质谱与光谱技术高精度测试水中三氧同位素的对比

段鹏珍, Sasadhar Mahata, 宗保云, 沙丽娟, 张普, 宁有丰, 程海*

西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 710049

* 联系人, E-mail: cheng021@xjtu.edu.cn

2021-08-03 收稿, 2021-10-15 修回, 2021-10-18 接受, 2021-10-19 网络版发表

国家自然科学基金基础科学中心项目(41888101)和国家自然科学基金(41672165)资助

摘要 高精度测定水中氧同位素组成对于了解区域和全球水文气候变化过程具有重要意义. 近年来, 随着测试技术的不断发展, 稳定同位素比值质谱(质谱法)和波长扫描光腔衰荡光谱(光谱法)技术均被证明可以获得高精度的水中三氧同位素指标($^{17}\text{O-excess}$). 本研究在国内率先建立了高精度水三氧同位素测试新技术, 使用质谱和光谱两种技术测量多个国际标准水样三氧同位素组成, 并将数据与已有研究结果对比. 结果表明, 两种测试技术的精度均能够达到低于10 per meg(1 per meg = 10^{-6}), 但在样品需求量、测试效率、受外界干扰程度等方面各有优劣. 使用质谱法测试GISP的标准化值为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -24.82\% \pm 0.04\%$ 、 $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -13.16\% \pm 0.03\%$ 、 $^{17}\text{O-excess} = 21 \pm 6$ per meg(1 σ); 使用光谱法测定的GISP的标准值为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -24.80\% \pm 0.03\%$ 、 $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -13.15\% \pm 0.02\%$ 、 $^{17}\text{O-excess} = 26 \pm 8$ per meg(1 σ). 两种技术的测定值均与IAEA推荐值或已有研究结果在误差范围内一致. 对于USGS 45和USGS 47的测定结果与已有数据或推荐值接近, 特别是两者之间大于20 per meg的 $^{17}\text{O-excess}$ 值的差异也与已有研究结果一致. 本研究使用两种技术测试中国不同气候区的冬夏季节降水, 结果显示两种技术所测同一样品的值均具有良好的一致性, 并初步观测到不同季节降水样品的 $^{17}\text{O-excess}$ 值的变化, 为利用三氧同位素指标研究水文循环过程提供重要的技术支撑.

关键词 水循环, 三氧同位素, 光谱分析仪(Picarro), 质谱分析仪, 国际标准水, 降水

降水稳定同位素指标是研究现代大气水循环和历史时期气候变化的有力工具. 在过去的几十年中, 氢氧同位素比值($\delta^{18}\text{O}$, δD)作为重要的代用指标提供了关键气候信息^[1]. 两种指标组合形成的二次指标d-excess($\text{d-excess} = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$)因其在大气水循环过程中受到较少的动力学分馏影响, 被认为可以反映水汽源区的湿度变化而成为研究气候变化和大气水循环的重要指标^[2-4]. 然而在理论上, 水汽蒸发时源区的温度和湿度对d-excess值都有影响, 导致了降水中d-excess值的多解性, 进而限制指标的应用^[5,6]. 为寻求受到更少动力学过程影响的指标, 近年来, 水中含量最少的稳定氧同

位素 ^{17}O 受到重视, 并逐渐被开发使用. 其与 ^{18}O 结合的指标 $^{17}\text{O-excess}$ ($^{17}\text{O-excess} = \ln(\delta^{17}\text{O}/1000+1) - 0.528\ln(\delta^{18}\text{O}/1000+1)$)的变化在理论上主要受液态水蒸发形成水汽的过程中空气相对湿度的影响, 而水汽源区的温度以及水汽输送和降水形成过程的影响较小, 因此可以指示水汽源区蒸发过程中的相对湿度变化^[5,7,8]. 已有研究表明, 大气水循环过程导致降水中 $^{17}\text{O-excess}$ 值的变化幅度可以超过30 per meg(1 per meg = 10^{-6}). 使用特定技术能够分辨出这种差异, 因而该指标已被用于研究现代大气水循环过程和历史时期的气候重建^[5,9-14].

引用格式: 段鹏珍, Mahata S, 宗保云, 等. 质谱与光谱技术高精度测试水中三氧同位素的对比. 科学通报, 2021, 66: 4691-4699

Duan P Z, Mahata S, Zong B Y, et al. Comparison of mass spectrometry and spectroscopy methods applied to measurements of water triple oxygen isotopic compositions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4691-4699, doi: [10.1360/TB-2021-0773](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0773)

