所引起分析结果的差异，H₂-H₂O 平衡法开始受到关注。即在疏水铂催化作用下，利用 H₂-H₂O 同位素平衡反应制备 H₂^[12]。H₂-H₂O 水平衡法虽然可以实现在线分析^[11]，但存在用样量大、对温度稳定性要求高等缺点。

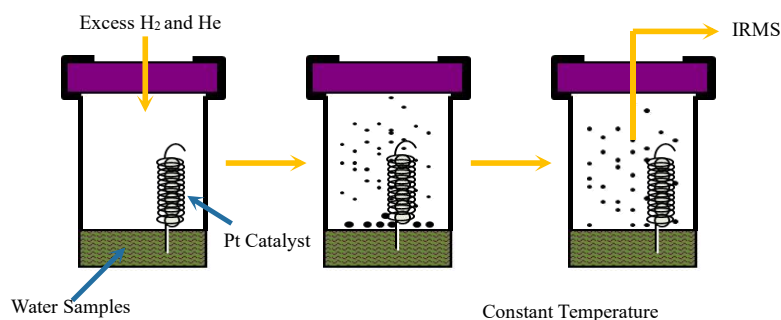


图 2 H₂-H₂O 水平衡法示意图

Fig.2 H₂-H₂O equilibrium method

(3) 高温裂解法:

在 1300-1350 °C 的高温下, 水与碳粒迅速反应, 定量生成 H₂ 和 CO, 然后在 He 载气携带下经恒温色谱柱分离, 分别导入同位素质谱仪进行检测^[15]。高温裂解法由于可以同时获得氢和氧的分析结果, 并且可以在线自动化完成, 具有一定的优势, 但生成的 CO 在质谱进样中由于受到氮气本底的影响, 会带来一定的分析误差, 此误差的矫正需要利用高分辨质谱方能完成。

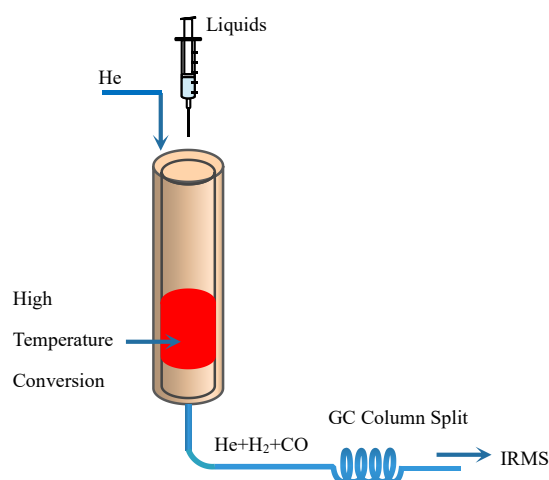


图 3 高温裂解法示意图

Fig.3 High temperature pyrolysis method

以上方法中, 金属锌还原法和在线高温裂解法由于精度可靠、可操作性强, 已经成为最为广泛使用的方法^[17, 18]。

1.1.2 氧同位素分析

氧同位素的制备和转化方法有高温裂解法和 CO₂-H₂O 平衡法。

目前在稳定同位素实验室中利用 H₂O-CO₂ 平衡反应测定水中 δ¹⁸O 是最简便、可靠的方法。该方法已经发展了离线测定和在线测定两种方案, 其中离线测定是采用二氧化碳气体真空制备装置完成, 而在线测定采用多功能自动进样器、专用气相色谱柱等设备与同位素质谱仪联机完成。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; 在线水平衡法自动化程度高, 水样用量一般需要 1 mL, 精度高^[14]。离线和在线 H₂O-CO₂ 平衡法由于方法最为稳定、应用也最广泛^[19, 20]。

表 1 质谱法氢氧同位素分析中不同制备方法比较

Table 1 Comparison of different preparation methods in hydrogen and oxygen isotope analysis by mass spectrometry

类型 Type	代表方法 Method	反应原理 Reaction principle	优点 Advantage	缺点 Defect
	还原法 reduction method	$\text{U} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{600-700^\circ\text{C}} \text{UO}_2 + 2\text{H}_2$	只需微升级 用样量, 精度 优于 2‰	记忆效应 明显, 部 分还原剂 难以获得
		$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{ZnO} + \text{H}_2$		
		$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{MgO} + \text{H}_2$		
		$2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$		
氢同位素分析 Hydrogen isotopic analysis	H ₂ -H ₂ O 水平衡法 H ₂ -H ₂ O equilibrium method	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HD}(\text{g}) \leftrightarrow \text{HDO}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	可在线分析, 操作快捷高 效	用样量 大, 温度 稳定性要 求高
	高温裂解法 High temperature pyrolysis method	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} \text{H}_2 + \text{CO}$	同时测试氢 氧同位素, 用 量小, 精度高	氮气本底 影响 CO 分析
氧同位素分析 Oxygen isotopic analysis	CO ₂ -H ₂ O 水平衡法 CO ₂ -H ₂ O equilibrium method	$\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2^{18}\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2^{16}\text{O}(\text{l})$	在线连续 高效准确测 定	耗时, 用 样量大

