

# 铬高温转化同位素比值质谱法测定氢稳定同位素

傅慧敏<sup>1</sup>, 周益奇<sup>2\*</sup>, 王巧环<sup>1</sup>, 孟龄<sup>1</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085;  
2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:** 利用铬高温发生化学反应, 减少氢同位素分馏效应, 确保氢元素尽可能转化为氢气, 从而获得准确的氢同位素比值。把原方法的填充材料替换成铬粒和刚玉球(新方法), 同时测定 3 种固体和 3 种水的氢稳定同位素标准品获得较好的线性( $R^2=0.9995$ ), 使得固体样品的氢同位素测量结果可直接与国际公认的水标准物 VSMOW-SLAP 标度相关联。用原方法和新方法测定含有杂质元素的化学品、头发和茶叶样品, 结果有差异, 测定不含杂质元素的聚乙烯, 准确度均较高。

**关键词:** 氢稳定同位素; 同位素比值质谱法; 铬; 高温转化; 水质

中图分类号: O657.63; O611.7

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2024)06-0063-03

## Determination of Stable Hydrogen Isotopes by Chromium High Temperature Conversion Isotope Ratio Mass Spectrometry

FU Huimin<sup>1</sup>, ZHOU Yiqi<sup>2\*</sup>, WANG Qiaohuan<sup>1</sup>, MENG Ling<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** By the chemical reaction of Cr at high temperature, the fractionation effect of hydrogen isotope was reduced, and hydrogen element was converted into hydrogen gas as much as possible, thus accurate hydrogen isotope ratios were obtained. The filling material of the original method was replaced with chromium particles and corundum spheres (the new method). The method had good linearity ( $R^2=0.9995$ ) in simultaneously determining stable hydrogen isotope reference materials of three kinds of solid and three kinds of water samples. The hydrogen isotope measurements of solid samples could be directly associated with the internationally recognized water standard material VSMOW-SLAP scale. The results by the original and new methods for the determination of chemicals containing impurities, hair and tea samples were different, but those of polyethylene without impurities were both accurate.

**Key words:** Stable hydrogen isotope; Isotopic mass spectrometry; Chromium; Conversion at high temperature; Water quality

氢是最常见的元素之一, 氢稳定同位素的研究是对生态环境变化进行解析的重要途径<sup>[1-2]</sup>。目前, 测定氢稳定同位素比值以高温裂解法为主, 高温把氢元素转化为氢气, 燃烧后产生其他气体, 经色谱柱分离后进入质谱仪检测。由于样品中含有的元素比较繁杂, 例如碳、氮、硫及卤素等, 这些元素可能会与氢发生化学反应, 生成 HCN<sup>[3]</sup>、H<sub>2</sub>S、卤化氢等气体副产物导致氢气产量不稳定, 引起氢的

同位素分馏, 从而影响氢稳定同位素比值的测定。铬金属常温稳定, 高温时可以和氧、碳、氮、硫及卤素生成较稳定的化合物<sup>[4]</sup>。利用这一特性, 在 Delta

收稿日期: 2023-10-18; 修订日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(32271627); 中国科学院仪器设备功能开发技术创新基金资助项目(29yg2017009)

作者简介: 傅慧敏(1981—), 女, 江苏盱眙人, 工程师, 硕士, 主要研究方向为仪器测试分析。

\* 通信作者: 周益奇 E-mail: yqzhou@ceees.ac.cn

V advantage 型同位素质谱仪现有的硬件条件下,选择合适的铬粒和刚玉球替换石墨碳,有效地解决了氢同位素分馏的问题。虽然有研究者做过类似的试验<sup>[3,5-9]</sup>,但选择的材料和方法有一定缺陷。Elementar 公司配置的 Chrome HD 套件虽可用于解决副产物问题,但存在购置成本及仪器匹配与否的问题。今通过更换裂解反应管填充物,促进样品中氢元素尽可能转化为氢气,试验结果令人满意。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Delta V Advantage 型气体同位素质谱仪, Thermo Fisher 公司。

B2192 水 ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = +11.26\text{‰} \pm 1.34\text{‰}$ )、B2193 水 ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -61.97\text{‰} \pm 2.10\text{‰}$ )、B2203 聚(1,4-亚苯基醚-砜) ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -25.30\text{‰} \pm 5.10\text{‰}$ )、B2205 聚芳酰胺 ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -87.80\text{‰} \pm 2.20\text{‰}$ ), Elemental Microanalysis 公司; CBS 北美驯鹿蹄角蛋白 ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -157.00\text{‰} \pm 0.9\text{‰}$ ), USGS 公司。8536 水 ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -189.5\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ ), 美国 NIST; IAEA-CH-7 聚乙烯 ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -99.2\text{‰} \pm 1.2\text{‰}$ ), IAEA 公司; 刚玉球, Elementar 公司; 铬粒 (1 mm ~ 6 mm, 99.95%)、P, P'-DDE 标准品、2,4'-DDT 标准品、半胱氨酸, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氨溴索, 麦克林有限公司; 苯磺酸、苯丙氨酸, 瑞士 Santis Analytica 公司; GSH-1a 头发、GSB-30 绿茶, 国家标准物质中心。