为了测定水中三氧同位素的组成, 基于稳定同位素质谱仪的技术率先得到了发展, 如电解法^[15]和初始的氟化还原法(F_2 、 BrF_5 、 CoF_3)^[16-20]. 但由于副产物混入^[15]、连续流测试^[20]以及气体转移过程同位素分馏^[15]等因素的影响, 上述方法获得的 ^{17}O -excess值的精度通常很差^[21]. 例如, Jabeen和Kusakabe^[17]以 BrF_5 为还原剂测定的 ^{17}O -excess精度为50~100 per meg, Baker等人^[20]使用 CoF_3 作为还原剂获得的数据精度在100 per meg左右(1 σ). 而为了准确分辨出不同降水样品之间较小的变化幅度, 需要将测试精度提高到小于10 per meg. 为此, Barkan和Luz^[21]在Baker等人^[20]的技术基础上作出了将流程自动化、增加 CoF_3 试剂量和使用质谱的双路模式测试 O_2 等改进措施, 得到了高精度的 $\delta^{17}O$ 和 $\delta^{18}O$ 值(0.02‰和0.03‰, 1 σ), 将 ^{17}O -excess的测试精度提高到小于5 per meg. 但是, 该方法使用有毒的 CoF_3 试剂作为还原剂, 并且对实验人员的操作技术要求较高, 因此目前只被世界上少数实验室掌握. 最近, 一种结合经典的 H_2O - CO_2 平衡分馏和高温铂催化 CO_2 - O_2 平衡交换法^[22-24]的技术被提出并用以测定水中的三氧同位素比值^[25], 得到了精度与 CoF_3 技术相媲美的结果. 此外, 随着光谱技术的发展和分辨率的提高, 研究人员通过增加进样次数(减少记忆效应)^[26-29]和延长积分时间^[28]的方式使用离轴集成腔输出光谱(OA-ICOS)^[26,29]或者波长扫描光腔衰荡光谱(WS-CRDS)分析仪^[27,28]能够直接测定水中氢与三氧同位素比值($\delta^{18}O$ 、 $\delta^{17}O$ 、 δD). 该技术直接分析液态或气态水, 中间不发生化学转化, 相比于传统的同位素质谱方法操作更加简单和安全. 已有研究表明, 光谱技术能够实现对水中 ^{17}O -excess值的高精度测定(<10 per meg).

目前, 国内针对水中三氧同位素组成测试技术的研究和报道除早期对氟化法技术的初步尝试外^[30]基本属于空白, 这使得对于理解大气水循环过程中 ^{17}O -excess的变化受到限制. 国外相关研究已描绘国内大部分地区自来水 ^{17}O -excess的时空变化特征^[31], 而不同时空降水 ^{17}O -excess的数据仍亟须补充. 需要指出的是, 尽管成都地区的次降水 ^{17}O -excess已有数据发表^[32], 但其值的变化范围在约-800~600 per meg, 远超过正常大气降水的范围, 可能是数据未标准化或者样品保存不当导致.

本研究在国内率先建立了高精度的 H_2O - CO_2 平衡分馏结合高温铂催化 CO_2 - O_2 平衡交换质谱技术水三氧同位素系统, 同时使用波长扫描光腔衰荡光谱技术(Pi-

carro L2140-i)测定几种国际标准水中的三氧同位素组成, 并将获得数据与前人研究结果对比以检验测试方法的可靠性和准确性. 研究将描述更多测试技术的细节和计算流程, 同时分析两种测试技术的优点和不足, 为其在中国地区的实际应用奠定基础. 此外, 本研究将两种技术用于测定中国不同气候区的冬夏季节降水三氧同位素, 初步判断降水 ^{17}O -excess值的季节性差异和变化范围.

1 实验技术设计和数据标准化

1.1 CO_2 - H_2O 平衡分馏- CO_2 - O_2 平衡交换质谱技术

CO_2 - H_2O 平衡分馏- CO_2 - O_2 平衡交换质谱技术(以下简称质谱法)包括 CO_2 - H_2O 平衡分馏和 CO_2 - O_2 平衡交换两个过程. 在 CO_2 - H_2O 平衡分馏过程中, 由于 CO_2 量相对于水来说非常小(比值约为1:1600), 其初始的氧同位素组成对于平衡分馏过程的影响可以忽略不计. 因此, 平衡分馏后水中氧同位素组成相比于初始值不变, 而 CO_2 与其处于平衡分馏状态. 平衡分馏后的 CO_2 在与 O_2 平衡交换过程中, 两种气体在高温铂的催化作用下迅速达到平衡状态, 最终通过收集和测试交换后的 O_2 同位素组成反算 H_2O 的氧同位素组成.

首先, 我们按照Epstein和Mayeda^[33]的方法进行 CO_2 与 H_2O 之间的平衡分馏(装置如图1): 将约2 mL的水注射进干净的玻璃容器(~20 mL)后密封并将其与真空系统连接(L1位置), 使用-80°C的冷阱冻住容器中的水后抽走其中的空气, 并重复解冻-冷冻-抽气过程以去除溶解在水中的空气. 然后, 将容器没入液氮冷阱(-196°C)中, 同时将约70 μ mol的 CO_2 转移至容器内, 随即将容器密封并与真空系统分离后置于恒温水浴槽(25.0 $\pm$ 0.1°C)中48 h, 以保证 CO_2 与 H_2O 达到完全的平衡分馏状态. 之后, 将容器从恒温水浴槽取出, 放入液氮中并与真空系统连接(L1位置), 将 H_2O 和 CO_2 冰冻后调整冷阱温度至-80°C, 从而使 CO_2 逸出而 H_2O 继续保持冰冻状态. 随后打开密封阀使容器中的 CO_2 扩散进入真空系统冷阱1(-196°C), 持续5 min, 再调整冷阱1的温度至-80°C使 CO_2 逸出并转移到冷阱2(-196°C), 持续4 min, 重复冷阱1的步骤并最终将 CO_2 冷冻收集至玻璃管(L2位置)封存. 需要强调的是, 系统中两个冷阱的作用是尽可能除去残存的水汽以保证 CO_2 的纯度, 避免后续 CO_2 - O_2 的平衡交换以及仪器测试分析受到水汽干扰. 整套装置使用Pfeiffer DUO3型旋片泵并保持实验

