

郝新丽, 韩思航, 杨磊, 等. 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 - 509.

HAO Xin-li, HAN Si-hang, YANG Lei, et al. Effect of Organic Matter in Water Samples on the Hydrogen Stable Isotope Ratio Determination by Thermal Conversion/Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 503 - 509. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201811150121]

## 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

郝新丽<sup>1,2,3</sup>, 韩思航<sup>1</sup>, 杨磊<sup>1</sup>, 戴忆竹<sup>1</sup>, 黄璐瑶<sup>1</sup>, 王竞铮<sup>1</sup>

(1. 河北地质大学水资源与环境学院, 河北 石家庄 050031;

2. 河北省水资源可持续利用与开发重点实验室, 河北 石家庄 050031;

3. 河北省水资源可持续利用与产业结构优化协同创新中心, 河北 石家庄 050031)

**摘要:** 在研究水文水资源方面, 水中氢稳定同位素比值( $\delta^2\text{H}$ )是一项重要的检测参数, 它的变化规律可以用于识别和量化水分来源、揭示水循环演化过程及形成机理, 因此促进了水中 $\delta^2\text{H}$ 检测技术的发展。热转换元素分析同位素比质谱法(TC/EA-IRMS)测定氢稳定同位素具有高效、准确的特点, 适合检测含有有机物的水样。本文以乙醇为例, 利用TC/EA-IRMS检测方法, 探究水样中有机物含量对 $\delta^2\text{H}$ 值的影响。通过配制不同体积比的乙醇-水溶液, 测定溶液的 $\delta^2\text{H}$ 值, 建立了乙醇体积比与 $\delta^2\text{H}$ 值的线性方程, 相关系数( $R^2$ )可达0.9996, 说明水样中有机物会使 $\delta^2\text{H}$ 值产生线性变化, 随着有机物含量增加, 水样测定的 $\delta^2\text{H}$ 值逐渐向有机物的 $\delta^2\text{H}$ 值方向偏移。利用该线性关系在已知有机物 $\delta^2\text{H}$ 值和体积比的条件下, 可以对样品中 $\text{H}_2\text{O}$ 的 $\delta^2\text{H}$ 值进行修正。以乙醇实验为例, 其修正结果与真值的相对误差为1.7%, 通过修正可以得到真实水样中水分子的 $\delta^2\text{H}$ 值, 有助于准确把握水循环的状态和规律。同时, 利用有机物与 $\delta^2\text{H}$ 值的线性关系也可以对有机物进行溯源, 在模拟溯源乙醇的实验中其溯源的 $\delta^2\text{H}$ 值与真值相对误差仅为0.4%, 说明该线性关系在有机物溯源方面具有良好的应用前景。

**关键词:** 稳定同位素比质谱法; 热转换元素分析; 氢稳定同位素; 乙醇; 有机污染物溯源

**要点:**

(1) 建立了水中氢稳定同位素比与有机物含量之间的线性关系。

(2) 实现了TC/EA-IRMS法测定含有有机物水体 $\delta^2\text{H}$ 值的修正。

(3) 将水中氢稳定同位素比与有机物含量之间的线性关系应用于有机物溯源。

中图分类号: O657.63; O613.2 文献标识码: A

氢稳定同位素广泛应用于水文水资源、环境地质、地球科学等领域的研究, 特别是在研究地下水补径排、地表径流、水体循环等方面有着重要意义<sup>[1-7]</sup>。因此, 水样氢稳定同位素含量的变化规律是研究者们密切关注的课题<sup>[8-11]</sup>。为了提高氢稳定同位素比值测定的准确性, 氢稳定同位素的检测技术也迅速发展。

目前, 水中氢稳定同位素比值( $\delta^2\text{H}$ )的测定方法主要有: 激光同位素光谱法、离线流铂催化 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 同位素平衡反应(GasBenchII-IRMS)、传统的离线双路进样同位素比质谱法(Dual-inlet IRMS)和热转换元素分析同位素比质谱法(TC/EA-IRMS)<sup>[12-18]</sup>。张琳等<sup>[19]</sup>研究发现应用Dual-inlet IRMS与

收稿日期: 2018-11-15; 修回日期: 2019-03-08; 接受日期: 2019-04-09

基金项目: 河北地质大学博士启动基金项目(BQ2017008); 河北地质大学实验室开放基金项目(KF201839)

作者简介: 郝新丽, 博士, 实验师, 从事同位素质谱检测技术研究。E-mail: xlhao2014@163.com.

