

CPCIF XXXXX—2018 《低氘水》

标准编制说明

上海化工研究院有限公司
上海联泓同位素科技有限公司
苏州联清科技有限公司

一、 工作简况

2017年1月4日，中国石化联合会下达了标准试点项目计划的通知，其中低氘水项目列入了第二批中国石化联合会团体标准的试点项目，上海化工研究院有限公司连同参与单位上海联泓同位素科技有限公司和苏州联清生物科技有限公司马上成立了标准工作组，积极的开展了低氘水团体标准的制定工作，拟定了具体工作方案，进行资料收集、国内外现状分析，并进行了大量必要的试验验证工作。

二. 标准制定原则和主要内容

1. 标准的制定原则

本标准致力于制定一项涵盖低氘水产品试验方法、技术指标、检验规则等内容的团体标准，该标准的制定不仅是企业自身低氘水生产装置的必然需要，更有利于规范低氘水全行业产品质量。同时还有利于国内和国际市场的客户对低氘水产品的了解，提高产品的信任度，推动低氘水行业健康有序的发展。

2. 标准的适用范围及主要技术内容

低氘水又称贫氘水、无氘水或超轻水。低氘水中的氘含量低于天然水，是近年国内外涌现的稳定同位素高科技新产品。它主要用于防治疾病和保健身体，特别是防治癌症。此外还用于制备各种保健饮料、功能饮料和酒饮料，制备各种药剂、兽医药、化妆用品等等。

本标准适用于以天然水为原料，采用水精馏法得到的， $D/H \leq 130 \times 10^{-6}$ 即 $\delta D(\text{‰}) \leq -165$ 的低氘水产品。

本标准的主要内容包括：术语和定义、符号和缩略语、要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存等。

2.1 符号和缩略语

符号和缩略语中两个比较重要的符号定义分别是：

2.1.1 同位素比值的表示：R

同位素比值 R 为某一元素的重同位素原子丰度与轻同位素原子丰度之比，例如 D/H 、 $^{18}O/^{16}O$ 等。

2.1.2 样品的 δ 值

δ 值是待测样品(Sa)的同位素比值 R_{Sa} 与标准物质(St)的同位素比值 R_{St} 的千分差,称为样品的 δ 值,其定义为:

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{Sa}}{R_{St}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

例如相对于氘同位素:

$$\delta D(\text{‰}) = \left[\frac{(D/H)_{Sa}}{(D/H)_{St}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

上式中的标准物质是指标准平均大洋水(Standard Mean Ocean Water),其氢同位素比值 R 被定义为: $D/H = (155.76 \pm 0.10) \times 10^{-6}$ 。

δ 值应用广泛,当 $\delta < 0$ 时, $R_{Sa} < R_{St}$,即说样品比标准“轻”,反之, $\delta > 0$ 时, $R_{Sa} > R_{St}$,因此样品比标准“重”。

2.2 主要技术指标

低氘水的主要技术指标包括:电导率、pH值、氘同位素比值的测定,主要内容如下:

2.2.1 电导率

产品的电导率应按照 GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准检验方法中电极法进行检测。

2.2.2 pH值

产品的pH值应按照 GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准检验方法中玻璃电极法进行检测。

2.2.3 氘同位素比值

产品中氘丰度的测定方法——LGR 液态水同位素分析仪(Liquid Water Isotope Analyzer)法

2.2.3.1 方法原理

LGR 液态水同位素分析仪(LWIA)是基于高分辨率的离轴积分振腔输出光谱技术(Off-Axis Integrated Cell Output Spectroscopy)。OA-ICOS 技术通过两面高反射面组成的光腔,将激光进行多达上万次的反射,大大增加了有效光路长度,提高了吸收率,因此可以测量含量极低的气体,进而能够极为精确的计算同位素含量。

2.2.3.2 仪器的校准

分别将 3 个覆盖样品比值范围的 LGR 工作标准品和氢氧同位素水国家一级标准物质 1ml 移入 1.5ml 顶空试剂瓶，放置在自动进样盘中，按照仪器操作步骤设置好进样程序。每个样品进样 10 针，舍去前 4 针数据，保留后 6 针数据，经仪器专用软件处理后输出结果。仪器输出结果都是以 δD 值来表示。

2.2.3.3 工作曲线的绘制

以氢氧同位素水国家一级标准物质的输出结果为横坐标，以该标准物质的认定值(真值)为纵坐标，绘制标准工作曲线。

2.2.3.4 低氘水样品的分析

对每个低氘水样品先进行预测量，每个样品进样 10 针，舍去前 4 针，保留后 6 针，求得后 6 针 δD 的平均值 $\overline{\delta D}$ 。