图1 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡分馏方法玻璃系统。其中V1~V8表示旋塞阀门(Kimble); L1和L2分别表示连接收集瓶或者盛水玻璃容器的位置; 方框中的P表示真空规

Figure 1 Schematic diagram of glass system for $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibrium fractionation method. Valves (Kimble) are represented by V1~V8; L1 and L2 indicate the locations to connect glass vessel for $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibrium and bottle for CO_2 collection; P in the square is the vacuum gauge

开始前系统的电阻式真空规表显真空度低于0.1 Pa.

纯化后的 CO_2 在质谱仪上测试同位素比值($\delta^{18}\text{O}$)后被冷冻回收, CO_2 收集瓶在 $\text{O}_2\text{-CO}_2$ 平衡交换系统内与 O_2 进行高温铂催化反应. 该流程按照Sha等人^[34]描述的方法进行(装置如图2^[35]), 真空系统使用Pfeiffer Hicube Eco型号的分子泵将真空维持在优于 1×10^{-2} Pa. 简要流程如下: 先将 CO_2 冻存(-196°C)至底部放置有海绵铂催化剂的石英反应管, 然后快速转移约等量的 O_2 至石英管内, 密闭后升温释放 CO_2 . 两种气体在 750°C 条件下密闭平衡交换30 min后, 打开出气阀门, CO_2 被冷冻于液氮冷阱中, O_2 被低温(-196°C)条件下内置5 Å分子筛的玻璃管收集10 min. 之后, 收样管与平衡分馏系统分离, 在 80°C 加热5 min以充分释放被分子筛吸附的 O_2 , 静置冷却后上机测试.

本研究使用MAT 253同位素质谱仪在双路模式下以已知同位素比值的 O_2 作为参考气进行测试分析. 每个样品分别进行3次测试(runs), 其中每次包含30个循环(cycles), 共获得90个数据. 最后, 将去除异常值后的数据平均值作为 O_2 样品的氧同位素比值. 鉴于研究使用MAT 253同位素质谱仪参数优化后的离子源最大线性范围为5000~9000 mV, 同时考虑到 O_2 样品量以及仪器在双路模式下样品侧波纹管的压缩程度, 每次测试开始前样品和参考气的信号强度均自动调至7000 mV的预设初始值^[34,36]. 该测试方法测定的 O_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 误差分别为0.012‰~0.018‰和0.023‰~

0.030‰(1σ).

1.2 波长扫描光腔衰荡光谱技术

本研究使用配备自动进样系统和汽化模块的Picarro L2140-i水同位素分析仪(以下简称光谱法)测定水的三氧同位素比值. 标准水被分装至300 μL 的进样瓶, 按照 $\delta^{18}\text{O}$ 值从高到低的顺序依次放置于样品托盘内, 即VSMOW2、USGS 45、USGS 47、GISP、SLAP2. 每个样品均在相邻位置重复放置, 其中第一个作为调节瓶以尽量避免记忆效应的影响. 用5 μL 的微量进样针将约1.6 μL 液态水注射至汽化室, 经过充分汽化后, 水汽被载气(高纯氮气)带入光谱仪中进行分析, 测试过程中光腔内的水汽浓度维持在约20000 ppmv(parts per million (volumn)). 本研究基于Schauer等人^[28]采用的延长积分时间和选取专用数据(private data)进行标准化的策略并进行以下改动: (1) 为充分去除记忆效应, 在每一个不同样品前均设置调节瓶并注射6次, 调节瓶获得的数据不参与后续计算; (2) 样品的积分时间从仪器默认值约200 s增加至600 s(Schauer等人^[28]研究的积分时间约为500 s)以获得更多的有效数据, 减少数据波动导致的误差; (3) 使用协调数据(coordinator data)而非专用数据进行标准化.

1.3 数据标准化

为了在同一尺度上对比不同实验室和方法测定的

图2 CO₂-O₂平衡交换反应系统. 根据文献[35]修改

Figure 2 Schematic diagram of CO₂-O₂ equilibration system. Modified from Ref. [35]

水中氧同位素组成, 通常需要根据某种数据标准化方案将实测值校准到VSMOW-SLAP尺度. 本研究用质谱和光谱两种方法测定的数据均使用已被证明与VSMOW、SLAP具有相似的氧同位素组成的国际通用水标准VSMOW2及SLAP2^[37]进行数据标准化, 采用Schoenemann等人^[38]推荐的方法将标准水及降水样品实测值校正至VSMOW-SLAP尺度.