GasBenchII - IRMS 法测试氢氧同位素的精密性与准确度高,但 Dual - inlet IRMS 操作复杂,实验流程长,而应用 GasBenchII - IRMS 分析氧同位素组成,样品量少,实验效率高,在微量水样氧同位素分析技术方面具有一定优势。袁红朝等<sup>[20]</sup>应用 TC/EA - IRMS 和 GasBench II - IRMS 两种方法分析微量水样中氢氧同位素组成,经比较认为 TC/EA - IRMS 测定系统更具优势。张琳等<sup>[21]</sup>也比较了 GasBench II - IRMS、TC/EA - IRMS 与激光光谱法测定氢氧同位素的不同,认为激光光谱法的精密性及准确度更优于质谱法,但对于含有有机物的水样,其中的有机物会造成光谱干扰,因此在测定含有有机物的水样时采用 TC/EA - IRMS 法更适合。TC/EA - IRMS 法的主要原理是利用 H<sub>2</sub>O 和 C 在高温条件下发生裂解反应产生 H<sub>2</sub> 和 CO;通过测定 H<sub>2</sub> 的 δ<sup>2</sup>H 值,从而得到 H<sub>2</sub>O 中 H 的 δ<sup>2</sup>H 值<sup>[21]</sup>。但是,当分析复杂水体时,特别是水中含有水溶性有机物时,由于有机物同样在该条件下可以产生 H<sub>2</sub>,并与 H<sub>2</sub>O 反应产生的 H<sub>2</sub> 混合,使最终测定的 δ<sup>2</sup>H 值为 H<sub>2</sub>O 与有机物的总 δ<sup>2</sup>H 值。研究者们虽然证实了 TC/EA - IRMS 法适合测定含有有机物的复杂水体,但并没有探究水体中有机物含量对 H<sub>2</sub>O 的 δ<sup>2</sup>H 值的影响情况以及修正 δ<sup>2</sup>H 值的方法。

本文主要内容是利用 TC/EA - IRMS 法研究复杂水体中有机物的含量与其对测定 δ<sup>2</sup>H 值的影响。研究过程以乙醇为例,通过测定不同乙醇含量水样的 δ<sup>2</sup>H 值,建立水体中有机物含量与 δ<sup>2</sup>H 值之间的关系,探究 δ<sup>2</sup>H 值的修正方法,并将理论结果应用于有机物溯源。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和装置

有机元素分析仪(EA):型号 Flash 2000,美国 ThermoFisher 公司产品。参数要求:陶瓷反应管温度设置为 1380℃,色谱柱温度 85℃,载气 He 气流速 100mL/min,参考气流速 10mL/min,稳定 24h 以上。

气体稳定同位素比质谱仪(IRMS):型号 MAT253,美国 ThermoFisher 公司产品。参数要求:参考气 δ<sup>2</sup>H 值精度小于 0.5‰。

Conflo IV 接口,美国 ThermoFisher 公司产品。

### 1.2 材料和主要试剂

氢氧同位素国家一级标准物质:GBW04458、GBW04459、GBW04460,由中国地质科学院水文

地质环境地质研究所研制。

水样品:采自石家庄地下水。

无水乙醇:分析纯(纯度大于 99.7%),由天津市光复科技发展有限公司生产。

### 1.3 样品制备

实验所用国家一级标准物质成分主要是:青藏高原贡嘎雪山雪水(GBW04460, δ<sup>2</sup>H = -144.0‰)、河北正定地下水(GBW04459, δ<sup>2</sup>H = -63.4‰)、南海海水(GBW04458, δ<sup>2</sup>H = -1.7‰)。由此三种标准物质建立的校正曲线可以确定 δ<sup>2</sup>H 值在 -1.7‰到 -144‰范围之间的水样。

