蓝高勇, 吴夏, 杨会,等. 激光同位素光谱法测量水中氢氧同位素组成的实验室间比对研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 460-467.

LAN Gao-yong, WU Xia, YANG Hui, et al. Inter-Laboratory Comparison of Analysis for Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Ratios in Water Samples by Laser Absorption Spectroscopy [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5):460-467.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201704060049]

激光同位素光谱法测量水中氢氧同位素组成的实验室间比对 研究

蓝高勇,吴夏,杨会,唐伟,应启和,王华*

(国土资源部广西岩溶动力学重点实验室,中国地质科学院岩溶地质研究所,广西桂林 541004)

摘要:激光同位素光谱分析方法是近些年使用较广泛的一种便捷、快速的测试稳定同位素组成的技术,能同时分析出水中 $\delta D_{\lambda}\delta^{18}O$ 同位素组成,因其操作简单,检测效率高,体积小,野外现场测试携带方便,迅速在环境、地质、生态和能源等领域得到广泛应用,但是该测试分析方法尚没有相应的国家标准,测试结果得不到有效的溯源,在使用过程中缺乏规范和统一。为此,本文通过在全国范围内12家实验室选取8个比对水样(δD 值在 – 189.1‰~ – 0.4‰内, $\delta^{18}O$ 值在 – 24.52‰~0.32‰内),利用激光同位素光谱法测试比对 D/H 和¹⁸O/¹⁶O值,探讨激光同位素光谱仪分析水中 $\delta D_{\lambda}\delta^{18}O$ 值的准确度和精密度。测试结果表明:各个协作实验室数据准确、稳定,方法的重复性和再现性良好;激光光谱法测定的 δD 精密度为 0.4‰(1 σ), $\delta^{18}O$ 精密度为 0.05‰(1 σ),与传统稳定同位素质谱的精度几乎一致,因此适用于常规水样中 $\delta D_{\lambda}\delta^{18}O$ 同位素组成标准方法的工作推广和应用提供了参考。

关键词:激光同位素光谱法;氢同位素;氧同位素;实验室比对;环境水样

中图分类号: 0657.38; 0613.2; 0613.3 文献标识码: A

氢氧同位素示踪技术可以识别和量化水分来 源、揭示水循环演化过程及形成机理,可在降水一地 表水一地下水相互作用、土壤一植物一大气水分循 环、古气候演变、岩溶形成机理、生物地球化学循环 过程等方面发挥重要的作用,是研究水循环与水系 统研究的重要手段之一。

目前,测定水中氢氧同位素的方法主要有传统 的离线双路进样气体稳定同位素比值质谱法(Dual inlet - IRMS)、连续流水平衡质谱法(Gasbench -IRMS)^[1]、热转换元素分析同位素比值质谱法 (TC/EA - IRMS)^[2]以及激光光谱法。传统的双路 进样测定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较好的特点,但记忆效 应较明显,耗时、费力、样品前处理复杂。Gasbench - IRMS 分析法中,采用 H₂ - H₂O平衡法、CO₂ -H₂O平衡法分别测定水中氢、氧同位素组成,实现了 自动在线连续流检测高效准确测定,具有操作快捷、 分析精密度高、准确度好的优点,但存在用样量大、 耗时、对温度稳定性要求高以及分析测试成本昂贵 的缺点。TC/EA - IRMS 是基于高温裂解原理的测 试技术,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、操作简便、测试用时少的优点,分 析精度优于 Gasbench - IRMS^[3],不需要参考气标定 和测定 H₄* 因子,其缺点就是存在严重的记忆效应,

收稿日期: 2017-04-06; 修回日期: 2017-07-11; 接受日期: 2017-07-20

基金项目:国土资源部公益性行业专项(21411075-03);国家自然科学基金资助项目(41501222);广西青年科学基金项目 (2014GXNSFBA118227);中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2016003)

作者简介: 蓝高勇,助理研究员,从事同位素分析测试研究。E-mail: langaoyong@karst.ac.cn。

通讯作者: 王华,高级工程师,从事同位素分析测试研究。E-mail: wanghual@163.com。

需要在样品之间插入与实际水样水同位素组成相近 的标准样品进行监测和校准。

水循环研究方面迫切需要现场在线、实时、连续 性监测的高时空分辨率水气同位素组成数据^[4-5]。 传统质谱法分析测定水同位素组成需要对样品进行 采集、封装、保存、运输、预处理和实验室测量,耗时 长,处理步骤多,使外部环境条件对同位素数据影响 大,往往得不到现场样品的同位素数据。激光同位 素光谱仪的出现有效地解决了该问题。激光同位素 光谱仪测定同位素的原理是基于高分辨率的激光吸 收光谱,使光速快速反复地多次穿过气体样品,产生 一种极大增益的有效光程,光与样品充分作用后,用 被检测化合物吸收光谱来测量其浓度,同时可以测 量样品中水分子的摩尔分子数,进而可以得到样品 中同位素的绝对浓度,分析精度和准确性与同位素 质谱仪相媲美^[6]。缺点是存在光谱污染,尤其对于 偏正或偏负的样品误差较大,因此需要光谱校正方 可满足一定的数据质量要求^[7-9]。

激光同位素光谱仪不需要其他辅助设备,去除 了水样分析前处理的化学转化过程,体积小,仪器价 格和检测成本低,测试结果稳定,精度高因而得到快 速普及。Maselli等^[10]早些年利用激光水同位素分 析仪进行了大量冰心样品中 *δ*D、*δ*¹⁸O 值的测量和古 环境重建的研究,得到了高精度的实验数据。Gaj 等^[11]用于半干旱地区水中 *δ*D、*δ*¹⁸O 同位素原位测 定,利用于植物中水分循环的示踪检测^[12-13]以及 对矿泉水、人尿液中氢氧同位素组成的测定^[14-15], 得到了国内外的广泛使用。全自动进样及坚固耐用 适用于野外现场检测和移动实验室的搭建。Sturm 等^[16]、Volkmann 等^[17]、Munksgaard 等^[18]将激光光 谱法应用于野外在线测定研究中都取得良好的实验 数据。