对于质谱法, 首先使用VSMOW2与CO₂之间的¹⁸O和¹⁷O的平衡分馏系数来计算所有水标准的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 值, 然后根据式(1)将数据标准化:

$$\delta^* \text{O}_{\text{sample/VSMOW-SLAP}}^{\text{normalized}} = \delta^* \text{O}_{\text{sample/VSMOW}}^{\text{measured}} \times (\delta^* \text{O}_{\text{SLAP2/VSMOW}}^{\text{measured}} / \delta^* \text{O}_{\text{SLAP2/VSMOW}}^{\text{assigned}}), \quad (1)$$

其中, $\delta^* \text{O}_{\text{sample/VSMOW}}^{\text{measured}}$ 表示根据VSMOW2-CO₂分馏系数计算出的水标准样品的实测值; $\delta^* \text{O}_{\text{SLAP2/VSMOW}}^{\text{measured}}$ 是通过实测计算的SLAP2值; $\delta^* \text{O}_{\text{SLAP2/VSMOW}}^{\text{assigned}}$ 表示SLAP2的设定标准值; *表示17或者18.

在光谱法中, VSMOW2和SLAP2标准水样分别被放置于测试队列的首与尾用于数据标准化, 将VSMOW2和SLAP2的仪器实测值与设定标准值进行数学线性回归拟合后, 将回归方程的斜率和截距应用于其他标准水样的实测值, 实测值转变为标准设定值的转换公式为

$$\delta^* \text{O}_{\text{sample/VSMOW-SLAP}}^{\text{normalized}} = a \delta^* \text{O}_{\text{sample}}^{\text{measured}} + b, \quad (2)$$

式中, a 和 b 分别为线性回归拟合参数的斜率和截距, $\delta^* \text{O}_{\text{sample}}^{\text{measured}}$ 和 $\delta^* \text{O}_{\text{sample/VSMOW-SLAP}}^{\text{normalized}}$ 分别为仪器的实测值和标准化值, *表示17或者18. 经过计算检验证明, 该方法与Schoenemann等人^[38]推荐使用的校准方法是一致的, 因此不会影响数据结果.

2 结果与讨论

2.1 国际标准水样GISP测定

GISP是由国际原子能机构(IAEA)配制的 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于VSMOW和SLAP之间的国际通用水样标准, 经常用于检验水中氧同位素组成测试技术和数据标准化方法的准确性. 本研究使用光谱法对GISP共进行了8次测试, 并将实测值标准化至VSMOW-SLAP尺度, 结果的平均值如表1所示. $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 和 $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 的平均值分别为 $-24.80\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ 与 $-13.15\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ (1 σ). IAEA推荐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 值^[39]为 $-24.78\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$, 已有研究获得的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 平均值为 $13.16\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ ^[38]. 综合对比表明, 光谱法测定的GISP氧同位素组成接近于推荐值或者已有的研究数据. 对¹⁷O-excess_{VSMOW-SLAP}来说, 光谱法测定的平均值为 26 ± 8 per meg(1 σ), 与前人研究的平均结果 22 ± 11 per meg

在误差范围内一致。值得一提的是, Berman等人^[26]使用光谱法测定GISP的值为 23 ± 2 per meg, 在不同实验室使用氟化技术测定的值分别为 25 ± 3 per meg和 32 ± 6 per meg. 综合以上结果, 光谱法得到的结果与推荐值或者前人研究的数值在误差范围内是一致的, 证明该测试方法的可靠性和准确性。

本研究使用质谱法多次测定GISP标准水样的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 和 $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 的平均值(表1)分别为 $-24.82\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ 与 $-13.16\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$, $^{17}\text{O-excess}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 的值为 21 ± 6 per meg. 该数据也与推荐值或者前人研究的结果一致, 并且与使用光谱法得到的数据也具有很好的可比性。

2.2 USGS 45和USGS 47标准测定

除了GISP之外, 本研究测试了另外两种由美国地质调查局(USGS)配制的国际水样标准(USGS 45和USGS 47)以检验两种技术能否区分出不同样品之间 $^{17}\text{O-excess}$ 值的差异。数据结果如表1所示, 两种方法获得的标准水样 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 值均与推荐值^[40,41]接近, $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 和 $^{17}\text{O-excess}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 的测试值均接近于Berman等人^[26]的测试结果。本研究采用的质谱及光谱法测定的USGS 45与USGS 47之间的差异为23和26 per meg, 与已有研究获得的26 per meg高度一致。这充

分说明, 两种方法不仅能够精准地测定水样的三氧同位素组成, 并且能够分辨出不同水样品中 $^{17}\text{O-excess}$ 值的差异, 进一步证明了两种方法的可靠性以及可应用性。

