

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2009.06.010

真空蒸馏技术提取土壤水实验研究

王 涛^{1,2},包为民^{1,2},陈 翔^{1,2},施 征^{1,2},胡海英^{1,2},瞿思敏^{1,2}

(1.河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏 南京 210098;

2.河海大学水文水资源学院,江苏 南京 210098)

摘要:简要介绍共沸蒸馏、真空蒸馏、离心分离、锌的微量蒸馏 4 种土壤水提取技术,并对其优缺点进行了比较.对黏土含量较高且达到田间持水量的土壤在提取温度为 100℃、连续加热 5 h 条件下,真空蒸馏提取土壤水进行氢氧稳定同位素分析.结果表明:真空蒸馏技术在提取温度为 100℃和连续加热 5 h 条件下,土壤水提取百分比接近 100%;土壤中有部分弱束缚水被提取出来,约占提取水分的 0.45%;对土壤含水量较高的黏土, $\delta(D)$ 和 $\delta(^{18}O)$ 最大提取误差(提取的土壤水与加入水同位素的差值)分别为 -1.2%和 -0.07%,提取的土壤水同位素都贫化.

关键词:土壤水提取;氢氧稳定同位素;真空蒸馏;离心分离;提取误差

中图分类号: P334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1980(2009)06-0660-05

土壤水的稳定同位素组成可用来反映土壤中水文过程信息,包括下渗、蒸发、散发和渗透^[1],这些水文过程信息很难通过其他技术获得.土壤水是一种重要资源,是植物生长、发育所需水分的主要来源,也是土壤溶质运移以及土壤环境的主要控制因素^[2].降雨经土壤调蓄后产生径流,水流向河道出口断面的运动过程中又受土壤的阻碍作用,弄清这些过程中水流运动机理对水文模型发展具有重要作用^[3].应用同位素技术获取这些过程信息,就必须从土壤中提取土壤水进行同位素分析.土壤水分的获取可以先通过对土壤取样,然后再利用提取技术提取,也可以直接通过安装顶端为瓷质且多孔的抽气渗水计来获得.后者只能取出高出一定土壤含水量的水分,取样时间较长.如果土壤水与空气接触时间较长,就会发生蒸发分馏,影响同位素含量测定.因此,直接对土壤取样,然后经过土壤水提取技术将土壤水提取出来分析同位素含量比较好.

本文简要介绍 4 种常用土壤水提取技术:共沸蒸馏、真空蒸馏、离心分离、锌的微量蒸馏,并对其优缺点进行比较.通过连续加热 5 h 且加热温度为 100℃的真空蒸馏实验,研究南京市汤山镇山坡表土在田间持水量条件下土壤水提取误差.

1 土壤水提取技术

1.1 共沸蒸馏

共沸蒸馏原理是共沸物与水的混合物的沸点温度介于两者之间,且共沸物在室温下冷却后浮在水面上,通过收集装置很容易将水和共沸物分离.共沸蒸馏技术首先被 Brown 和 Allison 在 20 世纪 70 年代用来提取土壤水进行同位素分析.共沸蒸馏的共沸物曾使用过甲苯^[4]、二甲苯^[5]、石油醚^[6]、煤油^[7]等,目前较常用的是甲苯和煤油.共沸蒸馏方法几乎适合除了包含像石膏等结晶化合物外所有的土壤类型,且提取仪器装置也没有同位素记忆影响^[8].共沸物(甲苯、煤油等)不影响提取的土壤水同位素组成,提取速度较快,准备一个样品只需 20 min 左右.当土壤含水量(质量分数,下同)低于 3%时,提取土壤水精度下降.甲苯共沸蒸馏的精度对 $\delta(D)$ 和 $\delta(^{18}O)$ 分别为 $\pm 0.2\%$ 和 $\pm 0.02\%$ ^[8].甲苯共沸蒸馏中的共沸物甲苯为有毒物质,对身体有害,需在通风处进行实验,但可以用煤油取代甲苯.Leaney 等^[7]使用煤油共沸蒸馏提取黏土质量分数在 20%~60%的土壤水时,发现提取过程中存在同位素分馏.