激光同位素光谱仪测定水中氢氧同位素的准确 度和精密度与其他测试技术对比^[19]很有优势,市场 竞争激烈,目前市面上有两种不同类型的仪器,而且 原理和操作稍有差异,各个实验室基于不同型号仪 器的检测规范进行分析测试工作,测量方法并不规 范,也没有相关的国家标准,分析实验数据溯源性 差。因此,报道多家实验室测量数据可为后续激光 同位素光谱法的对比工作和制定标准方法工作补充 数据,奠定基础,进一步推进该方法的研究和发展。 本文将选定的环境水样品,在我国 12 个实验室中利 用激光同位素光谱仪进行比对工作,通过对测试样 品准确度和精密度研究,评估该方法的适用性。

1 实验部分

1.1 实验比对样品

经过对行业代表性、实验室技术能力及设备条 件等进行综合考虑,在全国选择了12家实验室作为 协作单位,承担比对实验工作。

协作比对实验所选水样为海水 YHS、云南岩溶 区地下水 YYNS、西藏岩溶区地下水 YXZS 和人工配 置的 L3A、L4A 以及 3 个国家一级标准物质 GBW04401、GBW04402、GBW04403。8 个水样一起 当作待测样本,熔封于 2 mL 安瓿瓶中保存,水样在 分发前已进行了样本的均匀性和稳定性的验证,结 果表明样品的均匀性和稳定性良好。然后随机抽 取,每组水样提供 10 支,分发至各个比对协作实验 室。每个实验室从每组 10 支样品中随机抽取 5 支 测试,以国家一级标准物质 GBW04401、GBW04402 和 GBW04403 作为测试标准曲线,对每个待测比对 样品提供 5 组独立的检测结果。

所选的比对样品和国家标准物质的 δ D 值和 δ^{18} O值(表1)基本上涵盖了实验室所测水样的 δ D、 δ^{18} O值。 δ D 值范围在 – 189.1‰ ~ – 0.4‰之间, δ^{18} O值范围在 – 24.52‰ ~ 0.32‰之间,所选样品的 δ D、 δ^{18} O 值在对应范围内呈梯度变化。

表 1 测试样品的 δD 和 δ¹⁸0 参考值

Table 1 The reference hydrogen and oxygen isotope ratios of water sample

| 样品 编号 | 名称 | 水样类型 | δD _{V - SMOW} (‰) | $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (‰) | 备注 |
|----------|----------|------|-------------------------------|-----------------------------|--------|
| 水平1 | GBW04401 | 人工配置 | -0.4 ± 1.0 | 0.32 ± 0.19 | 国家一级标准 |
| 水平2 | YHS | 人工配置 | -12.0 ± 1.0 | -1.50 ± 0.20 | - |
| 水平3 | L4A | 人工配置 | -50.5 ± 0.5 | -7.69 ± 0.10 | - |
| 水平4 | GBW04402 | 地表水 | -64.8 ± 1.1 | -8.79 ± 0.14 | 国家一级标准 |
| 水平5 | YYNS | 地下水 | -72.6 ± 1.0 | -10.23 ± 0.10 | - |
| 水平6 | L3A | 人工配置 | -96.4 ± 0.5 | -13.10 ± 0.10 | - |
| 水平7 | YXZS | 天然水 | -134.7 ± 0.5 | -17.68 ± 0.10 | - |
| 水平8 | GBW04403 | 人工配置 | -189.1 ±1.1 | -24.52 ± 0.20 | 国家一级标准 |

1.2 检测方法

同位素比值是某一元素的重同位素丰度与轻同 位素丰度之比,由于自然界中元素轻同位素丰度往 往比重同位素高,同位素比值会很小,为了方便实际 工作的开展,样品的同位素比值都是用δ值来表示。 国际上δ值采用V – SMOW/SLAP尺度,即以 V – SMOW 的 $\delta D_{\lambda} \delta^{18} O$ 值的零值为参考标准, V – SMOW/SLAP两个样品的差值作为 $\delta D_{\lambda} \delta^{18} O$ 的 $\delta 尺度。\delta D_{\lambda} \delta^{18} O$ 值的分析计算公式如下:

— 461 —

$$\delta = (\frac{R_{\rm sam}}{R_{\rm sta}} - 1) \times 1000\%$$

式中:R_{sam}一样品氢或者氧同位素比值;R_{sta}一标准物质氢或者氧同位素比值。

激光光谱法测量 δD、δ¹⁸O 值时,样品在负压条 件下,水分子具有特有的近红外吸收光谱,每种微小 的气相分子都能在其特征吸收波长处形成特征光谱 线。利用激光光谱多次经过样品、增益光程的原理, 通过软件选择多个点进行复合式吸收光谱测量,并 组成与吸收峰线最吻合的峰面,以此确认最佳的吸 收峰值和吸收面积,计算出气体同位素 δD、δ¹⁸O 值。

本文比对工作中选用三个国家一级标准物质 GBW04401、GBW04402、GBW04403 制作测量曲线, 以激光光谱法作为协作实验检测方法。将封装好的 样品随机抽取送往 12 家比对实验室(实验室编号: A~L),不依次对应。水样中测试的δD、δ¹⁸O 值都 要校准到国际标准 V – SMOW 的值。