2.3 中国不同气候区的降水样品测试

本研究首次使用两种技术测定了南京、西安、乌鲁木齐冬夏两季的降水样品。3个地点的降水 $^{17}\text{O-excess}$ 分别代表了东亚夏季风区、季风边缘区、西风带地区的典型值, 结果如表2所示。可以看出, 两种技术所得到的单个样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 及 $^{17}\text{O-excess}$ 值之间不存在显著差异, 证明两种技术均可应用于真实降水样品的测试。从初步的数据来看, 西安和南京地区降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值在冬季偏正而夏季偏负, 且相差较大, 而 $^{17}\text{O-excess}$ 值的变化比较复杂, 基于目前的数据难以得到季节性变化的结论。乌鲁木齐冬季降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值低于夏季, 且降水样品 $^{17}\text{O-excess}$ 值的季节变化比较一致, 呈现夏季低而冬季大的特征, 但是该变化特征需要后续更多数据的验证。使用12组数据计算得到的3个地区大气降水线为

$$\delta^{18}\text{O} = 0.5273\delta^{17}\text{O} + 0.016, \quad (3)$$

其中, $\delta^{18}\text{O} = \ln(\delta^{18}\text{O}/1000+1)$, $\delta^{17}\text{O} = \ln(\delta^{17}\text{O}/1000+1)$ 。该降水线的斜率值介于Luz和Barkan^[5]获得的大气降水

表 1 Picarro L2140-i和质谱法测量的GISP、USGS 45、USGS 47的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O-excess}$ 数据及其与推荐值和前人研究结果的比较^{a)}
Table 1 Summary of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O-excess}$ values of GISP, USGS 45 and USGS 47 determined by Picarro L2140-i and mass spectrometry methods, and comparison with previously reported and/or recommended values

样品	方法/数据来源	$\delta^{17}\text{O}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$^{17}\text{O-excess}(\text{per meg})$
USGS 45	光谱法	-1.19 ± 0.02	-2.26 ± 0.03	11 ± 4
	质谱法	-1.18 ± 0.02	-2.27 ± 0.03	13 ± 3
	Berman等人 ^[26]	-1.17 ± 0.02	-2.25 ± 0.03	13 ± 9
	USGS ^[40]		-2.238 ± 0.011	
USGS 47	光谱法	-10.5 ± 0.01	-19.86 ± 0.03	37 ± 7
	质谱法	-10.49 ± 0.02	-19.84 ± 0.03	36 ± 6
	Berman等人 ^[26]	-10.47 ± 0.02	-19.81 ± 0.03	39 ± 6
	USGS ^[41]		-19.80 ± 0.02	
GISP	光谱法	-13.15 ± 0.02	-24.80 ± 0.03	26 ± 8
	质谱法	-13.16 ± 0.02	-24.82 ± 0.03	21 ± 6
	Schoenemann等人 ^[38]	-13.16 ± 0.05	-24.82 ± 0.08	22 ± 11
	Berman等人 ^[26]	-13.12 ± 0.03	-24.74 ± 0.03	23 ± 2
	IAEA ^[39]		-24.78 ± 0.08	

a) 数据均校准到VSMOW-SLAP尺度, 数据的误差表示均为 1σ

表 2 Picarro L2140-i和质谱法测量的中国不同气候区的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 和 ^{17}O -excess数据对比**Table 2** Comparison of precipitation $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ and ^{17}O -excess from different climatic regions determined by Picarro L2140-i and mass spectrometry methods

地点	日期	光谱法			质谱法		
		$\delta^{17}\text{O}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	^{17}O -excess(per meg)	$\delta^{17}\text{O}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	^{17}O -excess(per meg)
西安	2017-06-06	-1.02	-1.97	16 ± 2	-1.07	-2.07	20 ± 6
	2017-07-06	-4.73	-9.03	41 ± 4	-4.77	-9.11	43 ± 2
	2018-01-24	-4.12	-7.80	12 ± 2	-4.15	-7.86	17 ± 2
	2018-01-27	-3.97	-7.57	29 ± 5	-3.93	-7.49	33 ± 5
南京	2017-06-28	-4.12	-7.82	14 ± 4	-4.13	-7.85	15 ± 6
	2017-07-05	-4.08	-7.72	26 ± 3	-4.06	-7.72	20 ± 4
	2018-01-02	-3.42	-6.55	30 ± 5	-3.41	-6.49	26 ± 5
	2018-01-16	-6.08	-11.52	23 ± 6	-6.07	-11.51	28 ± 7
乌鲁木齐	2018-01-27	-14.04	-26.48	32 ± 5	-14.00	-26.40	35 ± 8
	2018-02-16	-10.54	-19.93	35 ± 6	-10.6	-20.05	36 ± 4
	2018-08-12	-1.66	-3.16	9 ± 7	-1.73	-3.3	13 ± 6
	2018-08-30	-3.04	-5.76	3 ± 7	-2.97	-5.62	9 ± 6