收稿日期:2008-11-03

基金项目:国家自然科学基金(50679024);“十一五”国家科技支撑计划(2006BAC05B02);教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0717);高等学校学科创新引智计划(B08048)

作者简介:王涛(1982—),男,湖北京山人,博士研究生,主要从事水文水资源及环境研究.

1.2 真空蒸馏

真空蒸馏法提取土壤水的过程是土壤水蒸发分馏和冷凝的过程.该方法适合于不释放结构水的土壤样品,且需要复杂的真空系统,提取一个土壤样品需要较长的时间.样品提取时间是样品多少和提取温度的函数,还与真空蒸馏系统设计有关.土壤水的不完全提取对分析结果有很大影响.如果只提取 50% 的土壤水,与初始土壤水同位素组成相比较,收集的样品对 $\delta(D)$ 和 $\delta(^{18}O)$ 分别贫化 4.5% 和 0.7%.土壤水提取比例超过 98% 时,提取土壤水的同位素组成接近初始土壤水同位素组成.经过实验得到真空蒸馏技术对黏土 $\delta(D)$ 和 $\delta(^{18}O)$ 提取精度分别为 $\pm 0.3\%$ 和 $\pm 0.03\%$ ^[9].

在真空蒸馏提取土壤水时,特别要注意提取温度控制.当土壤样品加热温度超过 110℃ 时就会将土壤颗粒中弱束缚水(weakly bound water)释放出来.而弱束缚水的同位素与可动水不同,会影响同位素测定.Araguas-Araguas 等^[9]实验结果表明,在样品加热到 100℃ 时,弱束缚水没有变化,还保持在土壤颗粒中.Ingraham 等^[10]使用甲苯共沸蒸馏和真空蒸馏方法提取黏土中土壤水,认为这 2 种方法在土壤含水量 4% ~ 8% 时,精度都不高.

真空蒸馏技术提取土壤水时,收集到的是纯水,不能够用来分析土壤水中的其他化学物质,但可以减小其他物质对同位素测定的影响.

1.3 离心分离

离心分离法是利用高速旋转的仪器设备和不溶于水的有机溶液将土壤水从土壤中分离出来.土壤水溶液在 30 min 内,加速度为 170 km/s^2 的情况下,能用四氯乙烯作为取代溶液有效地将土壤水分离出来^[11].由于有机液(如四氯乙烯)比水重,分离出来的土壤水溶液浮在上面,可通过相分离纸将土壤水溶液和有机液分离开来.离心分离法较快,但土壤样品含水量较低时,该方法不适用,因为该方法主要是利用压力和不溶于水的液体置换土壤溶液而将土壤水分离出来.因此,该方法提取土壤水进行同位素分析的精度较低,需要土壤含水量较高.

1.4 锌的微量蒸馏

锌的微量蒸馏是将一小部分土壤样品放在含锌的容器中,锌被加热到 450℃,土壤样品被加热到 100 ~ 200℃ 之间,这样土壤加热时蒸发的水蒸气被锌还原为氢气,进入质谱仪测试.该技术只需要 100 ~ 300 mg 的土壤样品即样品含水 5 ~ 30 mg 就可以进行 D 同位素组成测试.锌与自由水反应测试 D 同位素组成的时间是 30 ~ 40 min^[12].该方法可用于研究孔隙介质中水分运动,但是只能测土壤水中的 D 同位素组成,不能测其他同位素组成,如 ^{18}O .

Walker 等^[13]对比了多个不同实验室利用不同技术提取土壤水进行同位素分析的结果,结果表明,当土壤含水量较低时,利用不同提取技术或同种技术多次提取土壤水都会引起较大的误差,对 D 最大达到 3%,对 ^{18}O 最大达到 0.34%.这些误差主要与使用技术的提取温度和土壤水不完全提取有关.选择合适的提取技术对土壤水同位素测试影响很大,且所有的提取技术都可能存在一定程度的同位素分馏.为获得有效的结果,要从土壤中提取尽可能多的水分.当土壤中剩余水分超过 1% ~ 2% 就会导致较大误差.这 4 种土壤水提取技术,目前国内外应用较多的是真空蒸馏技术.