2 结果与讨论

2.1 δD 和 δ¹⁸O 值测试结果的精密度

激光同位素光谱法协作实验 $\delta D \ \delta^{18} O$ 测试水平的精密度参数统计(具体计算方法详见标准 GB/T 6379—2009)见表2。对 δD 值的测试精度在 0.40% 以内, $\delta^{18} O$ 值在 0.05% 以内,优于 Gupta 等^[6]报道 的激光同位素光谱法在实验室内测量精度 0.50% (δD)、0.10% ($\delta^{18} O$)。8 个比对样品的 δD 测定值 与参考值线性回归方程是 y = 0.99922x - 0.22278, 线性相关系数 $R^2 = 0.99998$, $\delta^{18} O$ 测定值与参考值 之间的线性关系是 y = 0.99973x - 0.0103,线性相 关系数 $R^2 = 0.99997$,8 个比对样品在线性范围内达 到极显著相关性,说明在 12 个实验室的比对数据具 有很好的准确性。有多个实验室和多组样品参与协 作比对实验时,实验室偏倚量有效地评价每个实验 室对每个样品测试偏移情况,在95%置信水平下, 实验室偏倚范围就是每个实验室对特定样品测试值 与该样品参考值值相比较偏移程度和偏倚的方向。 其中偏倚区间[δ – ASR, δ + ASR]包含0,则实验室 偏倚不显著,否则偏倚显著。样品YHS(δ D、 δ ¹⁸O), L4A(δ D),YYN(δ ¹⁸O),YXZS(δ D、 δ ¹⁸O)实验室测量 结果相对于参考值偏正,原因需要进一步探究。基 于氢氧同位素分馏程度的不同,实验室内检测数据 允许一定的偏倚控制量, δ D 允许偏差在±2.0%之 内, δ ¹⁸O 值的允许偏差在±0.20% 内(见 DZ/T 0184—1997《同位素地质样品分析方法》)。以 上偏倚量都在实验室允许偏差范围之内,整体测 量数据质量良好,满足应用的需求。

2.2 δD 和 δ¹⁸O 值测试结果的准确度

Wassenaar 等^[20]使用激光同位素光谱仪对水样 测试长期的准确度和精密度做了探究,该方法对水 样在线监测中的精密度与准确度得到验证,满足水 中氢氧同位素组成测定的要求。12 家实验室激光 同位素光谱测定比对水样中δD、δ¹⁸0同位素组成数 据见表 3, 各个实验室对各个比对样品的 $\delta D_{\lambda} \delta^{18} O$ 值的测定结果和参考值相吻合,实验测量比对样品 测量值与参考值的准确度见图1,所有比对数据δD 值的准确度在 -0.61‰ ~1.51‰,δ¹⁸0 值的准确度 在-0.15%~~0.20%。范围内。将测量值都以真实值 为基准,8个样品准确度在"0"附近波动,图1中激 光光谱法在12个协作实验室的测量偏差显示,k实 验室的 L4A(δ D) 值的最大偏差 1.51‰, k 实验室的 YHS(δ¹⁸O)值的最大偏差为0.20‰。通过8个样品 在不同实验室的5次测试结果可看出,在上述所有 实验室,激光同位素光谱法测试 δD 的标准偏差值 为1.37‰,δ¹⁸O的标准偏差值为0.19‰。

表 2 激光同位素光谱法协作实验测量的 δD 和 δ¹⁸0 精密度统计

| Table 2 ′ | The precision | statistics of δ | D and δ^{18} | O obtained | from | inter-laboratory | by | Laser | Absorption | Spectrosco | ру |
|-----------|---------------|------------------------|---------------------|------------|------|------------------|----|-------|------------|------------|----|
|-----------|---------------|------------------------|---------------------|------------|------|------------------|----|-------|------------|------------|----|

| 统计参数 | GBW04401 | YHS | L4A | GBW04402 | YYN | L3A | YXZS | GBW04403 |
|--|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| $\delta D_{s} \delta^{18} O$ 实验室数(p) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| δD 参考值(‰) | -0.4 | -11.9 | - 50.5 | -64.8 | -72.6 | -96.4 | -134.7 | - 189. 1 |
| δD 总平均值 $\pm 1\sigma(\%)$ | -0.4 ± 0.17 | -11.2 ± 0.26 | -50.4 ± 0.40 | -64.9 ± 0.32 | -72.6 ± 0.32 | -96.2 ± 0.40 | -134.3 ± 0.26 | -189.1±0.10 |
| δD 实验室偏倚 δ | 0.030 | 0.746 | 0.638 | -0.016 | -0.066 | 0.230 | 0.373 | 0.033 |
| δD 偏倚区间[$\delta - AS_R, \delta + AS_R$] | -0.07~0.13 | 0.59~0.90 | $0.40 \sim 0.87$ | $-0.20 \sim 0.17$ | $-0.25 \sim 0.12$ | $-0.01 \sim 0.47$ | $0.22 \sim 0.53$ | -0.03~0.09 |
| $\delta^{18}0$ 参考值(‰) | 0.32 | -1.50 | -7.69 | -8.79 | - 10.20 | - 13.10 | - 17.66 | -24.52 |
| δ^{18} 0 总平均值 $\pm 1\sigma(\%)$ | 0.33 ± 0.02 | -1.47 ± 0.03 | -7.74 ± 0.03 | -8.78 ± 0.05 | -10.13 ± 0.03 | -13.15 ± 0.05 | -17.62 ± 0.04 | -24.52 ± 0.01 |
| δ^{18} 0 方法偏倚 δ | 0.007 | 0.132 | -0.051 | 0.010 | 0.069 | -0.051 | 0.038 | 0.001 |
| δ^{18} 0 偏倚区间[$\delta - AS_R, \delta + AS_R$] | $-0.01 \sim 0.02$ | 0.11~0.15 | $-0.07 \sim -0.03$ | $-0.02 \sim 0.04$ | $0.05 \sim 0.09$ | $-0.08 \sim -0.02$ | $0.01 \sim 0.06$ | -0.01~0.01 |
| | | | | | | | | |