a) 所有数据均标准化到VSMOW-SLAP尺度, ^{17}O -excess值的误差水平为 1σ

线斜率(0.528)与Aron等人^[42]的计算值(0.5267)之间, 明显低于Tian等人^[31]获得的中国地区自来水的斜率0.5290. 对于截距值, 本研究得到的结果(0.016)明显低于Tian等人^[31]获得的中国地区自来水的结果(接近0.05), 略低于Luz和Barkan^[5]研究的大气降水线的结果(0.032), 与Aron等人^[42]研究得出的0.013最为接近. Tian等人^[31]对中国自来水的测试结果显示, 中国西北地区的斜率(0.5281)和截距(0.041)低于东南地区(分别为0.5290和0.049), 并且不同季节之间也不相同. 因此, 我们推测本研究获得值与Tian等人^[31]研究获得值的差异可能是由本研究数据量以及覆盖的季节不足导致, 后续更多的降水样品测试结果将提供更加准确的大气降水线及其相互对比结果.

2.4 两种技术的优势与应用

综合以上测试结果可见, 本研究使用的光谱和质谱法均能够准确且高精度地测定液态水中三氧同位素的组成, 因此均可以应用于真实样品的测试. 两种技术的优劣如下: 光谱法操作方便、高效便捷、样品需求量低(单次低至300 μL)且人工操作时间短, 能够获得 δD 以及 d-excess 数据. 但是同一批次样品标准值的校正依赖于标准水样的测试结果, 若标准水样的结果出现偏差, 将影响整批样品的测试结果. 因此, 需要在每批次的测试样品中加入质量控制样品以监测数据的波动

并剔除不合格批次. 此外, 该技术还受到进样针的清洁程度和水样内矿物质含量的影响. 质谱法的特点是单个样品之间不相互影响, 且实验室标准不需要每天重复测量. 但是该技术由于在本研究中未实现流程自动化, 需要人工操作的时间较长, 样品的需求量大(单次不低于1.5 mL).

3 结论

本研究分别使用质谱和光谱法测定VSMOW2、SLAP2、GISP、USGS 45和USGS 47五种国际标准水样的三氧同位素组成, 并采用数据标准化方法校正其测量值. 结果表明, 两种技术都能够精准地测量水中的三氧同位素组成, 且相互之间具有可比性. 其中, 两种技术测定的GISP的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 值与IAEA推荐值在误差范围内一致, 质谱和光谱法测量的 $^{17}\text{O-excess}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 值分别为 26 ± 8 和 21 ± 6 per meg (1σ), 接近于已有研究测量的平均值 22 ± 11 per meg (1σ). 此外, 对于USGS 45和USGS 47的测量结果证实, 两种技术的结果与前人的研究结果接近, 并且均能够分辨出不同水样之间的 $^{17}\text{O-excess}$ 差异. 由此说明, 光谱和质谱法均有良好的准确性和精度, 研究采取的数据标准化方案也是可靠的. 两种测试技术各有优缺点, 后续研究要按需选择或者将两种技术结合以相互验证. 在本研究中, 两种技术首次被应用于南京、西安、

乌鲁木齐冬夏季的降水三氧同位素指标测定, 结果显示, 两种技术对于真实水样的测试结果在误差范围内一致. 与乌鲁木齐相比, 南京和西安冬夏季各两次降水的 ^{17}O -excess值季节性变化的一致性较差. 总的

来说, 两种技术均适用于水文过程中液态水三氧同位素组成的测定, 为使用三氧同位素指标研究大气水循环过程以及历史时期的水文气候变化提供重要的技术支持.