如果 $-600\% \leq \overline{\delta D} \leq -165\%$ ，则采用屈臣氏蒸馏水：低氘水样品=5：1 的比例稀释样品。

如果 $-1000\% \leq \overline{\delta D} < -600\%$ ，则采用屈臣氏蒸馏水：低氘水样品=9：1 的比例稀释样品。

其中用于稀释的屈臣氏蒸馏水已预先测定其 δD 值并经过校正。

分别将稀释后的低氘水样品和 3 个覆盖该稀释样品比值范围的 LGR 工作标准品 1mL 移入 1.5mL 顶空试剂瓶，放置在自动进样盘中，按照仪器操作步骤设置好进样程序。每个样品进样 10 针，舍去前 4 针数据，保留后 6 针数据，经仪器专用软件处理后输出结果。

2.2.3.5 分析结果的表述

仪器输出结果中，样品的平均标准偏差(Avg of Std Dev)，即 δD 重复性/精度满足 $< 0.4\%$ 的情况下，本次测量结果方为有效。

样品测量后的输出结果，根据 2.2.2.2.3.3 绘制的标准工作曲线，对输出数据进行校正，得到样品的校正后的 δD 值。

如果样品经过稀释，则根据稀释后样品的校正结果、稀释比和屈臣氏蒸馏水 δD 校正值计算该样品的 δD 值。

$$\text{即： } \delta D_{\text{样品}} = \delta D_{\text{稀释样品校正值}} \times (\text{稀释比} + 1) - \delta D_{\text{屈臣氏蒸馏水校正值}} \times \text{稀释比} \quad (3)$$

根据式(2) δ 值的定义，便可根据下式计算样品的氘同位素比值 R_{Sa}

$$R_{Sa}=(1+10^{-3} \delta D) \times R_{St}=(1+10^{-3} \delta D) \times 155.76 \times 10^{-6} \quad (4)$$

2.3 关于检验规则

产品按批检验，每批产品随机抽样检测，并留样复查，复检仍不合格，则该批产品判定为不合格。

2.4 关于包装、标识

每批出厂产品应附有质量证明书，内容至少应包括企业名称和地址、产品名称、净含量、技术指标、生产批号、日期和本标准号。

每个包装单元上都应有标签，内容有：企业名称和地址、产品名称、型号、净含量、技术指标、生产日期和批号。

三主要试验情况分析

3.1 仪器的校准

LGR 公司提供了 5 个工作标样，可基本覆盖自然界存在的氢氧同位素水样，其 δ 值如下表所示：

表 1 LGR 氢氧同位素工作标样 δ 值

标样名称	$\delta D_{VSMOW}(\text{‰})$	$\delta^{18}O_{VSMOW}(\text{‰})$	$\delta^{17}O_{VSMOW}(\text{‰})$
LGR1E	-165.7 ± 0.5	-21.28 ± 0.15	-11.26 ± 0.15
LGR2E	-123.8 ± 0.5	-16.71 ± 0.15	-8.79 ± 0.15
LGR3E	-79.6 ± 0.5	-11.04 ± 0.15	-5.83 ± 0.15
LGR4E	-49.2 ± 0.5	-7.81 ± 0.15	-4.12 ± 0.15
LGR5E	-9.9 ± 0.5	-2.99 ± 0.15	-1.52 ± 0.15

该工作标样可用于日常测量和检测，可作为作质量控制程序的一部分，但它未被授权，不能被用作 IAEA 或 NIST 分发的基本校准物质的替代品。

每次测量需至少使用 3 个工作标样，测量时 2 个标样之间可插入 1-6 个样品，测量结果由 LGR 专用软件进行处理和判别。以 δD 为例，软件会利用工作标样实际的“Actual D/H”和测量得到的“Measured D/H”拟合成一条直线，并得到校准方程，使用这个关系来计算所有样品的 D/H，并转化成 $\delta D(\text{‰})$ 。只有在对工作标样 δD 准确性度量即“Avg Dev from Know” <1%的情况下，软件才会判定工作标样准确性合格。对样品 δD 精确性度量即“Avg of Std Dev” <1%的情况下，软件才会判定样品精确性合格。仪器在高速度测量模式下，保证精度能达