1.2 同位素比红外光谱法（Isotope ratio infrared spectroscopy,IRIS）

红外光谱法通过待测气体吸收连续波长的红外光谱后的光谱特征来定量待测气体的同位素组成。不同于质谱分析，光谱法无需事先对样品进行转化，这往往会限制其分析精度，但由于光谱法成本低、操作简单、省时省力，随着光谱仪器性能的提高，其已经逐渐成为各个实验室进行氢氧同位素分析的首选。红外光谱技术通常分为离轴积分腔输出光谱技术（Off-Axis integrated cavity output spectroscopy,OA-ICOS）和波长扫描光腔衰荡光谱技术（Wave length-scanned cavity ring-down spectroscopy,WS-CRDS）。

1.2.1 离轴积分腔输出光谱技术

OA-ICOS 技术主要是用一束近红外光进入装有目标气体的光腔中，激光在两面高反射镜之间多次反射被目标气体吸收，利用分子浓度与光束吸收关系可得到混合率方程，从而精确地计算同位素组成^[21]。目前，美国 LGR 公司利用该技术开发出多款同位素分析仪，如液态水同位素分析仪（LWIA）、水蒸气同位素分析仪（WVIA），液态水和水蒸气同位素分析仪（IWA-45EP），可快速精确测量环境水中的δ¹⁷O、δ¹⁸O 和 δ²H。

1.2.2 波长扫描光腔衰荡光谱技术

WS-CRDS 技术是利用单频激光二极管的光束进入由两面或多面高反射率反射镜构成的衰荡腔，在腔镜之间来回反射形成振荡，少量光强逸出镜片到达检测器，当检测器中的光信号达到一定的稳定值后，停止照射激光，光强度在腔室以指数级迅速衰减直至为零，检测器通过记录衰荡时差，计算气体浓度及同位素比值^[22]。美国 Picarro 公司利用该原理开发出 Picarro L1102-i、L2120-i、L2130-i、L2140-i

等多款高精度水同位素分析仪。

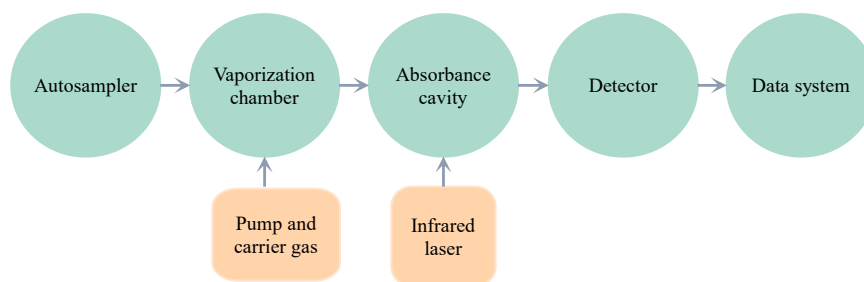


图 4 同位素比红外光谱系统基本组成结构

Fig.4 Structure of isotope ratio infrared spectroscopy analysis system

CRDS 技术是基于时间的测量，而 OA-ICOS 技术是基于吸收强度的测量。OA-ICOS 技术可以在更宽的动态范围内提供线性响应，但 ICOS 往往会受到激光噪声和漂移的限制，而 CRDS 技术不会受到任何激光噪声或漂移的影响；OA-ICOS 分析仪的性能完全不受光学对准的任何微小变化的影响，但 CRDS 分析仪需要亚纳米级光学元件对准，振动、小物理冲击以及温度和压力变化会导致其性能下降。CRDS 技术可以将激光主动定位至特定已知波长，但 ICOS 则是使用激光电流来调制激光的波长，这种非线性转化会导致测量误差。

2 氢氧同位素分析影响因素

为了可靠地量化自然样品中 ^2H 和 ^{18}O 量的变化情况，分析仪器必须要具有一定的精度，虽然有很多研究已经证实红外光谱法在测试纯水时能够获得与质谱法同等级别的精度，但当水样不是纯水时，光谱法通常会受到很多因素的干扰。本文主要从记忆效应和基质效应两个角度进行阐述。

2.1 记忆效应

记忆效应，是指分析测试时由于前一试样的残留，造成新样品的分析结果受到影响的现象。记忆效应主要来源于进样针取水样时的交叉污染，进样管或汽化室内样品残留，从而影响样品的测量精度^[15, 16, 23]。当系统受到污染时，例如在分析含盐样品时由于盐沉积，记忆效应会变得更加持久^[24]。