参考文献

- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, 16: 436–468
- Jouzel J, Merlivat L, Lorius C. Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum. *Nature*, 1982, 299: 688–691
- Jouzel J, Stievenard M, Johnsen S J, et al. The GRIP deuterium-excess record. *Quat Sci Rev*, 2007, 26: 1–17
- Bowen G J, Ehleringer J R, Chesson L A, et al. Stable isotope ratios of tap water in the contiguous United States. *Water Resour Res*, 2007, 43: W03419
- Luz B, Barkan E. Variations of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in meteoric waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 6276–6286
- Risi C, Landais A, Winkler R, et al. Can we determine what controls the spatio-temporal distribution of d-excess and ^{17}O -excess in precipitation using the LMDZ general circulation model? *Clim Past*, 2013, 9: 2173–2193
- Angert A, Cappa C D, DePaolo D J. Kinetic ^{17}O effects in the hydrologic cycle: Indirect evidence and implications. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 3487–3495
- Uemura R, Barkan E, Abe O, et al. Triple isotope composition of oxygen in atmospheric water vapor. *Geophys Res Lett*, 2010, 37: L04402
- Landais A, Barkan E, Yakir D, et al. The triple isotopic composition of oxygen in leaf water. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 4105–4115
- Landais A, Barkan E, Luz B. Record of $\delta^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}_{\text{excess}}$ in ice from Vostok Antarctica during the last 150000 years. *Geophys Res Lett*, 2008, 35: L02709
- Barkan E, Luz B. The relationships among the three stable isotopes of oxygen in air, seawater and marine photosynthesis. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2011, 25: 2367–2369
- Levin N E, Raub T D, Dauphas N, et al. Triple oxygen isotope variations in sedimentary rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 139: 173–189
- Schoenemann S W, Steig E J, Ding Q, et al. Triple water-isotopologue record from WAIS Divide, Antarctica: Controls on glacial-interglacial changes in $^{17}\text{O}_{\text{excess}}$ of precipitation. *J Geophys Res Atmos*, 2014, 119: 8741–8763
- Winkler R, Landais A, Sodemann H, et al. Deglaciation records of ^{17}O -excess in East Antarctica: Reliable reconstruction of oceanic normalized relative humidity from coastal sites. *Clim Past*, 2012, 8: 1–16
- Meijer H A J, Li W J. The use of electrolysis for accurate $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope measurements in water. *Isot Environ Health Stud*, 1998, 34: 349–369
- O'Neil J R, Epstein S. A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. *J Geophys Res*, 1966, 71: 4955–4961
- Jabeen I, Kusakabe M. Determination of $\delta^{17}\text{O}$ values of reference water samples VSMOW and SLAP. *Chem Geol*, 1997, 143: 115–119
- Bottinga Y, Craig H. Oxygen isotope fractionation between CO_2 and water, and the isotopic composition of marine atmospheric CO_2 . *Earth Planet Sci Lett*, 1968, 5: 285–295
- Brenninkmeijer C A M, Röckmann T. A rapid method for the preparation of O_2 from CO_2 for mass spectrometric measurement of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 1998, 12: 479–483
- Baker L, Franchi I A, Maynard J, et al. A technique for the determination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic ratios in water from small liquid and solid samples. *Anal Chem*, 2002, 74: 1665–1673
- Barkan E, Luz B. High precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in H_2O . *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19: 3737–3742
- Mahata S, Bhattacharya S K, Wang C H, et al. Oxygen isotope exchange between O_2 and CO_2 over hot platinum: An innovative technique for measuring $\Delta^{17}\text{O}$ in CO_2 . *Anal Chem*, 2013, 85: 6894–6901
- Mahata S, Bhattacharya S K, Liang M C. An improved method of high-precision determination of $\Delta^{17}\text{O}$ of CO_2 by catalyzed exchange with O_2 using hot platinum. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 119–131
- Barkan E, Musan I, Luz B. High-precision measurements of $\delta^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}_{\text{excess}}$ of NBS19 and NBS18. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2015, 29: 2219–2224
- Affek H P, Barkan E. A new method for high-precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in H_2O . *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2018, 32: 2096–2097

- 26 Berman E S F, Levin N E, Landais A, et al. Measurement of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, and ^{17}O -excess in water by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry. *Anal Chem*, 2013, 85: 10392–10398
- 27 Steig E J, Gkinis V, Schauer A J, et al. Calibrated high-precision ^{17}O -excess measurements using cavity ring-down spectroscopy with laser-current-tuned cavity resonance. *Atmos Meas Tech*, 2014, 7: 2421–2435
- 28 Schauer A J, Schoenemann S W, Steig E J. Routine high-precision analysis of triple water-isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 2059–2069
- 29 Tian C, Wang L, Novick K A. Water vapor $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer-sensitivity to water vapor concentration, delta value and averaging-time. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 2077–2086
- 30 Yu T T, Gan Y Q, Liu C F, et al. A new technique for the determination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic ratios in micro-liter water (in Chinese). *Geol Sci Tech Inf*, 2010, 29: 121–125 [余婷婷, 甘义群, 刘存富, 等. 微量水 $\delta(^{17}\text{O})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ CoF_3 法线外同时测试新技术. 地质科技情报, 2010, 29: 121–125]
- 31 Tian C, Wang L, Tian F, et al. Spatial and temporal variations of tap water ^{17}O -excess in China. *Geochim Cosmochim Acta*, 2019, 260: 1–14
- 32 Hu Y, Liu G D, Meng Y C, et al. Analysis of stable hydrogen and oxygen isotope characteristics and vapor sources of event-based precipitation in Chengdu (in Chinese). *Environ Sci*, 2019, 40: 1179–1187 [胡月, 刘国东, 孟玉川, 等. 成都降水稳定氢氧同位素特征及水汽来源分析. 环境科学, 2019, 40: 1179–1187]
- 33 Epstein S, Mayeda T. Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochim Cosmochim Acta*, 1953, 4: 213–224
- 34 Sha L, Mahata S, Duan P, et al. A novel application of triple oxygen isotope ratios of speleothems. *Geochim Cosmochim Acta*, 2020, 270: 360–378
- 35 Sha L J, Duan P Z, Mahata S, et al. The application of a novel technique of triple oxygen isotope ratios in speleothems (in Chinese). In: National Symposium on Gas Isotope Technology and Earth Science Applications, 2019 [沙丽娟, 段鹏珍, Mahata S, 等. 三氧同位素新技术在石笋古气候领域的应用. 见: 第二届全国气体同位素技术与地球科学应用研讨会, 2019]
- 36 Sha L, Mahata S, Duan P, et al. Preparation of high-precision CO_2 with known triple oxygen isotope for oxygen isotope analysis. *Isot Environ Health Stud*, 2021, 57: 443–456
- 37 Lin Y, Clayton R N, Gröning M. Calibration of $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of international measurement standards—VSMOW, VSMOW2, SLAP, and SLAP2. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2010, 24: 773–776
- 38 Schoenemann S W, Schauer A J, Steig E J. Measurement of SLAP2 and GISP $\delta^{17}\text{O}$ and proposed VSMOW-SLAP normalization for $\delta^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}_{\text{excess}}$. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2013, 27: 582–590
- 39 Gonfiantini R, Stichler W, Rozanski K. Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. IAEA-TECDOC, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1995, 825: 13–29
- 40 Lorenz J M, Tarbox L, Buck B, et al. Biscayne aquifer drinking water (USGS45): A new isotopic reference material for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements of water. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2014, 28: 2031–2034
- 41 Qi H, Lorenz J M, Coplen T B, et al. Lake Louise Water (USGS47): A new isotopic reference water for stable hydrogen and oxygen isotope measurements. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2014, 28: 351–354
- 42 Aron P G, Levin N E, Beverly E J, et al. Triple oxygen isotopes in the water cycle. *Chem Geol*, 2020, 565: 120026