待测水样的配制:主要是由乙醇与经 0.22μm 滤膜过滤的石家庄自来水配制而成。待测水样标记为 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7,其中乙醇的体积比值(*r*)和具体配制方法见表 1。其中, S1(*r* = 0)为过滤后的石家庄自来水,该水源主要是石家庄地区地下水,其 δ<sup>2</sup>H 值为 -50.9‰; S7(*r* = 1)为无水乙醇,本项目组采用 TC/EA - IRMS 法测得其 δ<sup>2</sup>H 值为 -223.5‰;两者 δ<sup>2</sup>H 值相差较大,混合后对 δ<sup>2</sup>H 值影响明显,有利于结果的讨论和研究。

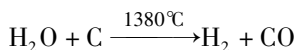
表 1 不同乙醇体积比水样的配制

Table 1 Detailed information of samples with different concentrations of ethanol

待测水样 编号	乙醇体积 (μL)	水体积 (μL)	<i>r</i> = 乙醇体积/ (乙醇体积 + 水体积)
S1	0	1000	0
S2	10	990	0.01
S3	50	950	0.05
S4	100	900	0.1
S5	200	800	0.2
S6	500	500	0.5
S7	1000	0	1

### 1.4 实验方法

本实验方法在文献[12]的基础上进行改进,进样量为 0.1μL;反应管温度由 1350℃变为 1380℃;色谱柱温度由 90℃变为 85℃。待测水样加入进样瓶内,随自动进样器取样并进入元素分析仪裂解管中,与碳粒发生裂解反应,产生 H<sub>2</sub> 和 CO 气体;经过干燥并除水、色谱柱分离, H<sub>2</sub> 和 CO 气体依次进入气体稳定同位素比质谱仪进行检测。



### 1.5 数据处理

同位素的绝对比值(*R*),通常表示为重同位素(<sup>*m*</sup>X)与轻同位素(<sup>*n*</sup>X)摩尔数含量之比。

$$R = {}^mX/{}^nX \quad (m > n)$$

在实际应用中,由于  $R$  值计算繁琐,数值也很低,因此多采用同位素相对比值  $\delta$  值来表示样品的同位素组成。同位素的相对比值( $\delta, \%$ )是指实际样品的  $R$  值( $R_{\text{sample}}$ )相对于标准样品的  $R$  值( $R_{\text{st}}$ )的偏差,采用以下关系式:

$$\delta^m X (\%) = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{st}}} - 1 \right) \times 1000$$

TC/EA-IRMS 测试分析结果均以  $\delta^2\text{H}$  表示,但是质谱仪直接测定的是反应产生的  $\text{H}_2$  同位素比值,水样 D/H 比值需要通过标准物质校正求得<sup>[22]</sup>。将氢氧同位素标准物质 GBW04458 ( $\delta^2\text{H}_{\text{st}} = -1.7\%$ )、GBW04459 ( $\delta^2\text{H}_{\text{st}} = -63.4\%$ )、GBW04460 ( $\delta^2\text{H}_{\text{st}} = -144.0\%$ ) 与待测样品同时进行分析检测。通过三点标准曲线校正法求得水样的氢氧同位素比值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线的绘制

水中的氢稳定同位素比值变化范围较大,分析测试中一般要求待测样品的结果不能与标准物质的真值相差太大,否则会引起测试系统误差,因此本实验选取涵盖大部分自然水的氢稳定同位素比值的三个标准物质 GBW04458、GBW04459、GBW04460 进行分析,依据分析结果建立实验室校正方程<sup>[22]</sup>。利用 TC/EA-IRMS 法分别对三个标准物质平行测定 5 次并求平均值,所得数据列于表 2。表中数据显示  $\delta^2\text{H}$  测定值的 STDEV 均小于 1‰,说明所得测定结果精密度好、重现性好<sup>[19]</sup>。将测试结果的平均值  $\delta^2\text{H}_{\text{st-s}}(x)$  与水标准物质 H 的标准值  $\delta^2\text{H}_{\text{st}}(y)$  建立线性关系,获得线性方程为:  $y = 0.8415x - 230.71$ ,  $R^2 = 0.9998$ 。说明通过 TC/EA-IRMS 法测得水样的  $\delta^2\text{H}$  测定值与  $\delta^2\text{H}$  真值之间存在着良好的线性关系;通过该线性关系可求得待测水样  $\delta^2\text{H}$  真值。