注:表中重复性限r、再现性限R和测量方法偏倚 AS_R 基于95%的置信区间,n = 60。

表 3 不同实验室 δD 和 δ¹⁸ O 的测试结果

Table 3 The measurement results of δD and $\delta^{18} O$ obtained from different laboratories

| 样品 | | A | B C D E F | | G | | Н | | Ι | | J | | K | | L | | | | | | | | | |
|--------------|----------|----------------|-----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| 编号 | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ | δD | $\delta^{18}0$ |
| | -0.2 | 0.32 | -0.4 | 0.31 | -0.3 | 0.32 | -0.2 | 0.33 | -0.3 | 0.31 | -0.3 | 0.31 | -0.4 | 0.32 | -0.4 | 0.32 | -0.4 | 0.28 | -0.7 | 0.28 | -0.8 | 0.29 | -0.4 | 0.32 |
| GBW 04401 | -0.2 | 0.34 | -0.4 | 0.33 | -0.2 | 0.32 | -0.3 | 0.33 | -0.2 | 0.34 | -0.2 | 0.31 | -0.4 | 0.34 | -0.4 | 0.37 | -0.4 | 0.29 | -0.7 | 0.30 | -0.8 | 0.29 | -0.4 | 0.32 |
| | -0.1 | 0.36 | -0.3 | 0.35 | -0.2 | 0.33 | -0.3 | 0.34 | -0.3 | 0.33 | -0.2 | 0.32 | -0.3 | 0.34 | -0.4 | 0.38 | -0.3 | 0.30 | -0.7 | 0.30 | -0.8 | 0.30 | -0.4 | 0.32 |
| | -0.2 | 0.37 | -0.3 | 0.36 | -0.2 | 0.33 | -0.3 | 0.35 | -0.2 | 0.33 | -0.2 | 0.32 | -0.3 | 0.34 | -0.4 | 0.36 | -0.4 | 0.30 | -0.7 | 0.31 | -0.7 | 0.30 | -0.4 | 0.32 |
| | -0.3 | 0.39 | -0.3 | 0.37 | -0.3 | 0.34 | -0.2 | 0.35 | -0.2 | 0.32 | -0.2 | 0.34 | -0.3 | 0.36 | -0.4 | 0.33 | -0.4 | 0.32 | -0.6 | 0.31 | -0.7 | 0.30 | -0.4 | 0.32 |
| | -11.0 | -1.49 | -11.1 | -1.47 | -11.5 | -1.48 | -11.5 | -1.55 | -11.3 | -1.47 | -11.1 | -1.51 | -11.6 | -1.50 | -11.5 | -1.52 | -11.5 | -1.44 | -11.3 | -1.51 | - 10. 8 | -1.42 | -11.2 | -1.44 |
| | -11.0 | -1.49 | -11.1 | -1.48 | -11.3 | -1.47 | -11.4 | -1.54 | -11.3 | -1.46 | -11.0 | -1.49 | -11.6 | -1.49 | -11.4 | -1.50 | -11.8 | -1.44 | -11.2 | -1.51 | - 10. 7 | -1.42 | -11.0 | -1.46 |
| YHS | - 10.9 | -1.48 | -11.0 | -1.51 | -11.4 | -1.46 | -11.3 | -1.50 | -11.3 | -1.48 | -11.0 | -1.47 | -11.3 | -1.47 | -11.4 | -1.50 | -11.6 | -1.44 | -11.1 | -1.50 | - 10.6 | -1.41 | -11.0 | -1.44 |
| | - 10.9 | -1.47 | - 10.9 | -1.47 | -11.2 | -1.46 | -11.2 | -1.49 | -11.4 | -1.46 | -11.0 | -1.47 | -11.2 | -1.45 | -11.3 | -1.49 | -11.4 | -1.42 | -11.1 | -1.48 | - 10.6 | -1.41 | - 10.9 | -1.44 |
| | - 10. 7 | -1.46 | - 10.9 | -1.46 | -11.2 | -1.44 | -11.2 | -1.49 | -11.4 | -1.44 | - 10.9 | -1.43 | -11.2 | -1.43 | -11.1 | -1.48 | -11.3 | -1.40 | -11.0 | -1.48 | - 10.6 | -1.40 | -11.1 | -1.47 |
| | -50.7 | -7.72 | -50.6 | -7.76 | -50.7 | -7.78 | - 50.6 | -7.80 | - 50.8 | -7.77 | - 50. 5 | -7.77 | - 50.6 | -7.79 | - 50.6 | -7.77 | - 50. 8 | -7.75 | - 49.8 | -7.72 | -49.7 | -7.71 | - 50.4 | -7.75 |
| | - 50.9 | -7.80 | - 50. 5 | -7.74 | -50.7 | -7.78 | - 50.4 | -7.78 | - 50.8 | -7.75 | - 50. 5 | -7.76 | - 50.4 | -7.76 | - 50.4 | -7.76 | - 50.6 | -7.70 | - 49. 7 | -7.71 | -49.7 | -7.69 | - 50. 1 | -7.75 |
| L4A | -50.7 | -7.72 | - 50. 5 | -7.76 | -50.6 | -7.77 | - 50.4 | -7.72 | - 50.8 | -7.78 | - 50. 5 | -7.74 | - 50.3 | -7.76 | - 50.3 | -7.76 | - 50. 7 | -7.68 | - 49.6 | -7.71 | -49.6 | -7.69 | - 50.0 | -7.73 |
| | -50.6 | -7.70 | -50.4 | -7.74 | -50.7 | -7.75 | - 50.8 | -7.72 | - 50.8 | -7.78 | - 50. 5 | -7.73 | - 50.2 | -7.75 | - 50.3 | -7.75 | - 50. 5 | -7.76 | - 49.6 | -7.68 | -49.5 | -7.68 | - 50.0 | -7.70 |