### 1.2 反应管填充方法

原仪器方法外管是陶瓷管, 内部由下至上进行填充: 0.5 cm 银棉, 1.5 cm 石英棉, 1.5 cm 玻璃碳颗粒, 玻璃碳管(玻璃碳管内由下至上为 0.5 cm 银棉、10 cm 玻璃碳、3 cm 石墨坩埚), 进样导槽(碳质)。相对于原方法, 新方法反应管仍用气体同位素质谱仪自带的陶瓷反应管, 管内由下至上进行填充: 0.5 cm 银棉、0.5 cm 石英棉、10 cm 刚玉球、2.5 cm 铬粒、0.5 cm 刚玉球。该仪器的加热区域是从下至上 10 cm → 20 cm, 最热区域在从下至上 14 cm → 17 cm 处, 填充试剂高度要确保反应在最高温度进行。

### 1.3 试验方案设计

对同一样品进行仪器自带填充方法(原方法)和新方法的比对试验。

A 组在仪器原方法的条件下测定有  $\delta^2\text{H}$  值的固体标准品 B2203、B2205、CBS, 将测定值和标准值做线性回归分析。取 P, P'-DDE、2,4'-DDT、半胱氨酸、氨溴索、聚乙烯、苯磺酸、苯丙氨酸、GSH-1a 头发和 GSB-30 绿茶适量, 包入银杯中作为对比样, 待测。

B 组按 1.2 所述反应管填充法测定有  $\delta^2\text{H}$  值的标准品 B2192、B2193、8536、B2203、B2205、CBS, 将测定值和标准值做线性回归分析。取 P, P'-DDE、2,4'-DDT、半胱氨酸、氨溴索、聚乙烯、苯磺酸、苯丙氨酸、GSH-1a 头发和 GSB-30 绿茶适量, 分别包入银杯中作为对比样, 待测。

两组试验均为固体进样模式, B 组中 B2192、B2193、8536 为水标准品, 须用 0.5  $\mu\text{L}$  注射器吸入 0.25  $\mu\text{L}$  ~ 0.3  $\mu\text{L}$  打入银杯中快速包好, 作为固体样品进行检测。考虑到样品的挥发性, 需要现包现做, 不能提前包样。固体样品的进样量需要满足燃烧后样品的氢信号值与参考气的信号值相当, 根据不同的样品调整进样量。每种待测样包 3 个样作为平行样, 取测定值的均值。

### 1.4 仪器参数

两组试验在仪器指标上无须调整, 完全一致。燃烧炉左炉温度为 1380  $^{\circ}\text{C}$ , 色谱柱温度为 80  $^{\circ}\text{C}$ , 载气流量为 100 mL/min, 氧气流量为 0 mL/min, 参考气流量为 130 mL/min, 运行时间 50 s, 样品延迟 23 s, 通氧时间为 3 s, 方法固体 HO, 模式样品稀释  $\varphi(\text{H}_2)$  为 0,  $\varphi(\text{CO})$  为 100%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

测定样品氢稳定同位素比值时, 需要多种不同梯度的标准品做标准曲线, 用以校准测定值获得真实值。选用 B2192、B2193、8536、B2203、B2205、CBS 等 6 种标准品, 以标准品的标准值为 Y, 对应的测定值为 X, 绘制标准曲线, 将待测样品的测定值作为 X 带入标准曲线的回归方程中, 得到待测样品的真实值 Y。原方法中水是用液体进样器抽提后直接打入反应管进行测定, 为了考察 B 组方案的准确度, 把水标准样均包入银杯, 用固体进样盘进样测定。在 1.4 条件下测定后, A 组 3 种固体和 3 种水标准品得到线性回归方程分别为  $Y = 0.8973X - 55.097$  ( $R^2 = 0.9998$ ) 和  $Y = 0.9376X - 72.45$  ( $R^2 = 1.0000$ ), 而 B 组 3 种固体和 3 种水标准品的测定值则可以拟合成较好的 6 点标准曲线,

线性回归方程为  $Y = 0.9196X - 65.063$  ( $R^2 = 0.9995$ )。由此可知,在实际工作中用 B 组方法测定固体和水样品只需要一条标准曲线,简化了工作流程,减少了工作量。有研究者在测定头发  $\delta^2\text{H}$  时<sup>[10]</sup>,发现某几种标准品不能拟合出较好的标准曲线,由本试验推断,可能是燃烧过程中有副产物产生导致。考虑到试验主要考察的是固体样品,故后续测定的样品均用各自组的固体标准品标准曲线校准,以获得样品真实值。