表 2 标准水样  $\delta^2\text{H}$  的测试结果

Table 2 Measured  $\delta^2\text{H}$  values of standard samples

标准物质 编号	标准偏差 (‰)	$\delta^2\text{H}_{\text{st-s}}$ 平均值 (‰)	$\delta^2\text{H}_{\text{st}}$ 标准值 (‰)
GBW04458	0.65	271.4	-1.7
GBW04459	0.79	200.1	-63.4
GBW04460	0.47	102.5	-144.0

注:标准偏差和  $\delta^2\text{H}_{\text{st-s}}$  是由 5 次平行测定结果求得。

### 2.2 水样中乙醇含量与 $\delta^2\text{H}$ 值的关系

根据 TC/EA-IRMS 测定氢稳定同位素的原

理<sup>[18,21]</sup>可知,当水样中含有有机物时,经过与碳粒的高温裂解反应生成的  $\text{H}_2$  混合在一起,最终质谱检测结果是混合  $\text{H}_2$  的  $\delta^2\text{H}$  值。水中有机物占比越大,混合  $\text{H}_2$  气中来自有机物的  $\text{H}_2$  含量就越大,对最终  $\delta^2\text{H}$  值的影响也越大。为了研究水中有机物含量与水样通过 TC/EA-IRMS 方法测得  $\delta^2\text{H}$  值的关系,本实验以乙醇为例,配制不同体积比的乙醇溶液,通过测定其  $\delta^2\text{H}$  值,讨论  $r$  与  $\delta^2\text{H}$  值之间的关系。

配制的乙醇溶液 (S1 ~ S7), 通过 TC/EA-IRMS 方法得到的测定结果列于表 3。从表 3 的数据可以看出样品测试结果的精密度较好,标准偏差均小于 1‰。根据绘制的标准曲线方程,计算求得不同乙醇含量水样的  $\delta^2\text{H}$  计算真值 ( $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$ )。样品 S1 ( $r = 0$ ) 为原水样 (过滤后的石家庄自来水), 其  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}} = -50.9\%$ ; S7 ( $r = 1$ ) 为无水乙醇, 其  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}} = -223.5\%$ 。从 S1 ~ S7 测试结果可以看出,随着乙醇含量的增加,  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$  值逐渐减小。

表 3 不同乙醇体积比 ( $r$ ) 水样  $\delta^2\text{H}$  的测试结果

Table 3 Measured  $\delta^2\text{H}$  values of water samples with different ethanol volumetric ratios ( $r$  value)

待测水样 编号	标准偏差 (‰)	$\delta^2\text{H}_{\text{sam-s}}$ 平均值 (‰)	$\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$ 计算真值 (‰)
S1	0.53	213.7	-50.9
S2	0.53	212.9	-51.6
S3	0.53	205.4	-57.9
S4	0.32	194.9	-66.7
S5	0.25	176.2	-82.4
S6	0.26	114.7	-134.2
S7	0.21	8.5	-223.5

注:标准偏差和  $\delta^2\text{H}_{\text{sam-s}}$  是由 3 次平行测定结果求得。

将水样中乙醇的体积比  $r$  与  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$  建立曲线关系,绘制曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出  $r(x)$  与  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}(y)$  值之间存在着良好的线性关系,线性方程  $y = -173.03x - 49.336$ ,  $R^2 = 0.9996$ 。当乙醇含量较低时 ( $r = 0.01$ ) 其  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$  与原水样的  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$  的 STDEV 值小于 1‰,说明该乙醇添加量下,对水样的  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$  值影响不大,可以忽略;当  $r > 0.05$  时,其  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$  值减幅明显。由此可以说明,水样中有机物的含量与 TC/EA-IRMS 法最终测得  $\delta^2\text{H}$  值存在着线性关系,随着有机物含量的增加,测得  $\delta^2\text{H}$  值逐渐向有机物  $\delta^2\text{H}$  值方向偏移。但在水样中存在微量有机物时,这种偏移并不明显。