| | - 50. 5 | -7.78 | -50.3 | -7.79 | - 50.8 | -7.75 | - 50.7 | -7.70 | - 50.7 | -7.75 | - 50.3 | -7.73 | - 50. 1 | -7.74 | - 50.6 | -7.74 | - 50. 5 | -7.74 | - 49. 5 | -7.68 | -49.5 | -7.68 | - 50.0 | -7.73 |
| GBW 04402 | -65.1 | - 8.79 | -64.9 | -8.80 | -65.0 | -8.82 | -65.1 | -8.84 | -65.2 | -8.77 | -65.1 | -8.84 | -65.0 | -8.88 | -65.1 | -8.77 | -64.9 | - 8.70 | -64.5 | - 8.77 | -64.3 | - 8.76 | -64.5 | -8.77 |
| | -65.1 | - 8.87 | -64.9 | -8.77 | -65.0 | -8.82 | -65.0 | -8.83 | -65.0 | -8.81 | -65.1 | -8.81 | -64.9 | -8.88 | -65.1 | -8.75 | -64.8 | - 8.69 | -64.4 | - 8.77 | -64.3 | -8.75 | -64.3 | -8.77 |
| | -65.2 | -8.81 | -64.8 | -8.77 | -65.1 | -8.81 | -65.0 | -8.83 | -65.3 | -8.82 | -65.1 | -8.80 | -64.9 | -8.84 | -65.1 | -8.74 | -64.8 | - 8.69 | -64.4 | -8.76 | -64.3 | - 8.74 | -64.3 | -8.77 |
| | -65.2 | -8.81 | -64.8 | -8.75 | -65.0 | -8.79 | -65.0 | -8.82 | -65.0 | -8.79 | -65.0 | -8.80 | -64.9 | -8.83 | -64.9 | -8.73 | -64.8 | -8.67 | -64.4 | -8.75 | -64.2 | - 8.74 | -64.2 | - 8.76 |
| | -65.0 | - 8.79 | -64.7 | -8.74 | -65.0 | -8.78 | -65.0 | -8.81 | -65.2 | -8.82 | -65.0 | -8.77 | -64.7 | -8.81 | -64.9 | -8.73 | -64.7 | - 8.66 | -64.4 | -8.73 | -64.2 | - 8.74 | -64.3 | -8.77 |
| | -72.8 | - 10. 18 | -72.7 | - 10.17 | -73.1 | - 10. 15 | -73.1 | - 10. 11 | -72.8 | - 10. 13 | - 72.8 | - 10. 16 | - 72.8 | - 10. 21 | -72.7 | - 10. 16 | - 72. 3 | - 10. 10 | -72.3 | - 10. 13 | - 72. 1 | - 10.09 | - 72.6 | - 10. 13 |
| | -72.9 | - 10. 19 | -72.7 | - 10.15 | -72.9 | - 10. 14 | -73.1 | - 10. 18 | -73.0 | - 10. 15 | - 72. 8 | - 10. 14 | -72.6 | - 10.20 | - 72.6 | - 10. 16 | - 72. 5 | - 10. 10 | - 72. 2 | - 10. 13 | -72.0 | - 10.09 | -72.3 | - 10. 11 |
| YYN | -72.9 | - 10. 14 | -72.6 | - 10. 14 | -72.9 | - 10. 14 | - 72.9 | - 10. 14 | -72.7 | - 10. 14 | - 72.8 | - 10. 13 | - 72.6 | - 10. 19 | - 72. 3 | - 10. 12 | - 72. 7 | - 10. 10 | - 72. 1 | - 10. 12 | - 72.0 | - 10.08 | - 72. 2 | - 10. 11 |
| | -72.8 | - 10. 13 | -72.4 | - 10.11 | -72.8 | - 10. 13 | -72.9 | - 10. 13 | -72.9 | - 10. 14 | - 72.8 | - 10. 12 | - 72.4 | - 10. 18 | - 72. 5 | - 10. 12 | - 72.6 | - 10.09 | - 72. 1 | - 10. 12 | - 72.0 | - 10.07 | - 72.3 | - 10. 10 |
| | -72.7 | - 10. 13 | -72.4 | - 10. 10 | -72.9 | - 10. 13 | -72.9 | - 10. 12 | -72.5 | - 10. 13 | - 72. 8 | - 10. 11 | - 72.4 | - 10. 18 | -72.4 | - 10. 12 | - 72. 8 | - 10.07 | - 72. 1 | - 10. 11 | -72.0 | - 10.06 | -72.2 | - 10. 12 |
| | -96.4 | - 13.25 | -96.3 | - 13.20 | -96.4 | - 13. 18 | -96.3 | - 13.21 | -96.4 | - 13. 17 | -95.9 | - 13. 15 | -96.4 | - 13. 13 | -96.8 | -13.08 | -96.1 | -13.07 | -95.5 | - 13. 12 | -95.9 | - 13. 17 | -96.1 | - 13.21 |
| | -96.3 | - 13.23 | -96.3 | - 13. 18 | -96.4 | - 13. 17 | -96.1 | - 13.20 | -96.8 | - 13. 18 | -95.9 | - 13. 15 | -96.4 | - 13.12 | -96.7 | - 13. 18 | -96.3 | - 13. 12 | -95.4 | - 13. 12 | -95.8 | - 13. 16 | -95.9 | - 13.22 |