## 2.2 样品分析

选择可能含有会生成副产物气体的样品,测定其  $\delta^2\text{H}$ 。虽然对比试验的样品有指定的  $\delta^2\text{H}$  会更有说服力,但是目前标准品市场上有自然丰度的  $\delta^2\text{H}$  值且只含有卤素或是磷元素的纯化学品的固体标准品还没有,故试验选择自然丰度  $\delta^2\text{H}$  值的聚乙烯标准品。聚乙烯没有干扰元素,可用于考察 2 组方案的准确性。选择  $P, P'$ -DDE、2,4'-DDT、半胱氨酸、氨溴索、苯磺酸和苯丙氨酸(可能含有会生成副产物元素的纯化学品)用以验证 B 组方案效果。选择头发和茶叶作为样品,用来比较实际测定效果。所有样品在 1.4 条件下测定,均以各组方法的固体标准曲线进行校准,结果见表 1(测定值用平均数 $\pm$ 标准差的形式表示)。由表 1 可知,用不含有干扰元素的聚乙烯考察两种方案,均能得到可靠结果,含有卤素的化学品( $P, P'$ -DDE、2,4'-DDT、氨溴索)、含有氮的化学品(半胱氨酸、氨溴索、苯丙氨酸)和含有硫的化学品(半胱氨酸、苯磺酸)在 2 种测定方法条件下获得的结果有差异性。头发和茶叶样品用 2 种方法测定后,结果有差异性。以上数据表明复杂样品中的干扰元素确实会影响  $\delta^2\text{H}$  的测定。

表 1 样品的氢稳定同位素比值测定结果  
Table 1 Test results of stable hydrogen isotope ratio

样品种类	氢同位素比值/ $\text{‰}$		
	A 组	B 组	标准品
聚乙烯	-99.37 $\pm$ 0.99	-99.46 $\pm$ 0.44	-99.2 $\pm$ 1.2
$P, P'$ -DDE	-41.64 $\pm$ 1.17	-19.19 $\pm$ 1.03	
2,4'-DDT	30.22 $\pm$ 0.35	55.99 $\pm$ 1.58	
半胱氨酸	-72.15 $\pm$ 0.34	-85.63 $\pm$ 0.41	
苯磺酸	-86.58 $\pm$ 0.15	-88.65 $\pm$ 0.25	
苯丙氨酸	-47.88 $\pm$ 0.54	-49.15 $\pm$ 0.59	
氨溴索	-224.80 $\pm$ 1.12	-245.56 $\pm$ 0.46	
头发	-76.42 $\pm$ 0.27	-72.65 $\pm$ 0.46	
茶叶	-70.65 $\pm$ 0.30	-79.51 $\pm$ 0.56	

## 3 结语

目前氢自然丰度的标准品多购自国外,费用较高,利用该方法,便于国内标准物质的制定和研究。新方法测定样品可以尽可能地减少副产物对  $\delta^2\text{H}$  值的影响,确保测定值的准确度。此外,原方法的反应区域只在长 3 cm、直径约 4 mm 的石墨管内,而新方法的反应区域则在长为 3 cm、直径约 12 mm 的区域。方法提高了试验效率,不用频繁降温清理炉渣,且新方法填充反应管的耗材种类少又便宜,降低了测定成本,有利于试验方案的实施。

### [参考文献]

- [1] 赵志燊,余磊. 贵州农作物土壤中 OCPs 残留现状与差异分析[J]. 环境监测管理与技术,2023,35(4):29-33.
- [2] 傅慧敏,王巧环,孟龄,等. 轻稳定同位素环境检测样品的采集和前处理方法[J]. 环境监测管理与技术,2022,34(4):10-14.
- [3] GEHRE M, RENPENNING J, GILEVSKA T, et al. On-line hydrogen-isotope measurements of organic samples using elemental chromium: an extension for high temperature elemental-analyzer techniques[J]. Anal. Chem., 2015, 10(87):5198-5205.
- [4] 申泮文,车云霞,罗裕基,等. 无机化学丛书:第八卷. 钛分族 钒分族 铬分族[M]. 北京:科学出版社,2022:307-308.
- [5] TETYANA G, MATTHIAS G, HANS H R. Multidimensional isotope analysis of carbon, hydrogen and oxygen as tool for identification of the origin of ibuprofen[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015(115):410-417.
- [6] COPLEN T B, QI H P. A revision in hydrogen isotopic composition of USGS42 and USGS43 human-hair stable isotopic reference materials for forensic science[J]. Forensic Science International, 2016(266):222-225.
- [7] RENPENNING J, KÜMMEL S, HITZFELD K L, et al. Compound-specific hydrogen isotope analysis of heteroatom-bearing compounds via gas chromatography-chromium-based high-temperature conversion(Cr/HTC)-isotope ratio mass spectrometry[J]. Anal. Chem., 2015, 18(87):9443-9450.
- [8] ARMBRUSTER W, LEHNERT K, VETTER W. Establishing a chromium-reactor design for measuring  $\delta^2\text{H}$  values of solid polyhalogenated compounds using direct elemental analysis and stable isotope ratio mass spectrometry[J]. Anal. Bioanal. Chem, 2006, 384:237-243.
- [9] KELLY S D, HEATON K D, BRERETON P. 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]. Mass Spectrom., 2001, 15:1283-1286.
- [10] 刘昌景,梅宏成,朱军,等. 头发氢稳定同位素比值检测的标准品选择研究[J]. 质谱学报,2019,4(40):342-348.

本栏目编辑 吴珊 刘罗