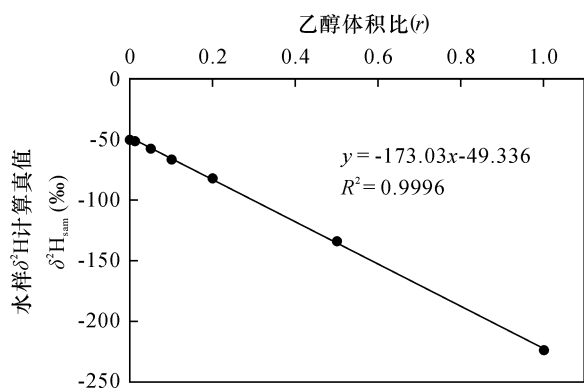


图1 乙醇体积比( $r$ )与待测水样氢稳定同位素比值 $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$ 的线性关系

Fig. 1 Linear relationship of ethanol volumetric ratio ( $r$ ) and  $\delta^2\text{H}_{\text{sam}}$  of water samples

### 2.3 水样中有机物含量与 $\delta^2\text{H}$ 值线性关系的应用

基于上述讨论结果可知,复杂水体中有机物含量与水样利用TC/EA-IRMS法测定的 $\delta^2\text{H}$ 值存在线性关系。利用该线性关系既可对水源 $\delta^2\text{H}$ 真值进行修正,也可对复杂水体中有机物进行溯源。

自然界的水在蒸发、凝结、运移过程中易造成氢稳定同位素分馏<sup>[23-25]</sup>,基于氢稳定同位素的分馏现象和原理,其广泛应用于水文地质和环境地质领域的研究<sup>[26-27]</sup>。在研究过程中,水中氢稳定同位素比值测试结果直接影响研究结果。在利用TC/EA-IRMS法测定水体 $\delta^2\text{H}$ 值时,水中含有有机物势必会影响其准确度。在已知有机物 $\delta^2\text{H}$ 值及其含量(例如体积比 $r$ )时,利用有机物含量与水样 $\delta^2\text{H}$ 值之间线性关系可以推算出水体中 $\text{H}_2\text{O}$ 的 $\delta^2\text{H}$ 真值。以上述乙醇实验为例,当 $r=1$ 时,即无水乙醇的 $\delta^2\text{H}$ 为 $-223.5\text{‰}$ ,水样中 $r=0.05$ ,测得 $\delta^2\text{H}$ 值为 $-57.9\text{‰}$ ,可以计算出该水样中 $\text{H}_2\text{O}$ 的 $\delta^2\text{H} = -49.2\text{‰}$ ,与其真值 $-50.9\text{‰}$ 的相对误差仅有1.7%。修正后的数据可以真实地表现水样中氢稳定同位素含量的变化规律,为研究者们在水文环境地质、水循环等方面的研究提供可靠的数据支持。

除此之外,利用水样中有机物含量与 $\delta^2\text{H}$ 值线性关系也可以对水样中的有机物进行溯源。随着时代的发展和科技的进步,与之而来的环境污染问题凸显。水资源污染问题尤为严重,其中有机污染物是水资源污染的主要来源之一<sup>[28]</sup>。而解决水污染的根本方法之一是对其溯源,从根本上断绝污染源。目前,最高效的方法就是利用同位素比值的检测对污染物进行溯源<sup>[29-30]</sup>。传统方法中,主要通过

测定碳、氮同位素对污染物进行溯源<sup>[31]</sup>。本文的研究结果表明对于水样中的多氢的有机物也可以利用氢稳定同位素进行溯源。当利用TC/EA-IRMS法对某水域 $\delta^2\text{H}$ 值监测时,其值出现逐渐递增或递减的情况,说明水体中可能出现了有机污染物。通过检测污染物的含量和水样的 $\delta^2\text{H}$ 值,建立两者的线性关系可以对该污染物进行溯源。同样,以上述乙醇实验为例,当已知乙醇体积比 $r$ 分别为0.05和0.1时测定的 $\delta^2\text{H}$ 值为 $-57.9\text{‰}$ 和 $-66.7\text{‰}$ ,通过建立线性方程可以计算出乙醇的 $\delta^2\text{H} = -223.5\text{‰}$ ,与其真值 $-223.5\text{‰}$ 的相对误差仅为0.4%。因此,当利用碳氮同位素无法准确溯源有机物时,监测氢稳定同位素变化可以作为溯源的一种新方法。

