

ICS

T/GXDSL

团 体 标 准

T/GXDSL 201—2025

低氘水氘含量检测方法

Method for Determination of Deuterium Content in Low Deuterium Water

征求意见稿

2025 - - 发布

2025 - - 实施

广西电子商务企业联合会 发布

目 次

前 言 II

一、引言 1

二、范围 1

三、规范性引用文件 1

四、术语和定义 2

五、方法原理 3

六、试剂与材料 4

七、仪器设备 5

八、样品采集与保存 5

九、试验步骤 6

十、结果计算与表示 7

十一、质量保证与控制 8

十二、附则 9

前 言

本文件依据GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广西产学研科学研究院提出。

本文件由广西电子商务企业联合会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

低氘水氘含量检测方法

一、引言

随着低氘水在饮用水、医疗健康及科研等领域应用的日益拓展，对其核心指标——氘含量的准确、可靠检测成为产品质量控制、市场监管和科学研究的关键基础。氘含量是低氘水区别于普通饮用水的本质特征，其检测结果的准确性与可比性直接关系到产品的分级定档、功效研究以及消费者的权益保障。当前，氘含量检测涉及稳定同位素比值质谱等精密分析技术，而国内尚缺乏专门针对低氘水这一特定基体、且覆盖从样品采集到结果报告全过程的统一检测方法标准。各实验室在样品处理、仪器校准、数据计算和质量控制方面存在差异，导致检测结果的可比性和公信力受到影响。

为规范低氘水产品中氘含量的检测活动，统一技术要求和操作流程，确保检测数据的准确性、重现性和可比性，提升行业整体检测技术水平，广西产学研科学研究院依据《中华人民共和国标准化法》、《团体标准管理规定》及国家认证认可相关法规，组织制定了本团体标准。本标准在充分研究国内外稳定同位素分析技术标准与规范的基础上，结合低氘水样品特性与检测实践，规定了适用于低氘水氘含量检测的术语定义、方法原理、试剂与材料、仪器设备、样品采集与保存、试验步骤、结果计算与表示、精密度与测量不确定度以及质量保证与控制等全方位要求。本标准的制定与实施，旨在为生产企业的出厂检验、第三方检测机构的认证检测、科研单位的分析研究以及政府部门的监督检查提供科学、统一、权威的技术依据，从而促进低氘水行业健康、有序发展。

二、范围

本标准规定了低氘水中氘含量（以 δD 值表示，亦可换算为氘原子数浓度或氘丰度）的检测方法，该方法基于高温裂解/元素分析-稳定同位素比值质谱法（TC/EA-IRMS），也可兼容经过验证的气-水平衡法或激光光谱法作为补充或筛选方法。

本标准适用于各类包装饮用低氘水、低氘水生产用原水及中间产品、以及其他液态样品中氘含量的精确测定。

本标准的测量范围适用于 δD 值在 -500% 至 $+50\%$ 之间（相对于 VSMOW）的样品。对于超出此范围的样品，应评估方法的适用性并采取必要的措施。

三、规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 6379.1-2018 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义

GB/T 6379.2-2019 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 15000.3-2023 标准样品工作导则 第3部分：标准样品定值的一般原则和统计方法

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1135-2022 化学分析测量不确定度评定

JJG 2096-2017 同位素丰度测量仪检定规程

GB/T 33087-2016 仪器分析用高纯水规格及试验方法

GB/T 42489-2023 稳定同位素比质谱法通则

DZ/T 0184.19-2020 同位素地质样品分析方法 第19部分：水中氢氧稳定同位素测定 高温裂解/元素分析-稳定同位素比值质谱法

ISO 3696:1987 分析实验室用水规格和试验方法 (Water for analytical laboratory use — Specification and test methods)

IAEA Technical Reports Series No. 825, 2022: Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements

IAEA-TECDOC-1978, 2021: Practical Guidelines for the Application of the Laser Absorption Spectroscopy Isotope Analyzers for the Measurement of Light Stable Isotopes in Water

四、术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

(一) 低氘水

符合相关产品标准定义的，氘含量低于天然水典型值的饮用水或其他用途的水。

(二) 氘含量

水中氘 (^2H 或 D) 的丰度或浓度。在本标准中，通常以 δD 值 (千分差) 作为主要报告形式。

(三) δD 值

样品中氢同位素比值 (D/H) 相对于国际标准维也纳标准平均海水 (VSMOW) 的千分偏差，计算公式为：

$$\delta\text{D} (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{VSMOW}}) - 1] \times 1000$$