| L3A | -96.4 | - 13. 19 | -96.3 | - 13. 18 | -96.5 | - 13. 15 | -96.5 | - 13. 18 | -96.8 | - 13. 13 | -95.8 | - 13. 12 | -96.3 | -13.11 | -96.5 | -13.12 | -96.2 | -13.21 | -95.3 | - 13. 10 | -95.8 | - 13. 13 | -95.8 | - 13. 21 |
| | -96.4 | - 13. 17 | -96.2 | - 13. 16 | -96.7 | - 13. 13 | -96.4 | - 13. 17 | -96.7 | - 13. 15 | -95.8 | - 13. 12 | -96.2 | -13.08 | -96.5 | -13.11 | -96.2 | -13.11 | -95.3 | - 13. 19 | -95.7 | - 13. 13 | -95.7 | - 13. 21 |
| | -96.3 | - 13. 14 | -96.2 | - 13. 15 | -96.6 | - 13. 11 | -96.4 | - 13. 16 | -96.5 | - 13. 11 | -95.8 | - 13. 11 | -96.2 | -13.06 | -96.4 | - 13.10 | -96.7 | -13.20 | -95.3 | - 13. 15 | -95.3 | -13.02 | -95.9 | - 13. 21 |
| | - 134. 5 | - 17.70 | - 134.6 | - 17.72 | - 134. 5 | - 17.62 | - 134. 7 | - 17.66 | -134.4 | - 17.63 | - 134.6 | - 17.63 | - 134. 5 | -17.71 | - 134.0 | -17.69 | - 134. 3 | -17.59 | - 134. 5 | -17.65 | - 134. 4 | - 17.62 | -134.2 | - 17. 59 |
| | - 134.6 | - 17.65 | - 134. 5 | - 17.70 | - 134. 5 | - 17.60 | - 134.6 | - 17.65 | - 134. 7 | - 17.68 | - 134.6 | - 17.62 | - 134. 4 | -17.68 | - 133. 8 | -17.65 | - 134. 3 | -17.57 | - 134. 3 | -17.64 | - 134. 4 | - 17.60 | -134.0 | - 17. 59 |
| YXZS | - 134. 5 | - 17.65 | - 134. 5 | - 17.66 | - 134. 7 | - 17.60 | - 134. 5 | - 17.63 | -134.2 | - 17.65 | - 134.6 | - 17.61 | - 134. 3 | -17.68 | - 133. 8 | -17.65 | - 134. 4 | -17.57 | - 134. 3 | - 17.64 | - 134. 4 | - 17.60 | - 133.9 | - 17.58 |
| | - 134.4 | - 17.62 | - 134. 4 | - 17.60 | - 134.6 | - 17.58 | - 134. 5 | - 17.59 | -134.6 | - 17.65 | - 134. 3 | - 17.61 | - 134. 2 | -17.65 | - 133. 8 | -17.62 | -134.0 | -17.56 | - 134. 3 | -17.63 | - 134. 4 | - 17.60 | - 133.9 | - 17. 57 |
| | - 134.4 | - 17.61 | - 134.4 | - 17.60 | - 134.6 | - 17.55 | - 134. 1 | - 17.56 | - 134. 5 | - 17.64 | - 134. 3 | - 17.56 | - 134. 1 | -17.58 | - 133. 7 | - 17.58 | - 133.9 | -17.56 | - 134. 3 | -17.63 | - 134. 3 | - 17.59 | -133.9 | - 17. 59 |
| | - 189.0 | - 24. 52 | - 189. 1 | -24.52 | - 189. 1 | -24.52 | - 189.0 | - 24. 51 | - 188.9 | -24.52 | - 189.0 | - 24. 53 | - 189. 1 | -24.52 | - 189. 1 | -24.50 | - 189. 1 | -24.55 | - 189. 3 | -24.54 | - 189. 3 | -24.55 | - 189. 1 | - 24. 52 |
| GRW | - 189. 0 | - 24. 53 | - 189. 1 | -24.52 | - 189.0 | -24.52 | - 189.0 | - 24. 51 | - 189.0 | -24.52 | - 189.0 | -24.52 | - 189. 1 | -24.52 | - 189.0 | -24.53 | - 189. 1 | -24.54 | - 189. 3 | -24.53 | - 189. 3 | -24.54 | - 189.0 | - 24. 52 |
| 04403 | - 189.0 | -24.51 | - 189. 1 | -24.52 | - 189.0 | -24.52 | - 189.0 | -24.51 | - 189.0 | -24.51 | - 189.0 | -24.51 | - 189. 1 | -24.51 | - 188. 9 | -24.52 | - 189. 1 | -24.54 | - 189. 2 | -24.53 | - 189. 3 | -24.54 | - 189.0 | - 24. 52 |
| | - 189. 0 | -24.50 | - 189. 1 | -24.50 | - 189.0 | -24.52 | - 189.0 | - 24. 51 | - 189.0 | -24.52 | - 189.0 | -24.51 | - 189.0 | -24.50 | - 188. 9 | -24.51 | - 189. 1 | -24.54 | - 189. 2 | -24.53 | - 189. 3 | -24.53 | - 189.0 | - 24. 51 |
| | - 189.0 | -24.50 | - 189. 1 | -24.50 | - 189.0 | -24.51 | - 189.0 | -24.50 | - 189.0 | -24.52 | - 189.0 | -24.51 | - 189.0 | -24.50 | - 188. 9 | -24.50 | - 189. 2 | -24.53 | - 189. 2 | -24.53 | - 189. 2 | -24.53 | - 189.0 | - 24. 51 |