### 3 结论

本文主要采用热转换元素分析同位素质谱法测定水样,分析在该法下测得复杂水样的氢稳定同位素比值与有机物含量的关系。通过对不同体积比的乙醇-水溶液 $\delta^2\text{H}$ 值的检测,建立了乙醇体积比与水样 $\delta^2\text{H}$ 值之间的曲线关系,确定了水体中有机物含量与 $\delta^2\text{H}$ 的线性关系。利用该线性关系,可以准确修正含有有机物水样的 $\delta^2\text{H}$ 值,同时在有机物溯源方面也具有较好的应用潜力。在以乙醇为例的实验中,水样中 $\delta^2\text{H}$ 值的修正结果与真值相对误差仅有1.7%;在对水中有机物溯源方面,得到的有机物的 $\delta^2\text{H}$ 计算结果与真值相对误差仅为0.4%。

探究影响氢元素溯源水体有机物的主要因素将是一个值得深入研究的课题。在污染物的溯源方面,本文研究表明了氢稳定同位素体现出较好的单一污染物溯源应用结果,但并不适于作为主流的溯源方法,可以辅助其他元素同位素(如碳同位素)对多源有机物进行溯源。

### 4 参考文献

- [1] 胡海英,包为民,王涛,等. 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.  
Hu H Y, Bao W M, Wang T, et al. Application of hydrogen and oxygen isotopes in hydrology [J]. China Rural Water and Hydropower,2007(5):4-8.
- [2] 刘澄静,角媛梅,刘歆,等. 基于氢氧稳定同位素的哈尼水稻梯田湿地水源补给分析[J]. 生态学杂志,2018,37(10):3092-3099.  
Liu C J, Jiao Y M, Liu X, et al. Analysis on water supply of Hani Rice Terrace wetland based on stable hydrogen and oxygen isotopes [J]. Chinese Journal of Ecology,