为了消除记忆效应通常可以将氢氧同位素组成接近的水样分成一组，按批次进样分析；分析前用待测水样清洗进样针，对同一样品进行多次注射，舍弃第一次或多次注射的数据后取平均值。但样品的注射次数和舍弃次数是有争议的，仪器制造商的建议次数和实际测样情况存在不同，记忆效应可能在多次注射后仍产生持续的影响。如果重复注射的次数不够，则不能获得准确的结果，且重复注射不仅增加了样品的消耗，也降低了仪器的分析效率。为了降低样品的消耗，提高测量精度，很多实验室开发了各种方法以消除记忆效应。如在 IRIS 仪器中使用保湿氮载气^[24]；利用重复测量同位素值之间的差异或连续长期的测量值来计算记忆系数，并利用它们建立校准方程^[25-27]。虽然校正方程可以有效消除记忆效应，减少注射次数，但记忆效应是由样品残留引起的，当仪器使用较长时间时，其发生的可能性会增加，所以需要频繁地检查、测量和计算记忆系数。

2.2 基质效应

基质效应，是指样品中除分析物外所有成分对测量的综合影响^[28]。引起基质干扰的物质分为两类：一类是内源性的，它本来就存在于基体中，如各种有机分子(醇类、多肽、尿素等)、盐类等；另一种是外源性的，通常来自于样品的前处理过程。对于同位素比质谱法而言，由于样品需要在分析前需要进行预处理，转化为适合质谱分析的气体 (H_2 , CO_2 , CO)，外界污染物质可能会在制备、测定过程

中被带入系统进而导致测量误差^[29]，因此其基质干扰更多来源于外源性影响，如高温裂解法测试时 N₂ 本底的影响等。而同位素比红外光谱法不需要进行样品转化，更容易受到样品中有机质、高盐度等内源性基质的干扰而造成精度的下降，如果干扰物浓度过高甚至会造成仪器汽化室及光腔精密部件的损害^[30]。

2.2.1 高矿化度样品

对于淡水，用光谱或质谱技术进行氢氧同位素分析时，不用考虑盐度的影响，但对于高矿化度水样，如不降低盐度，溶解盐则会引起同位素值的偏差。产生偏差的原因主要有两个，一是技术问题，溶解盐会对设备硬件各部分或者试剂性能产生影响；二是分析问题，盐水的同位素活度比与同位素组成（浓度）之间存在差异带来的影响，即同位素盐效应^[31, 32]。运用氢氧同位素可以指示岩溶水的补给来源，识别油田水的类型，起源和演化过程等，使用光谱法测定具有高矿化度的油田水、岩溶水的氢氧同位素时，由于激光光谱仪存在高温汽化室，如果长时间连续测试高盐度的水体，汽化室会因为盐类固结而影响水样的汽化效率^[33, 34]。对于质谱技术，如果采用水平平衡法测定高矿化度水样的氢氧同位素，高盐度会降低水的饱和蒸汽压，影响氢同位素交换平衡^[35]，而如果采用高温裂解法，当水的电导率超过 4010 mS/m 时，盐分会严重影响水样的汽化，造成质谱峰出现拖尾现象，因此推荐当水样电导率超过 978 mS/m 时则需在进样前进行蒸馏处理^[36]。除了蒸馏处理，有学者研发了一套前置装置，安装在高温裂解元素分析仪的液体注射口，装置中的滤盐器可有效阻隔盐分，保证了水样的完全迅速汽化，同时降低了记忆效应^[37]。也有研究向高矿化度水样中加入 AgF 试剂，溶液中的 Mg²⁺和 Ca²⁺发生化学沉淀，然后对盐水沉淀混合物进行真空蒸馏，获得了与淡水相当的精度和准确性^[38]。

2.2.2 高有机质样品

油田水和某些地区的岩溶水样有机质含量往往很高。如果直接用光谱系统进行油田水的氢氧同位素分析，有机挥发组分会对分析结果产生干扰^[39, 40]。虽然近年来有学者尝试采用离心机对油田水进行油水分离，然后再用红外光谱法进行氢氧同位素分析^[41]，但分离后的水样中残留的有机质及盐分对光谱测定产生的干扰仍然较为严重。

运用氢氧稳定同位素不仅可以确定植物体中水分的来源，了解不同植被对水分的利用方式，还能研究土壤水分的动态变化、运移特征以及分析其补给机理等工作提供重要依据^[42]，但是植物体提取水份中常常含有大量的有机质。对于植物和土壤样品，传统的同位素测量方式是用低温真空蒸馏法提取样品水分后，用质谱技术进行分析，但质谱法通常需要高技能专员在单独房间进行操作，流程复杂、耗时、费用高，而光谱法成本低，便携易操作，因此逐渐被用于植物和土壤样品分析。但研究发现，与质谱法相比，光谱法在分析植物与土壤样品时会产生较大偏差，主要是由于在提取植物和土壤水分的同时会提取出一些有机化合物，干扰光谱测定^[43, 44]。常规提取植物和土壤水分的方法为低温真空蒸馏，但该法提取水分时不仅会引入有机质，其提取时间、温度、真空阈值以及土壤的理化性质也会影响提取水的同位素特征^[45]，且该法耗时、劳动密集，不能实现植物和土壤的高频测量。鉴于低温提取的局限性，研究人员提出了各种方法来改进提取步骤，包括感应模块光腔衰荡技术（IM-CRDS）、微波提取技术（ME）、原位监测（袋式平衡、透气性探针）等。IM-CRDS 技术合并了样品提取和分析步骤，利用感应模块加上同位素分析仪能够快速完成对从固体和溶解性总固体含量高的液体中提取的基质结合水的高精度同位素分析，如植物叶和茎、果汁等^[46]。但它只对总有机物含量<0.5%的样品有用，并不能完全分解某些高浓度醇类。将微波提取（microwave extraction）与 IRIS 技术结合进行水提取和分析，由于微波能量吸收的主要机制是通过偶极子旋转和离子电导，水等极性分子与微波能量强耦合，而具有低偶极矩或无偶极矩的有机化合物不容易吸收微波能量，因此可减少低挥发性、非极性有机化合物共提取的发生。但研究证明微波提取只能减少某些形式的有机干扰，并不能消除植物叶片提取水