Summary for “质谱与光谱技术高精度测试水中三氧同位素的对比”

Comparison of mass spectrometry and spectroscopy methods applied to measurements of water triple oxygen isotopic compositions

Pengzhen Duan, Sasadhar Mahata, Baoyun Zong, Lijuan Sha, Pu Zhang, Youfeng Ning & Hai Cheng*

Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

* Corresponding author, E-mail: cheng021@xjtu.edu.cn

High-precision measurements of oxygen isotopic compositions in water are of great importance for understanding regional and global hydrological cycles and historical hydroclimate change. Several methods have been developed to determine the triple oxygen isotopic proxy (^{17}O -excess) in water. However, these methods are not applicable because of poor precision or poisonous compound utilisation. Recently, a method based on $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibration followed by an isotopic exchange between CO_2 and O_2 catalysed by hot platinum, was developed to measure water ^{17}O -excess with high precision (less than 10 per meg, 1 per meg = 10^{-6}). It has also been demonstrated that this method has the capability to obtain sufficiently precise water ^{17}O -excess values, by performing more injections per sample and/or giving longer integration time per injection. Here, we describe the water ^{17}O -excess measurement method using cavity ring-down spectroscopy (Picarro L2140-i) and mass spectrometry (MAT 253) devices, the latter of which comprises $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibrium and $\text{CO}_2\text{-O}_2$ equilibration systems that produce pretreated O_2 for measurement. The excellent agreement between the oxygen isotopic compositions of international standard waters, derived from both methods, and the recommended or previously reported values, confirms the reliability and accuracy of the two methods. Each method has advantages and disadvantages in terms of efficiency, sensitivity to environmental disturbance, sample quantity demand, and so on.

Repeated measurements of Greenland Ice Sheet Precipitation (GISP) were performed to check the reliability of the data normalisation method to the Vienna Standard Mean Ocean Water-Standard Light Antarctic Precipitation (VSMOW-SLAP) scale. For the Picarro method, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ and $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ values equalled $-24.80\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ and $-13.15\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$, respectively (1σ), while for the mass spectrometry method, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ and $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ values equalled $-24.82\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ and $-13.16\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$, respectively (1σ). The International Atomic Energy Agency (IAEA) reported a GISP $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ value of $-24.76\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ (1σ), and the average GISP $\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ value from previous studies is $-13.12\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$. ^{17}O -excess values were calculated from oxygen isotope ratios, and we obtained an average value of 26 ± 8 and 21 ± 6 per meg (1σ) for the Picarro and mass spectrometry methods, respectively, both of which are close to the average of previously reported values (22 ± 11 per meg). Collectively, these results demonstrate that both methods can be used to obtain accurate water triple oxygen isotopes with high precision. Moreover, both methods reproduce the previously reported 26 per meg difference between USGS 45 and USGS 47 ^{17}O -excess values. This demonstrates the ability of the methods to distinguish the differences in precipitation, atmospheric vapour, cave drip water, and ice core water samples.

Triple oxygen isotope measurement methods were applied to determine summer and winter precipitation ^{17}O -excess values from Nanjing, Xi'an, and Urumqi, which exhibit distinct spatiotemporal differences. Although the precipitation $\delta^{18}\text{O}$ values in Nanjing and Xi'an were significantly greater in winter and lower in summer, seasonal changes in ^{17}O -excess appear complex, and thus more data are required. The precipitation $\delta^{18}\text{O}$ values from Urumqi show the opposite pattern, with higher ^{17}O -excess values in winter. Additional measurements are required to confirm this pattern.

hydrological cycle, triple oxygen isotopes, spectroscopy (Picarro), mass spectrometry, international standard waters, precipitation

doi: [10.1360/TB-2021-0773](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0773)