到<0.4‰，故本标准严格定义在样品重复性/精度满足 $\delta D < 0.4\text{‰}$ 的情况下，本次测量结果方为有效。

为了对该仪器和工作标样进行校准，购买了国家一级标准物质，由中国地质科学院水文地质环境地质研究所认定的氢氧同位素水标准物质，其 δ 值如下表所示：

表 2 氢氧同位素水标准物质(国家一级标准物质) δ 值

标样名称	$\delta D_{\text{VSMOW}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}(\text{‰})$
GBW04458	-1.7 ± 0.4	-0.15 ± 0.07
GBW04459	-63.4 ± 0.6	-8.61 ± 0.08
GBW04460	-144.0 ± 0.8	-19.13 ± 0.07
GBW04461	-433.3 ± 0.9	-55.73 ± 0.08

这套标准样由三个天然水和一个人工配制的贫氘水组成，其中人工配置贫氘水 GBW04461 的 δD 为 -433.3‰ ，远远超过 LGR 工作标样范围，故本次使用 GBW04458-60 来对仪器进行校准。

按照 2.2.3.2 的方法，使用 LGR3E、LGR4E、LGR5E 作为工作标样，对 GBW04458 和 GBW04459 进样测定，使用 LGR1E、LGR2E、LGR3E 作为工作标样，对 GBW04460 进样测定，每个样品进样 10 针，舍去前 4 针数据，保留后 6 针数据，经仪器专用软件处理后输出结果， δD 在两次试验的有效性判断结果如下：

表 3 氢氧同位素水国家一级标准物质 δD 两次测量结果的有效性判断

	Standards /Avg Dev from Know	Sample/Avg of Std Dev
1	0.2‰	0.1‰
2	0.1‰	0.1‰

从表 3 可以看出，标样的准确度和样品的精密度都达到本标准规定的 $\delta D < 0.4\text{‰}$ 的要求，故这两次测量结果判定为有效。

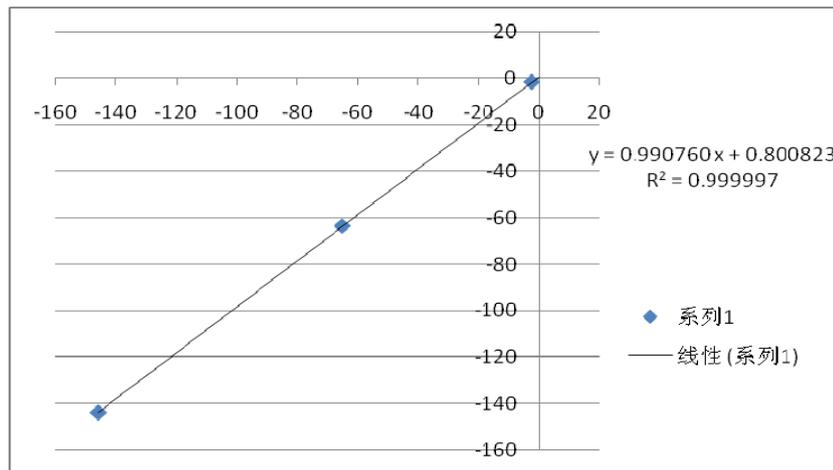
按照 2.2.3.3，氢氧同位素水国家一级标准物质 GBW04458-60 的测量值和认定值(真值)列于下表：

表 4 氢氧同位素水国家一级标准物质 δD 测量值和认定值

标准样品名称	$\delta D(\text{‰})_{\text{测量值}}$	$\delta D(\text{‰})_{\text{认定值}}$
--------	-----------------------------------	-----------------------------------

GBW04458	-2.4	-1.7
GBW04459	-64.9	-63.4
GBW04460	-146.1	-144.0

并以测量值为横坐标，标准物质的认定值(真值)为纵坐标，绘制标准工作曲线。



拟合的线性工作曲线为: $y=0.9908x+0.8008$ ($R^2=0.999997$)

即: $\delta D_{\text{认定值}}=0.9908 \delta D_{\text{测量值}}+0.8008$ ($R^2=0.999997$)

3.2 精密度验证

取两个低氘水样品 DDW1 和 DDW2，按照 2.2.3.4 的方法，进行预测量。其 $\overline{\delta D}$ 分别为: -388.8‰和-735.5‰，分别用屈臣氏蒸馏水按照 5: 1 和 9: 1 的方式进行稀释，每个样品按同样的方法平行稀释 6 次，得到 6 个平行样(已精确测量屈臣氏蒸馏水的 δD ，并用标准曲线校正)，分别标记为 DDW1-1~ DDW1-6 和 DDW2-1~ DDW2-6。

试验结果列于表 5，将测量值用 3.1 的标准工作曲线进行校正，并按照 2.2.3.5 分析结果表述中的计算公式，计算得到稀释前样品 $\delta D(\text{‰})$ 的原值和氘同位素比值。