中大部分有机物的干扰^[47]。原位蒸汽测量是利用直接平衡法，将样品装入袋中充入干燥空气，经过一定的时间使样品水与充气袋中的干燥空气保持平衡，随后用 IRIS 蒸汽模式进行分析，原位蒸汽测量可以同时评估植物和土壤水同位素，但各种植物产生的有机化合物，也会给激光测量带来误差^[48, 49]。近些年，一些膜入口系统被研发，将透气膜探针与 IRIS 耦合，使高频次、长时间、原位监测植物水和土壤水成为可能^[50-53]。该技术响应时间短、灵敏度和选择性高、简单或没有样品制备，但目前还不知道土壤和植物的有机污染是否会干扰原位方法，需要评估有机污染物对现场测量的影响，并在后处理过程中对其采取纠正措施^[54]。

对于光谱法，原始样品被直接注射到仪器中，不需要经过化学转化，挥发性有机质也同时进入吸收腔。如果水样中的有机质，其吸收波长与水氢氧同位素相同，就可能引起误差。由于各个仪器选择的波长不同，其产生的光谱干扰也会不同^[30]。已经有很多研究表明，植物提取水中最常见的干扰有机质是较小分子的醇类有机物^[46, 55]。而对基于质荷比分析的质谱法，测量前需要对样品进行制备，水样和有机质会同时转化为 H₂ 或 CO，有机污染物只能贡献化学计量质量，当水样中含有微量有机质时对 IRMS 测量影响不大，只有当有机质的浓度较高或其同位素组成与水有显著差异时，IRMS 系统分析才会出现误差^[30, 56]。因此对含有机质的水样品（油田水、垃圾填埋场渗出液等），建议使用质谱法进行测试^[57]。但由于质谱法的复杂、费时等限制因素，光谱法的前处理方法开发势在必行，为了提高分析结果的可信度，需要研究不同方法来减少有机污染。已有的解决措施，通常包括：样品的预处理、后处理检测和校正。

常用的预处理方法是使用活性炭。如在植物和土壤水样品中加入活性炭或使用活性炭过滤器，由于活性炭极性低、具有较高的比表面积，碳分子可以吸附或结合提取水中有机物。但研究表明这种方法会优先去除非极性有机物，对于醇类的去除有效性并不显著，活性炭处理后的植物水样品采用光谱法与质谱法的分析偏差仍很大^[43]。此外，由于活性炭的清洁效率不完全，在处理高污染的植物水时可能产生潜在的分馏效应，考虑到市售活性炭的来源甚多，在预处理时应谨慎使用^[58]。另一种预处理方法类似于质谱法的化学转化步骤，为了确保同位素信息被完整转移到单一的挥发性物质中，在进入激光吸收腔之前，通过氧化反应将水样中的有机质转化为少量 CO₂ 和 H₂O^[30]，最常用转化装置是微燃烧模块（Micro-Combustion Module, MCM），其可与汽化装置连接，来自汽化器的气相样品通过金属催化剂，发生氧化反应，但专有催化剂限制了其应用，且该模块只能有效消除总有机物浓度低于 0.5% 的样品，但不能完全消除高浓度有机物^[59]。除了活性炭和 MCM 技术，固相萃取方法也被用来去除水中有机物，有学者利用多孔二氧化硅结合的十八烷基吸附剂作为过滤介质，可以有效去除水中甲醇、乙醇、甚至杀虫剂，处理速度快且使用方便^[60]，但萃取技术要么是选择性太强而不能萃取所有的有机物，要么是容易受到同位素组分分馏的影响。