注:测试结果单位均为‰,所报数据均为相对于国际标准 V-SMOW 的比值。





图 1 A~L 实验室 δD 和 $\delta^{18}O$ 值测试准确度 Fig. 1 Accuracy results of δD and $\delta^{18}O$ obtained from A – L laboratories

王华等^[21]利用 GasBench II - IRMS 稳定同位素 质谱法开展的比对实验结果为 δD 的准确度在 -1.87% ~2.00%,δ¹⁸ O 的准确度在 -0.19% ~ 0.18%;δD 的标准偏差在1.05%,δ¹⁸ O 的标准偏差 在0.15%。本方法的准确度和标准偏差与之相比 基本一致。激光同位素光谱法的测试水平达到令人 满意的结果,在其他方面比 GasBench II - IRMS 稳 定同位素质谱法更有优势。

2.3 比对实验数据一致性检验

比对数据的一致性体现在方法的重复性和各个 实验室的再现性,激光同位素光谱法已有相关研究, 如 Penna 等^[22]从激光同位素光谱仪内部结构和工 作原理出发,探究了检测的重复性和再现性,认为三 次以上的数理统计测试可以提高准确度,消除随机 偏差。激光同位素光谱法的重复性得到验证。

协同的实验室之间再现性试验获得的实验数据 精密度应遵循一定的数值数理统计。在多个水平测 试下的实验数据,除需要对这些数据的精密度、准确 度、重复性和再现性进行估计,还需要对这些实验数 据进行考察,排除由于个别实验室数据可能与其他 实验室数据明显不一致。检验多个实验室的测试结 果一致性,是保证测试方法准确性和测试水平的适 用性。本实验选用曼德尔的 $h \setminus k$ 统计量两种度量 (具体计算方法详见标准 GB/T 637—2009,1% 和 5%的h临界值分别为±2.25、±1.83,1%和5%的 k临界值分别为1.75、1.51),用来描述测量方法的 变异外,也可以用于方法再现性评定之中。利用曼 德尔 $h \setminus k$ 统计量,将h = k值作如图(图2)。h值越 小,表示数据越接近于所有实验室数据的平均值,测 试结果显示 12 家实验室之间 δD、δ¹⁸0 同位素测试 水平比较稳定;k 值表示实验室内样品的重复性数 据的评定。图 2 中的 k 值显示,对于样品中的各个 水平测试数据结果在整体平均值上分布都在显著性 水平 1% 曼德尔临界值之内。δD、δ¹⁸0 实验室内重 复性都能控制在显著性水平 1% 曼德尔临界值之 内。因此,激光同位素光谱法在不同实验室重复性 和再现性良好。

3 结论

激光同位素光谱法作为测定稳定同位素的扩充 方法,适用于复杂的野外环境条件和一些极端环境 下的原位连续或者非连续测量分析监测工作,提供 现场实时的、丰富的氢氧同位素信息,广泛应用于环 境、地质、生态和能源等领域。本文通过对多家实验 室开展比对工作,用激光同位素光谱法测定不同类 型比对实验水样的氢氧稳定同位素组成,该方法的 精密度和准确度良好,测试线性范围广,比对实验室 采用的比对方法的重复性和再现性可靠,比对方法 稳定。

作为一种便捷、快速的测试技术,也有其不足之 处。激光的性质导致了对不同的同位素检测范围和 本身的稳定性有直接影响,光污染也会使得测量结 果存在误差,研究者也一直在努力改进^[23]。随着激 光光谱法不断的成熟完善和深入推广,迫切需要标 准化工作的开展,本研究可为后续激光光谱法测定 水中氢氧同位素组成的方法对比和标准方法制定工 作补充资料,奠定基础。



图 2 A ~ L 实验室比对 δD 和 $\delta^{18}O$ 曼德尔 h – k 统计图

Fig. 2 The Mandel h - k value statistical figures of δD and $\delta^{18}O$ in inter-laboratory

致谢: 感谢河海大学水文水资源国家重点实验室苏 治国提供部分比对样本;感谢以下实验室对本次实 验比对的大力协作和帮助:北京理加联合科技有限 公司;防灾科技学院地震科学系;西安理工大学水利 水电学院;西北农林科技大学中国旱区节水农业研 究院;长安大学环境科学与工程学院;中国科学院地 理科学与资源研究所;北京师范大学资源学院;原生 态有限公司;中国科学院青藏高原环境变化与地表 过程重点实验室;中国科学院地球环境研究所;中国 计量科学研究院。

4 参考文献

- [1] 杨会,王华,应启和,等.不同检测方法对氢氧同位素 分馏的影响[J]. 岩矿测试,2012,31(2):225-228.
 Yang H, Wang H, Ying Q H, et al. The impact of hydrogen and oxygen isotope mass fractionation for different detection methods [J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(2):225-228.
- [2] 刘运德,甘义群,余婷婷,等.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.

Liu Y D, Gan Y Q, Yu T T, et al. Online simultaneous determination of δD and $\delta^{18} O$ in micro-liter water samples

by thermal conversion/elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010,29(6):643-647.

- [3] 张琳,陈宗宇,刘福亮,等.水中氢氧同位素不同分析 方法的对比[J].岩矿测试,2011,30(2):160-163.
 Zhang L,Cheng Z Y,Liu F L, et al. Study on metheds for hydrogen and oxygen isotope analysis of water samples[J].
 Rock and Mineral Analysis,2011,30(2):160-163.
- [4] 石晓,刘汉彬,张佳,等. 激光光谱技术在稳定同位素 组成分析中的应用现状[J]. 世界核地质科学, 2016, 33(4):237-243.
 Shi X, Liu H B, Zhang J, et al. Laser spectrometry for stable isotope analysis and its application status [J]. World Nuclear Geoscience, 2016, 33(4):237-243.
- [5] 柳景峰,效存德,丁明虎,等.南极科考断面水汽同位 素观测与模拟及其反映的水循环信息[J].冰川冻土, 2014,36(6):1440-1449.
 Liu J F, Xiao C D, Ding M H, et al. Observing and modeling the atmospheric water vapor isotopes in south hemisphere and their implication of water cycle [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2014, 36(6): 1440-1449.
- [6] Gupta P, Noone D, Galewsky J, et al. 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 Communications in Mass Spectrometry,2009(23):2534 - 2542.

- [7] 刘文茹,彭新华,沈业杰,等.激光同位素分析仪测定 液态水的氢氧同位素及其光谱污染修正[J].生态学 杂志,2013,32(5):1181-1186.
 Liu W R, Peng X H, Shen Y J, et al. Measurements of hydrogen and oxygen isotopes in liquid water by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS) and their spectral contamination corrections [J]. Chinese Journal of Ecology,2013,32(5):1181-1186.
- $\begin{bmatrix} 8 \end{bmatrix}$ Natalie M, Schultz T J G X. Identification and correction of spectral contamination in ${}^{2}H/{}^{1}$ H and ${}^{18}O/{}^{16}$ O measured in leaf, stem, and soil water $\begin{bmatrix} J \end{bmatrix}$. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011 (25): 3360 – 3368.
- [9] 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]. Limnology and Oceanography,2012(10):1024-1036.
- [10] Maselli O J, Fritzsche D, Layman L, et al. Comparison of water isotope-ratio determinations using two cavity ringdown instruments and classical mass spectrometry in continuous ice-core analysis [J]. Isotopes in Environmental & Health Studies, 2013, 49(3):387 – 398.
- [11] Gaj M, Beyer M, Koeniger P, et al. *In-situ* unsaturated zone stable water isotope (²H and ¹⁸O) measurements in semi-arid environments using tunable off-axis integrated cavity output spectroscopy [J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2015(12):6115-6149.
- [12] 赵国琴,李小雁,吴华武,等.青海湖流域具鳞水柏枝 植物水分利用氢同位素示踪研究[J].植物生态学报, 2013,37(12):1091-1100.