表 5 低氘水样品 δD 的精密度测定

名称	测量值 $\delta D(\text{‰})$	校正值 $\delta D(\text{‰})$	样品原值 $\delta D(\text{‰})$	D/H(ppm)
DDW1-1	-96.7	-95.0	-387.7	95.4
DDW1-2	-96.3	-94.6	-385.1	95.8

DDW1-3	-96.3	-94.6	-385.4	95.7
DDW1-4	-96.4	-94.7	-385.7	95.7
DDW1-5	-96.3	-94.7	-385.5	95.7
DDW1-6	-96.2	-94.5	-384.7	95.8
\bar{X}_{DDW1}	-96.4	-94.7	-385.7	95.7
S_{DDW1}	0.2			0.2
DDW2-1	-107.4	-105.6	-727.6	42.4
DDW2-2	-107.1	-105.4	-725.2	42.8
DDW2-3	-107.1	-105.3	-725.0	42.8
DDW2-4	-107.2	-105.4	-725.6	42.7
DDW2-5	-107.4	-105.6	-727.6	42.4
DDW2-6	-107.3	-105.5	-726.5	42.6
\bar{X}_{DDW2}	-107.3	-105.5	-726.3	42.6
S_{DDW2}	0.1			0.2

从上表可以看出, DDW1 和 DDW2 分别的 6 个稀释样品测量值 $\delta D(\text{‰})$ 的标准偏差非常小, 仅为 0.2 和 0.1。DDW1 的 6 个平行样品的氘同位素比值位于 95.4ppm-95.8ppm 之间, DDW2 的 6 个平行样品的氘同位素比值位于 42.4ppm-42.8ppm 之间, 标准偏差也仅为 0.2, 可见采用稀释法测定低氘水的方法精密度高, 能完全满足我们的要求。

3.3 准确度验证

3.3.1 加标回收率

取 1ml 氢氧同位素水国家一级标准物质 GBW04461($\delta D(\text{‰})=-433.3$)作为标样, 分别加入 4ml、5ml、6ml、7ml 标定过 $\delta D(\text{‰})$ 的屈臣氏蒸馏水中, 按 2.2.3.4 的方法进样测定, 计算加标回收率。

以浓度值计算加标回收率理论公式可以表示为

$$P = (c_2 - c_1) / c_3 \times 100\% \quad (\text{在 } V_1 = V_2 \text{ 条件下})$$

式中: P 为加标回收率; c_1 为试样浓度, 即试样测定值, $c_1 = m_1 / V_1$; c_2 为加标试样浓度, 即加标试样测定值, $c_2 = m_2 / V_2$; c_3 为加标量, $c_3 = c_0 \times V_0 / V_2$; $m = c_0 \times V_0$; m_1 为试样中的物质含量; m_2 为加标试样中的物质含量; m

为加标体积中的物质含量； V_1 为试样体积； V_2 为加标试样体积， $V_2 = V_1 + V_0$ ； V_0 为加标体积； c_0 为加标用标准溶液浓度。

试验中 $V_2 = V_1 + V_0$, $c_3 = (c_0 \times V_0) / (V_1 + V_0)$ 时，

$$P = [(c_2 - c_1) \times V_1 + c_2 V_0] / (c_0 \times V_0) \times 100\%$$

不同加标浓度的加标回收率试验结果如下：

表 6 屈臣氏蒸馏水 δD 的加标回收率测定

标样体积 V_0	屈臣氏体积 V_1	加标试样 $\delta D(\%)$ c_2	加标回收率 P
1	4	-115.2	99.30
1	5	-102.3	99.56
1	6	-92.9	99.53
1	7	-85.6	99.09

其中 c_1 ：试样 $\delta D(\%)$ 为 -36.490， c_0 ：标样 $\delta D(\%)$ 为 -433.3。

从表 6 可以看出，加标回收率都在 99% 以上，表明此方法准确度高。

3.3.2 实际样品验证

从 Sigma-aldrich 公司购买了氘含量最低的低氘水试剂，其氘同位素比值 $D/H \leq 1\text{ppm}$ ，即 $\delta D(\%) \leq -993.5$ 。按照 2.2.3.4 的方法，用屈臣氏蒸馏水按 9: 1 的比例对其进行稀释，结果如下：

表 7 Sigma-aldrich 低氘水 δD 验证

样品	测量值 $\delta D(\%)$	校正值 $\delta D(\%)$	样品原值 $\delta D(\%)$	$D/H(\text{ppm})$
Sigma-aldrich	-134.3	-132.2	-993.7	1.0