采用一些软件进行数据校正可以部分消除有机干扰带来的直接影响^[61, 62]，如 Picarro 公司的 ChemCorrect 软件可以从每个样品获得的光谱参数中获取统计数据，将原始衰荡数据转换为高度准确的温度和压强控制的光谱曲线，根据该曲线计算浓度和同位素数据。在数据采集过程中，分析仪计算原始数据点与最终光谱输出的残差拟合，以及斜率和曲率等基本基线特征，对有问题的数据进行标识。LGR 公司开发的后分析软件采用光谱污染标识符（SCI）技术^[63]，在污染物来源和浓度已知的情况下，可以量化和校正水样中有机污染物存在，由于预算、时间、提取和分析设备等细节，污染物浓度不明确的情况下可行性较差。有研究利用 ¹⁷O-excess 作为污染物后检测工具，定量有机化合物与 ¹⁷O-excess 值之间的关系，评估了直接蒸汽平衡分析中，甲醇和乙醇污染对 OA-ICOS 系统水同位素测量精度的影响^[49, 55]。虽然对一些小的有机分子，如甲醇和乙醇进行校正是可能的，但关于校正的可靠性和额外引入的误差问题仍然存在^[40, 56]。特别是在分析复杂的自然水样时，其中可能包含各种光学活性分子，任何挥发性有机化合物都可能会影响 IRIS 分析，尽管 IRIS 有广阔的应用前景，但仍然没有公认的方法来处理样品中常见的挥发性有机质，分析仍具有很大的不确定性，随着红外光谱法同位素分析研究的增加，更多高效的解决方法亟待开发。

3 结论与展望

水同位素分析应用极其广泛, 本文在总结当前分析方法的基础上, 归纳总结了不同方法的优缺点及影响因素。传统同位素比质谱方法精度好、可靠性强, 但是耗时长; 光谱法成本低、速度快, 随着红外光谱技术的进步, 测量精度逐步提高, 其在各研究领域中的应用越来越多, 氢氧同位素分析正向着低成本、快速分析和野外原位在线分析的方向发展, 但仍然有一些问题需要关注:

(1) 受系统误差、设备测量原理差异等因素影响, 光谱方法记忆效应明显, 对样品的清洁度要求高, 湿度依赖性强、存在随机系统漂移误差等。因此, 有必要对不同型号的同位素比红外光谱仪稳定性和精密度进行检验, 注重实际操作细节, 保证样本测量结果的准确性。

(2) 实际情况下送到实验室进行同位素分析的样品并不是纯水, 其中含有的少量污染物对质谱系统影响较小, 但给红外光谱法带来的干扰严重。目前仅有少量文章报道了部分醇类对光谱法产生的影响程度, 但对于腐殖酸、石油烃、农药残留等多类常见有机质对分析结果带来的影响仍不明确, 干扰机制也不清晰。

(3) 水中溶解的盐分及有机质不仅会给测量数据带来偏差, 也有可能改变精密仪器镜面系统的反射率, 从而对整个仪器硬件造成不可逆的损害。因此, 样品净化非常重要, 氢氧同位素样品分析过程中的基质效应问题一直困扰着数据的质量, 尽管不少学者做努力, 但是改进空间仍然较大, 如何优化氢氧稳定同位素测试技术, 从而减少高矿化度、高有机质样品对分析过程产生的影响, 使测试精度更高, 测试误差更小, 从而适用于更多应用场景, 将是下一步的研究方向。

在实际样品分析时, 应首先对样品进行有机质含量(推荐采用总有机碳 TOC 法)和盐分含量(推荐采用电导率仪)进行初步分析, 然后再进行氢氧同位素分析, 对复杂基质样品建立先对样品进行预处理再进行仪器分析。

参考文献

- [1] Marx C, Tetzlaff D, Hinkelmann R, Soulsby C. Isotope hydrology and water sources in a heavily urbanized stream[J]. Hydrol Process, 2021,35(10):14377.1.
- [2] Gibson J J, Holmes T, Stadnyk T A, Birks S J, Eby P, Pietroniro A. ^{18}O and ^2H in streamflow across Canada[J]. J HYDROL-REG STUD, 2020,321.
- [3] Andrei F, Barbieri M, Sappa G. Application of ^2H and ^{18}O Isotopes for Tracing Municipal Solid Waste Landfill Contamination of Groundwater: Two Italian Case Histories[J]. Water, 2021(8).
- [4] Jiang Z J, Xu T F, Mallants D, Tian H L, Owen D D. R.. Numerical modelling of stable isotope ($\text{H}-2$ and $\text{O}-18$) transport in a hydrogeothermal system: Model development and implementation to the Guide Basin, China[J]. Journal of Hydrology, 2019, 569.
- [5] Zhang H, Chen Z Y, Tang C Y. Quantifying groundwater recharge and discharge for the middle reach of Heihe River of China using isotope mass balance method[J]. Journal of Groundwater Science and Engineering, 2021, 9(3):8.
- [6] Ma F, Wang G L, Sun H L, Sun Z X. Indication of hydrogen and oxygen stable isotopes on the characteristics and circulation patterns of medium-low temperature geothermal resources in the Guanzhong Basin, China[J]. Journal of Groundwater Science and Engineering, 2022, 10(1):17.
- [7] Bagheri R, Bagheri F, Karami G H, Jafari H. Chemo-isotopes (^{18}O & ^2H) signatures and HYSPLIT model application: Clues to the atmospheric moisture and air mass origins[J]. ATMOS ENVIRON, 2019,215.
- [8] Von F, Jana A, Scott T.G, Charlotte D, Todd E. Plant and root-zone water isotopes are difficult to measure, explain, and predict: Some practical recommendations for determining plant water sources[J]. METHODS ECOL EVOL, 2020, 11(11).
- [9] 邓声保.同位素地球化学中 H、O 同位素应用的探讨[J].西部探矿工程, 2016, 28(10):3.