Zhao G Q, Li X Y, Wu H W, et al. Study on plant water use in myricaria squamosa with stable hydrogen isotope tracer in Qinghai lake basin[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2013, 37(12):1091 – 1100.

- [13] Klaus J, McDonnell J J, Jackson C R, et al. Where does streamwater come from in low relief forested watersheds? A dual isotope approach [J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2014(11):2613 - 2638.
- [14] 靳静静,李俊超,司炳成.激光水稳定性同位素分析 仪测定矿泉水中的δ²H、δ¹⁸O和δ¹⁷O[J].分析仪器, 2016(6):33-36.

Jin J J,Li J C,Si B C, et al. Determination of δ^2 H, δ^{18} O and δ^{17} O in mineral water by laser water stable isotopes analyzer [J]. Analytical Instrumentation, 2016 (6): 33 – 36.

[15] Grady S P O, Enright L E, Barnette J E, et al. Accuracy

and precision of a laser-spectroscopy approach to the analysis of $\delta^2 H$ and $\delta^{18} O$ in human urine [J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2010, 46 (4): 476 – 483.

- [16] Sturm P, Knohl A. Water vapor $\delta^2 H$ and $\delta^{18} O$ measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010 (3): 67 – 77.
- [17] Volkmann T H M, Kühnhammer K, Herbstritt B, et al. A method for *in situ* monitoring of the isotope composition of tree xylem water using laser spectroscopy [J]. Plant Cell & Environment, 2016, 39(9):2055 – 2063.
- [18] Munksgaard N C, Cheesman A W, Wurster C M, et al. Microwave extraction-isotope ratio infrared spectroscopy (ME-IRIS): A novel technique for rapid extraction and in-line analysis of δ¹⁸ O and δ² H values of water in plants, soils and insects [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014(28):2151-2161.
- [19] 张琳,韩梅,贾艳琨,等. 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):559-564.
 Zhang L, Han M, Jia Y K, et al. Analysis of hydrogen and oxygen isotope in water sample using isotope ratio mass spectrometry and laser spectroscopy [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36 (6): 559-564.
 [20] Wassenaar L I, Coplen T B, Aggarwal P K. Approaches
- [20] Wassenaar L I, Coplen T B, Aggarwal P K. Approaches for achieving long-term accuracy and precision of δ^{18} O and δ^2 H for waters analyzed using laser absorption spectrometers [J]. Environmental Science & Technology, 2013(48):1123-1131.
- [21] 王华,吴夏,蓝高勇,等. GasBench II-IRMS 稳定同位素质谱法高精度测定环境水体中 δD、δ¹⁸ O 和 δ¹³ C_{DIC} 同位素比值:实验室间对比研究[J]. 地质学报,2015, 89(10):1804-1813.

Wang H, Wu X, Lan G Y, et al. High precision measurement of hydrogen, oxygen and dissolve inorganic carbon isotope in water samples by GasBench II -IRMS: An interlaboratory comparison study [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(10):1804 - 1813.

- [22] Penna D, Stenni B, Sanda M, et al. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for δ^2 H and δ^{18} O isotopic analysis [J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2010 (14): 1551 – 1566.
- [23] West A G, Goldsmith G R, Matimati I, et al. Spectral analysis software improves confidence in plant and soil water stable isotope analyses performed by isotope ratio infrared pectroscopy (IRIS) [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011(25):2268 - 2274.

— 466 —

Inter-Laboratory Comparison of Analysis for Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Ratios in Water Samples by Laser Absorption Spectroscopy

LAN Gao-yong, WU Xia, YANG Hui, TANG Wei, YING Qi-he, WANG Hua*

(Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Highlights

- It is high precision for $\delta D(0.4\%, 1\sigma)$ and $\delta^{18} O(0.05\%, 1\sigma)$ in water sample determined by Laser Absorption Spectroscopy.
- The repeatability and reproducibility for measurement of δD and $\delta^{18} O$ in water samples obtained from interlaboratory analysis are excellent.
- The inter-laboratory analysis data provide a reference for the development the standard method of Laser Absorption Spectroscopy for measurement of δD and $\delta^{18}O$ isotopes in environmental waters.



Abstract: Laser Absorption Spectroscopy technology is a convenient and rapid method for the simultaneous determination of hydrogen and oxygen isotope ratios in environmental water samples. This method has been widely used in the environment, geology, ecology, and energy fields due to its simplicity, high detection efficiency, and portability. However, no national standards are available for this method and thus the analytical results are not traceable effectively. Moreover, the use of this method lacks norms and unity. In order to evaluate the accuracy and precision of the Laser Absorption Spectroscopy method for the determination of δD , $\delta^{18}O$, D/H and ${}^{18}O/{}^{16}O$ values of eight water samples (δD value of within -189.1% - 0.4%, $\delta^{18}O$ value of within -24.52% - 0.32%), values were determined by 12 laboratories using optical cavity enhanced absorption spectroscopy. Data from each collaboration laboratory is accurate, stable, and reproducible. The precision value of δD is 0.4% (1σ) and $\delta^{18}O$ is 0.05% (1σ), comparable to the traditional mass spectrometry method. Therefore, the method is suitable for the on-line and real-time determination of hydrogen and oxygen isotope ratio in the field. This study provides a reference for the development and application of the standard method for determination of δD and $\delta^{18}O$ isotopes in environmental water.

Key words: Laser Absorption Spectroscopy; hydrogen isotope; oxygen isotope; inter-laboratory comparison; environmental water sample