式中：

R_{sample} —— 样品中 D 与 ^1H 的丰度比 (D/H)；

R_{VSMOW} —— VSMOW 标准物质中 D 与 ^1H 的丰度比，其约定值为 $(155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ 。

(四) 维也纳标准平均海水 (VSMOW)

国际原子能机构 (IAEA) 定义和分发的一级氢氧稳定同位素国际测量标准物质，是 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测量的基准零点。

(五) 标准轻南极降水 (SLAP)

国际原子能机构 (IAEA) 定义和分发的二级氢氧稳定同位素国际测量标准物质，其 δD 值相对于

VSMOW 约为-428‰，用于标尺的校准。

（六）实验室工作标准

经国际或国家一级、二级标准物质准确校准，用于日常仪器校准和质量控制的稳定同位素参考水样。

（七）测量精密度

在规定条件下，对同一均匀样品进行多次独立测量，所得结果之间的一致程度。通常以标准偏差(SD)或相对标准偏差(RSD)表示。

（八）标准测量不确定度

根据所用到的信息，表征赋予被测量值分散性的非负参数。本标准中主要考虑 A 类评定（由观测列统计分析）和 B 类评定（由其他方法评估）。

（九）同位素分馏

在样品处理、制备或分析过程中，由于物理或化学作用导致轻、重同位素在不同相或化合物间分配比例发生改变的现象。应采取措施最小化其影响。

五、方法原理

（一）高温裂解/元素分析-稳定同位素比值质谱法（TC/EA-IRMS）

本方法为仲裁法和基准法。微量水样（通常为 0.1 μL 至 2 μL）在高温（通常 ≥ 1400 °C）反应管中，在特定催化剂（如玻璃碳、高纯石墨等）存在下瞬间裂解，生成氢气（H₂）和一氧化碳（CO）。反应方程式可简化为： $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ 。生成的 H₂ 经气相色谱柱（通常为分子筛柱）分离后，导入稳定同位素比值质谱仪（IRMS）的离子源。在电子轰击下，H₂ 分子被电离产生 H₂⁺ 离子流，质谱仪在质量电荷比（m/z）2（H₂⁺）和 3（HD⁺）处同时或顺序接收离子流强度。通过测量样品与参考气（已知同位素组成的纯 H₂）在 m/z 3 与 m/z 2 离子流强度的比值，结合仪器内部的非线性校正和同位素标尺，计算出样品水的 δD 值。该方法样品用量少，分析速度快，精度高，且不受水样中盐分等杂质的显著干扰（经适当校正后）。

（二）气-水平衡法（离线制备法）

作为替代或验证方法。水样与已知同位素组成的氢气（或与已知同位素组成的水样与氢气）在恒温条件下进行充分同位素交换平衡。平衡后，收集气相中的氢气，通过双路进气系统或气相色谱-燃烧-同位素比值质谱（GC-C-IRMS）系统测量其氘同位素组成。根据质量平衡和分馏系数，反推计算原始水样的 δD 值。该方法精度较高，但流程相对繁琐，耗时较长。

（三）激光吸收光谱法（LAS）

作为快速筛查或在线监测方法。基于氘化水分子 (HD_2O) 与普通水分子 (H_2O) 在近红外或中红外波段具有不同的特征吸收谱线。激光光束穿过待测水样 (通常为气相或液相等效气相), 通过测量特定波长下 HD_2O 和 H_2O 吸收光谱的强度比, 结合校准曲线, 直接计算出水样的氘含量 (通常以摩尔分数或 δD 值表示)。该方法可实现原位、快速、连续测量, 但测量精度通常略低于质谱法, 且需注意温湿度、压力及样品基质的影响。

本标准主要详述高温裂解/元素分析-稳定同位素比值质谱法 (TC/EA-IRMS) 的操作规程。使用气-水平衡法或激光光谱法时, 其精密度与正确度必须通过与 TC/EA-IRMS 法的比对验证, 并满足第 9 章的质量控制要求。

六、试剂与材料

除非另有说明, 在分析中使用确认为分析纯及以上的试剂和符合 GB/T 33087-2016 规定的一级水或 ISO 3696:1987 规定的 1 级水。用于仪器校准的标准物质水样应使用专门的低氘或已知同位素组成的高纯水。