- 2018,37(10):3092-3099.
- [3] 马建业,孙宝洋,马波,等. 纸坊沟流域水体氢氧同位素特征及其水量交换研究[J]. 水文地质工程地质, 2018,45(5):24-33.  
Ma J Y, Sun B Y, Ma B, et al. Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes and water exchange in the Zhifanggou watershed [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2018,45(5):24-33.
- [4] Tipple B J, Jameel Y, Chau T H, et al. Stable hydrogen and oxygen isotopes of tap water reveal structure of the San Francisco Bay Area's water system and adjustments during a major drought [J]. Water Research, 2017, 119 (1):212-224.
- [5] Felstead N J, Leng M J, Metcalfe S E, et al. Understanding the hydrogeology and surface flow in the Cuatrociénegas Basin (NE Mexico) using stable isotopes [J]. Journal of Arid Environments, 2015,121:15-23.
- [6] 杨承帆,杨守业. 真空抽提结合同位素分析技术研究风化剖面中水的氢氧同位素组成特征[J]. 岩矿测试, 2016,35(1):69-74.  
Yang C F, Yang S Y. Using vacuum extraction - isotopic analysis technology to study hydrogen and oxygen isotopic compositions of water extracted from weathering profile sediments [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016,35(1):69-74.
- [7] Mix H T, Chamberlain C P. Stable isotope records of hydrologic change and paleotemperature from smectite in Cenozoic Western North America [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014,141:532-546.
- [8] 邓文平. 北京山区典型树种水分利用机制研究[D]. 北京:北京林业大学, 2015.  
Deng W P. Water Use Mechanism of Typical Tree Species in Beijing Mountainous Areas [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2015.
- [9] 姜海宁. 新疆伊犁芦草沟盆地地下水循环模式研究[D]. 北京:防灾科技学院, 2017.  
Jiang H N. The Study on Groundwater Cycle Model of Lucaogou Basin in Yili, Xinjiang [D]. Beijing: Institute of Disaster Prevention, 2017.
- [10] 赵永红,杨家英,王航,等. 地热水氢氧同位素分布特性[J]. 地球物理学进展, 2017,32(6):2415-2423.  
Zhao Y H, Yang J Y, Wang H, et al. Hydrogen and oxygen isotope distribution characteristics of geothermal water [J]. Progress in Geophysics, 2017, 32 (6):2415-2423.
- [11] 谢成玉,肖薇,徐敬争,等. 氢和氧稳定同位素示踪湖泊蒸发的对比研究[J]. 海洋与湖沼, 2019,50(1):74-85.  
Xie C Y, Xiao W, Xu J Z, et al. Comparison of using hydrogen and oxygen isotopes in tracing water evaporation in Taihu Lake [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2019,50(1):74-85.
- [12] 杨会,王华,吴夏,等. 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):632-637.  
Yang H, Wang H, Wu X, et al. Comparative study of three methods for testing hydrogen and oxygen isotope of karst water samples [J]. Carsologica Sinica, 2018, 37 (4):632-637.
- [13] 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.
- [14] 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 G Y, Wu X, Yang H, 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.
- [15] 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  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  和  $\delta^{13}C_{DIC}$  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.
- [16] 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 analyser [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2001,15:1283-1286.
- [17] 严玉鹏,郭智成,张丽梅. 元素分析仪 - 稳定同位素比例质谱仪的使用及维护[J]. 实验科学与技术, 2018,16(3):67-71.  
Yan Y P, Guo Z C, Zhang L M. Use and maintenance of elemental analyzer - isotope - ratio mass spectrometer (EA - IRMS) [J]. Experiment Science and Technology, 2018,16(3):67-71.
- [18] 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  $\delta D$  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.
- [19] 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, Chen Z Y, Liu F L, et al. Study on methods for hydrogen and oxygen isotope analysis of water samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(2): 160-163.
- [20] 袁红朝, 张丽萍, 耿梅梅, 等. Flash HT 和 GasBench II-IRMS 分析水中氢氧同位素的方法比较[J]. 质谱学报, 2013, 34(6): 347-352.
- Yuan H C, Zhang L P, Geng M M, et al. Comparison of methods for hydrogen and oxygen isotopes analysis of water samples by Flash HT and GasBench II-IRMS system[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(6): 347-352.
- [21] 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.
- [22] Nelson S T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2000, 14(12): 1044-1046.
- [23] 马斌. 氢氧稳定同位素指示水体分馏与降水入渗补给研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- Ma B. Evaluation of Water Fractionation and Infiltrated Precipitation Using Hydrogen and Oxygen Stable Isotopes[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.
- [24] 李静, 王聪, 梁杏, 等. 持续蒸发与补给蒸发过程中水体咸化及同位素分馏的实验研究[J]. 地球化学, 2015, 44(6): 556-563.
- Li J, Wang C, Liang X, et al. Experimental study of water salinization and isotopic fractionation in continuous evaporation and recharge evaporation[J]. Geochimica, 2015, 44(6): 556-563.
- [25] 马斌, 梁杏, 靳孟贵, 等. 华北平原典型区水体蒸发氢氧同位素分馏特征[J]. 水科学进展, 2015, 26(5): 639-648.
- Ma B, Liang X, Jin M G, et al. Characteristics of fractionation of hydrogen and oxygen isotopes in evaporating water in the typical region of the North China Plain[J]. Advances in Water Science, 2015, 26(5): 639-648.
- [26] 仝晓霞, 刘存富. 西北干旱区冰雪融水氢氧同位素水文地质意义[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(1): 57-63.
- Tong X X, Liu C F. Hydrogeological significance of hydrogen and oxygen isotopes in ice and snow melting water in northwest arid region[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(1): 57-63.
- [27] 孟玉川, 刘国东. 长江流域降水稳定同位素的云下二次蒸发效应[J]. 水科学进展, 2010, 21(3): 327-334.
- Meng Y C, Liu G D. Effect of below-cloud secondary evaporation on the stable isotopes in precipitation over the Yangtze River Basin[J]. Advances in Water Science, 2010, 21(3): 327-334.
- [28] 朱帅, 沈亚婷, 贾静, 等. 环境介质中典型新型有机污染物分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5): 586-606.
- Zhu S, Shen Y T, Jia J, et al. Review on the analytical methods of typical emerging organic pollutants in the environment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 586-606.
- [29] 马红枣, 潘立刚, 李安, 等. 单体稳定同位素分析技术在有机污染物溯源中的应用研究进展[J]. 农药学报, 2017, 19(3): 282-289.
- Ma H Z, Pan L G, Li A, et al. Research progress on the application of compound-specific isotope analysis in the origin traceability of organic pollutants[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19(3): 282-289.
- [30] 白志鹏, 张利文, 彭林, 等. 稳定同位素在污染物溯源与示踪中的应用[J]. 城市环境与城市生态, 2006, 19(4): 29-32.
- Bai Z P, Zhang L W, Peng L, et al. Application of stable isotope to trace to the sources and trail pollutants[J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2006, 19(4): 29-32.
- [31] 李星. 东江干流有机质的碳氮同位素分布特征及溯源应用[D]. 广州: 暨南大学, 2015.
- Li X. Carbon and Nitrogen Isotopic Compositions of Organic Matter in Dongjiang River and Its Application to Traceability[D]. Guangzhou: Jinan University, 2015.