- [10] Horita J, Ueda A, Mizukami K, Takatori I. Automatic δD and $\delta^{18}O$ analyses of multi-water samples using H_2 - and CO_2 -water equilibration methods with a common equilibration set-up[J]. International Journal of Radiation Applications & Instrumentation, part A, applied Radiation & Isotopes, 1989.
- [11] Gehre M, Höfling R, Kowski P. Methodical Studies for D/H-Isotope Analysis - a New Technique for the Direct Coupling of Sample Preparation to an IRMS[J]. ISOT ENVIRON HEALT S, 1996, 32(4):335.
- [12] Horita J. Hydrogen isotope analysis of natural waters using an H_2 -water equilibration method: A special implication to brines[J]. CHEM GEOL, 2015, 72(1):89.
- [13] Thielecke F, Brand W, Noack R. Hydrogen isotope determination for small - size water samples using an equilibration technique[J]. J MASS SPECTROM, 1998, 33(4):342.
- [14] Uemura 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 SP, 2007, 21(11):1783.
- [15] Lu F H. Online high - precision δ^2H and $\delta^{18}O$ analysis in water by pyrolysis[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2009, 23(19).
- [16] Olsen J, Seierstad I, Bo V, Heinemeier J. Memory effect in deuterium analysis by continuous flow isotope ratio measurement[J]. INT J MASS SPECTROM, 2006, 254(1-2):44.
- [17] 地下水分析方法第 78 部分:氘的测定金属锌还原—气体同位素质谱法 DZ/T 0064.78-2021 [S].
- [18] 地下水分析方法第 89 部分: 氘的测定在线高温热转换-气体同位素质谱法 DZ/T 0064.89-2021[S].
- [19] 地下水分析方法 第 77 部分: ^{18}O 的测定 CO_2 - H_2O 平衡—气体同位素质谱法 DZ/T 0064.77-2021[S].
- [20] 地下水分析方法 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 DZ/T 0064.90-2021[S].
- [21] Wang L X, Caylor K K, Dragoni D. On the calibration of continuous, high-precision $\delta^{18}O$ and δ^2H measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2009, 23(4):530.
- [22] Gupta P, Noone D, Galewsky J, Sweeney C, Vaughn B H. Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2009, 23(16):2534.
- [23] Penna D, Stenni B, Sanda M, Wrede S, Wassenaar L I. Technical Note: Evaluation of between-sample memory effects in the analysis of δ^2H and $\delta^{18}O$ of water samples measured by laser spectroscopes[J]. HYDROL EARTH SYST SC, 2012, 16(10):3925.
- [24] Graaf S D, Vonhof H B, Levy E J, Markowska M, Haug G H. Isotope ratio infrared spectroscopy analysis of water samples without memory effects[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2021, 35(8).
- [25] Qu D, Tian L, Zhao H, Yao P, Cui J. Demonstration of a memory calibration method in water isotope measurement by laser spectroscopy[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2019, 34(8).
- [26] Geldern R V, Barth J A C. Optimization of instrument setup and post-run corrections for oxygen and hydrogen stable isotope measurements of water by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS)[J]. LIMNOL OCEANOGR-METH, 2012, 10(12):1024.
- [27] Cui J, Tian L, Gerlein-Safdi C, Qu D. The influence of memory, sample size effects, and filter paper material on online laser-based plant and soil water isotope measurements[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2017, 31(6): 509.
- [28] Taylor P J, Morris R G. Editorial for the LC mass spectrometry special issue[J]. CLIN BIOCHEM, 2005, 38(4):295.
- [29] 柏 雪, 雷国良, 李苗发, 王 芳. HT-IRMS 测定有机物氧同位素过程的影响因素及方法改进[J]. 第四纪研究, 2021, 41(01):146.
- [30] Brand W A. Comments on "Discrepancies between isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters"[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2010, 24(17):2687.
- [31] Bourg C, Stievenard M, Jouzel J. Hydrogen and oxygen isotopic composition of aqueous salt solutions by gas–water equilibration method[J]. CHEM GEOL, 2001, 173(4):331.
- [32] Koehler G, Wassenaar L I, Hendry J. Measurement of stable isotope activities in saline aqueous solutions using optical

spectroscopy methods[J]. ISOT ENVIRON HEALT S, 2013, 49(3):378.