(一) 参考标准物质

1. 国际标准物质: 维也纳标准平均海水 (VSMOW, IAEA) 或等效物; 标准轻南极降水 (SLAP, IAEA) 或等效物。用于建立同位素标尺。
2. 国家有证标准物质 (CRM): 经计量主管部门批准的、定值准确的水中氢氧同位素标准物质。
3. 实验室工作标准 (LWS): 至少两个不同 δD 值 (例如一个接近天然水, 一个接近典型低氘水) 的稳定同位素参考水样, 其值已通过国际或国家一级、二级标准物质精确校准, 不确定度已知。工作标准应储存于密封性良好的玻璃安瓿瓶或带硅胶/PTFE 垫片的螺纹口玻璃瓶中, 避免光照和频繁开启。

(二) 载气与参考气

1. 高纯氦气 (He): 纯度 $\geq 99.999\%$, 用于作为 TC/EA 的载气和 IRMS 的稀释气。需安装氧气捕集阱和水分捕集阱。
2. 高纯氢气 (H_2): 纯度 $\geq 99.999\%$, 用作 IRMS 的参考气。参考气的同位素组成 (δD 值) 应保持长期稳定, 并通过标准物质定期监控。

(三) 反应管填料与消耗品

1. 玻璃碳颗粒或高纯石墨颗粒: 用于 TC/EA 反应管, 作为高温裂解反应的催化剂和碳源。应使用仪器厂商推荐规格。
2. 银棉或高氯酸镁: 用于反应管后端, 吸收裂解产生的卤化物和多余水分。
3. 气相色谱柱: 填充分子筛 (如 5\AA) 的不锈钢或石英毛细管柱, 用于分离 H_2 和 CO 。
4. 样品杯或样品瓶: 用于自动进样器的惰性材质 (如银箔、锡箔) 制成的微量样品杯, 或用于手动进样的带密封垫的玻璃微量注射器。

(四) 其他材料

密封样品瓶 (如 2 mL 带 PTFE/硅胶垫片的螺纹口色谱瓶)、微量进样器 ($0.5\ \mu\text{L}$, $1.0\ \mu\text{L}$, $10\ \mu\text{L}$)

L)、移液器及一次性吸头、无尘纸等。

七、仪器设备

（一）高温裂解/元素分析仪（TC/EA）

与稳定同位素比值质谱仪联用。应能在不低于 1400℃ 的温度下稳定工作，将水样定量转化为 H_2 和 CO 。具备精确的微量液体进样系统（自动进样器优先）和温度、气流控制功能。

（二）稳定同位素比值质谱仪（IRMS）

配备能接收 m/z 2 (H_2^+) 和 m/z 3 (HD^+) 离子的多接收器或单接收顺序跳扫系统。质量分辨率应能有效分离 H_3^+ 对 m/z 3 的贡献（或具备有效的 H_3^+ 因子校正功能）。仪器静态真空度应优于 1×10^{-6} mbar。离子源发射电流稳定。仪器性能应符合 JJG 2096-2017 的要求。

（三）数据采集与处理系统

与 TC/EA-IRMS 系统配套的计算机和软件，能控制仪器运行、采集离子流数据、进行峰识别、基线校正、同位素比值计算、标准化校正（线性或非线性）并最终输出 δD 值。

（四）辅助设备

1. 十万分之一分析天平：用于精确称量标准物质或样品（当采用称重法配制标准系列时）。
2. 超声波清洗机。
3. 恒温干燥箱。
4. 样品储存冰箱（4℃）和冰柜（-20℃）。
5. 氦气净化系统（除氧、除水、除烃阱）。

所有仪器设备应定期进行维护、校准和性能验证，并保存相关记录。

八、样品采集与保存

（一）采样容器

应使用化学性质稳定、密封性极好的容器，如带聚四氟乙烯（PTFE）内垫或硅胶/PTFE 复合垫片的螺纹口玻璃瓶（推荐 2 mL 或 5 mL 棕色色谱瓶）。容器在使用前必须彻底清洗：依次用稀酸（如 1% HNO_3 ）、一级水、无水乙醇（或丙酮）超声清洗，然后在 105℃ 下充分烘干，冷却后密封备用。严禁使用普通塑料瓶或橡胶塞容器。

（二）采样与分装

1. 对于瓶装低氘水产品，应至少从同一批次中随机抽取 3 个独立包装。在洁净环境中打开包装，弃去前段少量水后，直接注入预先准备好的采样瓶中，注满至瓶口弯液面，立即旋紧密封，避免气泡。每个包装取一份样品，并单独标记。