# Effect of Organic Matter in Water Samples on the Hydrogen Stable Isotope Ratio Determination by Thermal Conversion/Elemental Analysis – Isotope Ratio Mass Spectrometry

HAO Xin - li<sup>1,2,3</sup>, HAN Si - hang<sup>1</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, DAI Yi - zhu<sup>1</sup>, HUANG Lu - yao<sup>1</sup>, WANG Jing - zheng<sup>1</sup>

(1. School of Water Resources & Environment, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

2. Hebei Province Key Laboratory of Sustained Utilization & Development of Water Recourse, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

3. Hebei Province Collaborative Innovation Center for Sustainable Utilization of Water Resources and Optimization of Industrial Structure, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China)

## HIGHLIGHTS

(1) A good linear relationship was established between the content of ethanol in the water sample and the  $\delta^2\text{H}$  value.

(2) The  $\delta^2\text{H}$  value measured by TC/EA – IRMS can be modified via the linear equation.

(3) The linear relationship established can be used to trace organic matter.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** In the study of hydrology and water resources, the hydrogen stable isotope ratio ( $\delta^2\text{H}$ ) of water is an important detection parameter, and its changing patterns can be used to identify and quantify the source of water, and reveal the evolution process and formation mechanism of the water cycle. Therefore, the accuracy of  $\delta^2\text{H}$  value is very important, which promotes the development of isotope detection technology. High – temperature combustion pyrolysis – element analysis isotope ratio mass spectrometry is a highly efficient and accurate method for the determination of hydrogen isotopes. It is suitable for the detection of water samples containing organic matter.

**OBJECTIVES:** To explore the influence of organic matter content in water on the hydrogen stable isotope ratio ( $\delta^2\text{H}$ ) and establish a relationship curve between them. Use the relationship to modify the  $\delta^2\text{H}$  value of  $\text{H}_2\text{O}$  and trace the organic source in organic polluted water.

**METHODS:** Thermal conversion/elemental analysis – isotope ratio mass spectrometry (TC/EA – IRMS) was used as the main detection method. Ethanol water samples with different volume ratios ( $r$ ) were prepared, and the  $\delta^2\text{H}$  values of the samples were determined by TC/EA – IRMS. Taking  $r$  and  $\delta^2\text{H}$  as variables, the curve relationship and equation were established.

**RESULTS:** A good linear relationship was established by using the ethanol content and the  $\delta^2\text{H}$  value as variable with  $R^2$  of 0.9996, indicating that the organic matter in the water sample will linearly change the  $\delta^2\text{H}$  value. As the organic matter content increased, the  $\delta^2\text{H}$  value measured by the water sample gradually shifted toward the  $\delta^2\text{H}$  value of the organic matter. Using this linear relation, the  $\delta^2\text{H}$  value of  $\text{H}_2\text{O}$  in the sample can be corrected when the volume ratio of the organic matter is known. Taking the ethanol experiment as an example, the relative error between the corrected result and the true value was 1.7%. By correcting, the  $\delta^2\text{H}$  value of the water molecules in the water sample can be obtained, which helped to accurately understand the state and regularity of the water cycle. At the same time, the linear relationship can also be used to trace the source of the organic matter. In the ethanol experiment that simulated the traceability of the source ethanol, the relative error was only 0.4%.

**CONCLUSIONS:** The linear relationship between organic matter and  $\delta^2\text{H}$  has a good application prospect in organic matter tracing.

**KEY WORDS:** stable isotope ratio mass spectrometry; thermal conversion/elemental analysis; hydrogen stable isotopes; ethanol; organic matter tracing