- [33] 杨 会, 王 华, 吴 夏, 唐 伟, 蓝高勇, 涂林玲. 三种方法测试岩溶水样氢氧同位素的对比研究[J]. 中国岩溶, 2018, 37(4):632.
- [34] 田 彪, 孙维君, 丁明虎, 张 通, 效存德, 张启东. 新型激光光谱仪测定水样氢氧稳定同位素比率的分析方法与性能研究[J]. 中国测试, 2018, 44(2): 122.
- [35] 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, 27(4):215.
- [36] 金贵善, 刘汉彬, 张建锋, 李军杰, 张 佳, 石 晓. 盐度对 EA/HT-IRMS 法测定水中氢、氧同位素组成的影响[J]. 铀矿地质, 2019, 35(3):175.
- [37] 孙维贞, 余海棠, 王 瑜, 包诗洁, 张永亮. 一种对含盐和含有机质水的氢氧同位素测试的前置装置:CN201310025226.2[P].CN103940644B[2024-02-22].
- [38] Porowski, A. AgF desalination procedure for the routine determination of oxygen and hydrogen isotopic composition of saline waters and brines[J]. ISOT ENVIRON HEALT S, 2019, 55(1/3):41.
- [39] 陶 成, 刘文汇, 杨华敏, 把立强. 油气田水中氢氧同位素分析新技术及应用[J]. 石油实验地质, 2012, 34(2):199.
- [40] 郝新丽, 韩思航, 杨 磊, 戴忆竹, 黄璐瑶, 王竞铮. 基于热转换元素分析同位素比质谱法研究水样中有机物对氢稳定同位素比值的影响[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5):503.
- [41] 徐 凯, 许建新, 常 政, 韩积斌, 李阳山, 高雪峰, 赵为永. 柴达木盆地南翼山油田卤水水化学及氢氧同位素地球化学特征[J]. 盐湖研究, 2021, 29(4):43.
- [42] Orłowski N, Breuer L, Angeli N, Boeckx P, Brumbt C, Cook C S., Dubbert M, Dyckmans J, Gallagher B, Gralher B, Herbstritt B, Herve-Fernandez P, Hissler C, Koeniger P, Legout A, Macdonald C J, Oyarzun C, Redelstein R, Seidler C, Siegwolf R, Stump C, Thomsen S, Weiler M, Werner C, McDonnell J J. Inter-laboratory comparison of cryogenic water extraction systems for stable isotope analysis of soil water[J]. HYDROL EARTH SYST SC, 2018, 22(7):3619.
- [43] West A G, Goldsmith G R, Brooks P D, Dawson T E. Discrepancies between isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2010, 24(14): 1948.
- [44] Zhao L J, Xiao H L, Zhou J, Wang L X, Cheng G D, Zhou M X, Yin L, McCabe M F. Detailed assessment of isotope ratio infrared spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry for the stable isotope analysis of plant and soil waters[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2011, 25(20):3071.
- [45] Orłowski N, Breuer L, McDonnell J J. Critical issues with cryogenic extraction of soil water for stable isotope analysis[J]. Ecohydrology, 2016, 9(1):1.
- [46] Cui J P, Tian L D, Yu W H. Organic contamination in online laser-based plant stem and leaf water isotope measurements for pre-extracted samples[J]. ISOT ENVIRON HEALT S, 2021, 57(3):262.
- [47] Munksgaard N C, Cheesman A W, Wurster C M, Cernusak L A, Bird M I. Microwave extraction–isotope ratio infrared spectroscopy (ME-IRIS): a novel technique for rapid extraction and in-line analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values of water in plants, soils and insects[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2014, 28(20):2151.
- [48] Song X, Barbour M M. Leaf water oxygen isotope measurement by direct equilibration[J]. NEW PHYTOL, 2016, 211(3):1120.
- [49] Nehemy M F., Millar C, Janzen K, Gaj M, Pratt D L., Laroque C P., McDonnell J J. O-17-excess as a detector for co-extracted organics in vapor analyses of plant isotope signatures[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2019, 33(16):1301.
- [50] Volkmann T H M, Weiler M. Continual in situ monitoring of pore water stable isotopes in the subsurface[J]. HYDROL EARTH SYST SC, 2014, 18(5):1819.
- [51] Volkmann T H M, Kuehnhammer K, Herbstritt B, Gessler A, Weiler M. A method for in situ monitoring of the isotope composition of tree xylem water using laser spectroscopy[J]. PLANT CELL ENVIRON, 2016, 39(9):2055.
- [52] Oerter E J, Bowen G. In situ monitoring of H and O stable isotopes in soil water reveals ecohydrologic dynamics in

managed soil systems[J].Ecohydrology, 2017, 10(4):1841.