2. 对于水源或生产过程样品, 采样过程应避免污染和蒸发。建议使用专用采样器, 充满采样瓶后立即密封。

3. 所有样品瓶应立即贴上唯一性标识标签, 注明样品编号、名称、采样日期、采样人等信息。

(三) 样品保存与运输

样品应尽快分析。如需保存, 应置于 4℃ 冰箱暗处保存, 保存期不宜超过 14 天。对于需长期保存的留样或标准物质, 可置于 -20℃ 冷冻, 但应避免反复冻融。运输过程中应将样品置于带有冰袋的保温箱内, 防止温度剧烈变化和日光直射。

(四) 样品前处理

一般情况下, 低氘水样品无需复杂前处理。分析前, 将样品瓶从储存条件取出, 在实验室内室温下平衡至少 2 小时。取样前, 将样品瓶轻轻颠倒摇动数次使其混匀(避免剧烈摇晃产生气泡)。对于可能含有悬浮物或微生物的样品, 可通过 0.22 μm 或 0.45 μm 的水系微孔滤膜过滤, 但需评估滤膜材质是否会引起同位素分馏(建议进行空白和加标回收试验)。过滤操作应在洁净环境中快速完成。

九、试验步骤

(一) 仪器准备

1. 按照仪器操作规程启动稳定同位素比值质谱仪(IRMS)和高温裂解/元素分析仪(TC/EA), 进行抽真空、加热、通气等初始化操作。

2. 设定 TC/EA 反应管温度为 1420℃ \pm 20℃(或其他经优化的温度), 气相色谱柱箱温度为 80℃ \pm 5℃, 载气(He)流速根据仪器要求设定并保持稳定。

3. 待仪器各部件温度稳定、真空度达到要求、离子源发射电流稳定后, 进行质量数调谐和 H_3^+ 因子测定与校正(若仪器需要)。 H_3^+ 因子应每日或每次分析前检查, 其值应稳定, 通常要求小于 10 ppm/nA。

4. 通入参考气(H_2), 调整其压力使 m/z 2 离子流强度在预定范围内, 并确保信号稳定。

(二) 校准与标准化

1. 两点标尺校准: 使用国际标准物质 VSMOW(或已溯源至 VSMOW 的等效工作标准)和 SLAP(或另一个与样品 δD 值范围跨度足够大的有证标准物质)进行校准。按照与样品相同的分析条件(进样量、仪器参数), 交替测定 VSMOW 和 SLAP 各至少 6 次。

2. 数据处理系统利用 VSMOW 和 SLAP 的公认 δD 值(VSMOW = 0‰, SLAP \approx -428‰)以及测得的离子流比值, 建立或校正仪器的同位素测量标尺, 包括必要的非线性校正。线性回归方程的相关系数(R^2)应大于 0.999。

3. 运行实验室工作标准: 在每批次样品分析前后以及分析过程中, 应穿插测定实验室工作标准(LWS), 以监控仪器状态的稳定性。通常每分析 5-10 个未知样品后插入一个 LWS。

(三) 样品测定

1. 确定进样量: 根据仪器灵敏度优化进样量, 通常为 0.2 μL 至 1.0 μL 。保证产生的 H_2 信号强

度在检测器的线性范围内，且与标准物质测定时的信号强度相当（差异最好在±20%以内）。

2. 进样方式：

- a) 自动进样：将装有样品的样品杯（已准确加入定量水样）放入自动进样器转盘相应位置，设置进样序列。序列应包括空白、标准物质、实验室工作标准、待测样品（建议每个样品平行测定至少3次）、质量控制样品（见第9章）。
- b) 手动进样：使用洁净的微量注射器，吸取确定体积的样品，迅速通过进样口隔垫注入 TC/EA 反应管中，立即开始数据采集。

3. 数据采集：每个样品分析周期通常为 200 秒至 500 秒，确保 H_2 峰完全流出并被采集。软件自动记录 m/z 2 和 m/z 3 的离子流随时间变化数据。

（四）空白试验

每批次分析应运行至少 2 个实验室一级水（或等效低同位素背景水）作为过程空白，以监控系统背景和记忆效应。空白样品的表观 δD 值应稳定，且其信号强度应远低于样品信号（通常小于样品信号的 1%）。若空白值异常或对低 δD 样品有显著影响，需查找原因并采取冲洗、老化反应管等措施。

十、结果计算与表示

（一）原始比值计算

仪器软件根据采集的离子流数据，对每个样品的 H_2 峰进行积分，计算峰区内 m/z 3 与 m/z 2 离子流强度的比值，记为 R_{meas} （样品测量比值）。同样计算参考气峰的 R_{ref} 。

（二） δ 值计算

仪器软件根据设定的标准化程序（通常为双边或单边标准化），利用标准物质（VSMOW, SLAP 等）的 R_{meas} 和其公认 δ 值，对样品的 R_{meas} 进行校正，直接输出相对于 VSMOW 的 δD 值（ δD_{sample} ）。计算过程已包含线性或非线性校正、 H_3^+ 因子校正等。