从表 7 可以看出，测定结果为 1.0ppm，符合其标定值 $\leq 1\text{ppm}$ ，可见本标准制定的方法准确度高。

4 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准中未涉及任何专利。

5 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益情况

低氘水在疾病防治、饮料用水以及化妆品有着广泛的用途，欧洲、美国、日本等国的科学家都开展了相关研究。低氘水具有活化免疫细胞、改善机体基础代

谢水平、抗细胞突变和延缓衰老等功能，有益于包括人在内的各种动植物生命体的生存发展和繁衍。饮用低氘水可以预防疾病、保健身体，特别是对某些癌症等疾病的辅助治疗，是近年来国外核医学领域和水生理学领域在低氘水应用研究的重大突破。经¹⁷O核磁共振分析证实，低氘水的分子团较一般的水小50%以上，这些较小的分子团在身体内部移动穿越比其他的水更迅速有效，更容易被细胞吸收，使身体更快更有效地补充水分。

低氘水还用于化妆品生产中，水中同位素氘的丰度显著影响化妆品中蛋白质、碳酸化合物、脂类、核酸等物质的基本性能，能增强化妆品品质的安全并激发其有效的组分，有助于提高皮肤细胞抗老化、保湿、抗紫外线照射、抗过敏等功能。

此外，低氘水还可用作制药用水、消毒用水、动植物培养剂等等。

目前世界上只有为数不多的几个国家具备低氘水复杂的生产技术和生产能力，如匈牙利、乌克兰、罗马尼亚、俄罗斯、美国等。该产品已获得美国食品药品监督管理局（FDA）批准，在欧洲、美国和日本等国家销售，初步实现了产业化和商业化。

近几年，国内低氘水的生产和销售也发展迅速，国内不少厂商纷纷抓住商机，迎合中产阶级在生活水平不断提高的情况下更加重视身体健康和保健的需求，推出自己的低氘水产品，但由于国人同位素知识的局限性和同位素产品生产技术和检测技术的复杂性，使得很多厂商在自己并无相关生产技术背景和检测技术的情况下，就对外宣称自己的低氘水产品的神奇功效。更有甚者用违背同位素分离科学常识的方法生产所谓的低氘水，并随意标注低氘水的氘丰度，以次充好，赚取更多的利益。

在这种情况下，迫切需要制定一项涵盖低氘水产品定义、试验方法、技术指标、检验规则等内容的产品标准，这不仅是企业自身低氘水生产装置的必然需要，更有利于规范低氘水全行业产品质量。

上海联泓同位素科技有限公司已采用本标准来规范产品质量，能根据客户需求生产不同规格的低氘水产品，为下游生产商提供最适宜的原料，得到了下游客户的一致好评。

本标准也在苏州联清科技有限公司积极推广应用，苏州联清公司生产规模

达15000吨低氘水，是国内规模最大的低氘水生产商。如果严格按照本产品标准生产不同规格的低氘水，使其应用于不同产品之中，产品附加值将大为提高，不仅可以发挥低氘水最好的效用，还将极大地提高产品经济效益。

6 采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况

低氘水是一种稳定同位素新产品，目前世界上只有为数不多的几个国家具备低氘水复杂的生产技术和生产能力。该产品已在欧洲、美国和日本等国家销售，初步实现了产业化和商业化。但到目前为止，无 ISO 标准，也未查到欧洲标准和其他国外先进标准。国内多个厂家也正在进行低氘水产品的生产和推广，但还没有相关的国家及行业标准或者团体标准，所以迫切需要制定低氘水的相关标准来规范该产业的健康发展。

7 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

低氘水产品由于是一种新产品，还没有相关法律和法规来约束该产品的生产和应用，也没有相关的强制性国家标准。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

无

9 标准性质的建议说明

建议作为推荐性标准

10 贯彻标准的要求和措施建议

在标准通过有关专家审查并发布实施后，建议标准化行政主管部门和行业主管部门加强对该标准的宣传力度，建立标准宣贯小组，通过开展标准宣贯活动建立起一套系统的宣传体系，对从业人员进行培训，将标准要求贯彻到各个环节，促进标准更加完善，更加精细，实验检测更加可靠，从业单位和人员的标准化意识增强，产品质量进一步提高，号召和动员企业主动采用本标准，并对外公示按本标准实施管理。尤其是行业主管部门要强化对相关行业从业人员的培训，使之尽快掌握标准的作用和要点。可采用集中学习、定期培训和派发资料的模式进行标准的宣传和培训。

11 废止现行相关标准的建议

无

12 其他应予说明的事项

无