- [53] Dias, V L, Hoang, H Q, Martinez-Carreras N, Barnich F, Wirtz T, McDonnell J J, Pfister L. The use of Nafion membranes to measure H-2/H-1 and O-18/O-16 isotopic ratios in water[J]. J MEMBRANE SCI,2019,572,128.
- [54] Beyer M, Kuehnhammer K, Dubbert M. In situ measurements of soil and plant water isotopes: a review of approaches, practical considerations and a vision for the future[J]. HYDROL EARTH SYST SC, 2020, 24(9): 4413.
- [55] Millar C, Janzen K, Nehemy M F, Koehler G, Herve-Fernandez P, McDonnell J J. Organic contamination detection for isotopic analysis of water by laser spectroscopy[J]. RAPID COMMUN MASS SP,2021,35(15).
- [56] Brand W A, Geilmann H, Crosson E R, Rella C W. Cavity ring - down spectroscopy versus high - temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on δ 2H and δ 18O of pure water samples and alcohol/water mixtures[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2009, 23(12): 1879.
- [57] 张琳,韩梅,贾艳琨,刘君.同位素比值质谱与激光吸收光谱分析水中氢氧同位素方法的比较[J].质谱学报, 2015, 36(6):559.
- [58] Schmidt M, Maseyk K, Lett C, Biron P, Richard P, Bariac T, Seibt U. Reducing and correcting for contamination of ecosystem water stable isotopes measured by isotope ratio infrared spectroscopy[J]. RAPID COMMUN MASS SP,2012,26(2):141.
- [59] Martin-Gomez P, Barbeta A, Voltas J, Penuelas J, Dennis K, Palacio S, Dawson T E, Pedro F J. Isotope-ratio infrared spectroscopy: a reliable tool for the investigation of plant-water sources[J].The New Phytologist,2015,207(3):914.
- [60] Chang E, Wolf A, Gerlein-Safdi C, Caylor K K. Improved removal of volatile organic compounds for laser-based spectroscopy of water isotopes[J]. RAPID COMMUN MASS SP,2016,30(6):784.
- [61] Schultz N M, Griffis T J, Lee X, Baker J M. Identification and correction of spectral contamination in $\sim$ 2H/ $\sim$ 1H and $\sim$ (18)O/ $\sim$ (16)O measured in leaf, stem, and soil water[J]. RAPID COMMUN MASS SP,2011,25(21):3360.
- [62] West A G, Goldsmith G R, Matimati I, Dawson T E. Spectral analysis software improves confidence in plant and soil water stable isotope analyses performed by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS)[J]. RAPID COMMUN MASS SP, 2011,25(16):2268.
- [63] Leen J B, Berman E S F, Liebson L, Gupta M. Spectral contaminant identifier for off-axis integrated cavity output spectroscopy measurements of liquid water isotopes[J]. REV SCI INSTRUM,2012,83(4).

Research Progress of Hydrogen-Oxygen Stable Isotope Analytical

Technology and Its Influencing Factors

GUI Jianye^{1*}, ZOU Wei, WANG Zhen^{1,2}

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences(CAGS),
Fujian Provincial Key Laboratory of Water Cycling and Eco-Geological Processes, Key Laboratory of
Groundwater Science and Engineering of Nature Resources, Zhengding, 050803, China;
2. School of Environment, China University of Geosciences. Wuhan, 430074, China)

Abstract The analysis of stable isotopes of hydrogen and oxygen in water is increasingly widely used in ecology, hydrology, geology, environmental protection and other fields, and the analytical methods of hydrogen and oxygen isotopes in different sample matrix are quite different. Compared with the traditional isotope ratio mass spectrometry, the newly developed isotope ratio infrared spectroscopy has gradually become the preferred method for hydrogen and oxygen isotope analysis due to its advantages of fast speed, low cost and simple pretreatment steps. However, infrared spectroscopy is limited in the analysis of complex samples because of matrix interference. Recent literature reports show that isotopic ratio infrared

spectroscopy can achieve the same isotopic analysis accuracy as mass spectrometry in the analysis of pure water or simple substrate samples. However, volatile organic matter will cause a large deviation in the precision and accuracy in the analysis of complex samples such as oilfield wastewater, landfill leachate, petroleum site samples, plant and soil extract. In addition, the accumulation of salt and volatile organic matter in the spectral system will also bring negative effects on the maintenance cost and service life of the instrument, and even cause irreversible damage to the optical cavity of the instruments. In this paper, the analytical methods of hydro-oxygen stable isotopes were summarized, the advantages and disadvantages were elaborated, and the influencing factors of hydroxide isotope analysis and testing were summarized, focusing on the difficulties and countermeasures of isotopic analysis of high mineralization and high organic matter samples, and the frontier of the development of hydrogen and oxygen isotope analysis was proposed. The systematic summary of this paper can not only provides the selection for the isotope analysis in different samples, but also provide a reference for the error evaluation of isotope application.

Keywords Hydrogen and Oxygen Isotope; Isotope ratio infrared spectroscopy; Isotope ratio mass spectrometry; Matrix effects

Supported by National Natural Science Foundation of China (42277460) , The central government projects funded by Hebei governments(226Z1705G) and the Middle Route of the South-to-North Water Diversion Project (B202101).