对于单一样品平行测定 n 次（ $n \geq 3$ ），报告其算术平均值（ \bar{x} ）作为该样品的 δD 测定结果。

（三）精密度计算

单一样品平行测定的精密度以标准偏差（SD）或相对标准偏差（RSD）表示。

标准偏差：
$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

相对标准偏差：
$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中： x_i 为单次测定值； \bar{x} 为 n 次平行测定的平均值； n 为平行测定次数。

本方法在正常操作条件下，对于 δD 值在 -100‰ 至 -300‰ 范围内的低氘水样品，平行测定（ $n=6$ ）的标准偏差（SD）应不大于 0.5‰。

（四）测量不确定度评定

根据 JJF 1059.1-2012 和 JJF 1135-2022, 对 δD 测定结果进行测量不确定度评定。主要不确定度来源包括: 标准物质的不确定度、仪器校准(线性拟合)的不确定度、测量重复性(A类评定)、进样量的变动、温度波动等(B类评定)。合成标准不确定度(u_c)和扩展不确定度(U , 通常取包含因子 $k=2$, 约为 95%置信水平)应在检测报告中申明或根据客户要求提供。对于常规检测, 在良好质量控制下, δD 值的扩展不确定度(U)宜控制在 2.0%以内($k=2$)。

(五) 结果表示

最终检测结果应至少包括以下信息:

样品名称与编号; 检测方法(本标准编号); δD 值, 单位‰, 精确至 0.1‰(例如: $\delta D = -158.3‰$); 必要时, 可同时报告根据公式换算的等效氦原子数浓度(at. ppm)或氦丰度(%), 并注明换算系数; 平行测定次数(n)和标准偏差(SD)或扩展不确定度(U); 检测日期。

换算示例:

已知 $\delta D_{\text{sample}} = -150.0‰$, VSMOW 的 D/H 比值取 155.76×10^{-6} 。

则样品 D/H 比值 $R_{\text{sample}} = 155.76 \times 10^{-6} \times (1 + (-150.0/1000)) = 155.76 \times 10^{-6} \times 0.85 = 132.396 \times 10^{-6}$

氦原子数浓度 $\approx 132.4 \text{ at. ppm}$

氦丰度 $\approx 0.01324\%$

十一、质量保证与控制

(一) 仪器性能监控

每日或每批次分析前, 需检查并记录: 离子源真空度、发射电流稳定性、 H_3^+ 因子、参考气信号稳定性、标准物质测定值的重复性。

(二) 校准有效性验证

每次标准化校准后, 应用一个或多个与校准标尺点不同的有证标准物质或实验室工作标准进行验证。验证样品的测定值与标准值之差应在其不确定度范围内或不超过方法重复性限的 2 倍。

(三) 过程质量控制

每批次样品必须包含:

- 方法空白: 评估背景污染。
- 实验室工作标准(LWS): 至少两个不同水平, 用于监控仪器漂移。其测定值应在控制图设定的警告限内。
- 平行样: 至少 10%的样品应做平行双样分析, 平行双样相对偏差应不大于 2.0%(对于低氦水)。
- 加标回收或基质匹配控制样: 必要时, 使用已知 δD 值的标准物质添加到代表性样品基质中, 考察回收率。

(四) 数据审核与报告

所有原始数据、校准曲线、质量控制图等应完整保存。检测报告应由授权签字人审核签发。实验室应定期参加国内外低氘水或水中稳定同位素检测的能力验证或实验室间比对活动。

（五）精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过重复性限（ r ）。本方法的重复性限 $r = 1.0\%$ （即两次测定结果之差的绝对值 95% 概率不超过 1.0%）。

在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过再现性限（ R ）。本方法的再现性限 $R = 2.5\%$ 。

十二、附则

本标准于 202X 年 XX 月 XX 日首次发布。

本标准自 202X 年 XX 月 XX 日起实施。

本标准的解释权归广西电子商务企业联合会所有。

在本标准实施过程中，各单位应注意总结经验，如发现需要修改或补充之处，请将意见反馈至广西电子商务企业联合会，以供修订时参考。

鼓励相关方依据本标准开展低氘水氘含量的检测活动。实验室在采用本标准时，应根据自身仪器设备和样品特点，必要时进行方法确认，确保能够达到本标准规定的性能指标。本标准所引用的国家或行业标准如有更新，其最新版本适用于本标准。