2 真空蒸馏技术提取土壤水实验研究

真空蒸馏虽然提取系统复杂,提取土壤水花费时间较长,但提取的土壤水为纯水,不含其他化学物质,可以减小其他物质对土壤水氢氧稳定同位素分析的影响.本文通过在提取温度 100℃ 和连续加热 5 h 条件下,对含水量较高的黏土进行真空蒸馏提取土壤水实验,来分析提取土壤水的百分比和提取误差.由于实验条件限制,暂时无法与其他 3 种土壤水提取技术进行比较.

2.1 实验方法

实验场地为河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,实验时间为 2008 年 6 月 3 ~ 7 日.所用土壤为南京市汤山镇山坡表土,黏土含量较大,较少受农药化肥污染.将土壤在自然条件下风干,均匀碾碎后放入 2 个高 1 m、直径为 15 cm 的透明有机玻璃土柱中.土柱中土壤厚 84 cm,土壤颗粒平均密度为 1.2 g/cm^3 ,测得土壤含水量为 5.3%.第一个土柱中连续加入富含轻同位素的水,标记为 I 号土柱,第二个土柱中连续加入富含重同位素的水,标记为 II 号土柱.土柱除出流口外其他部位都密封,防止与外界空气接触发生蒸发分馏,

在土柱底部出流口处取样.土柱出流持续约 48 h. 停止加水后,土柱继续自由出流 36 h 左右,使土柱中土壤达到田间持水量,此时分层取土柱 0 ~ 14 cm,28 ~ 42 cm,70 ~ 84 cm 3 段深度土壤样品,提取土壤水分析其氢氧稳定同位素组成. 土壤水提取采用真空蒸馏技术,实验装置见图 1. 真空蒸馏提取土壤水时加热温度保持为 100℃,加热时间为 5 h. 土壤样品在提取前后都称重,计算提取水分质量. 提取土壤水的同时将相同土壤样品在 105℃ 下烘 8 h 测土壤含水量 θ_w . 真空蒸馏结束后将土壤样品取出称重,再放入烘箱在 105℃ 下烘 8 h,移除土壤在真空蒸馏过程中剩余的水分,计算土壤水提取百分比. 水样 $\delta(D)$ 和 $\delta(^{18}O)$ 数据在北京国土资源部同位素实验室用 MAT-253 气质质谱仪进行测定, $\delta(D)$ 测样精度为 $\pm 0.2\%$, $\delta(^{18}O)$ 测样精度为 $\pm 0.02\%$.

2.2 实验结果分析

2.2.1 土壤水提取百分比

根据土壤提取前后湿土和干土质量,可以得到真空蒸馏提取土壤水的质量和含水量 θ_v . 与在 105℃ 温度下用烘干法测得的相应土壤含水量 θ_w 相比,真空蒸馏后计算得到的 θ_v 比 θ_w 平均多 0.59%(表 1). 即真空蒸馏提取的水分比用烘干法移走的水分多. 通过 2 种含水量计算数据对比可认为在 100℃ 温度下连续加热 5 h 的真空蒸馏技术提取土壤水的百分比接近 100%. 将真空蒸馏提取土壤水后的干土放到烘箱中在 105℃ 温度下烘 8 h 后,土壤质量不减少,反而增加. 经计算,每 100 g 干土在 105℃ 温度下烘 8 h 后平均吸收水分 0.16 g. 从测量结果可以推测,即使土壤水提取温度未超过 110℃,真空蒸馏过程中仍有部分弱束缚水被提取,平均占总提取土壤水质量的 0.45%. 真空蒸馏中提取出来的弱束缚水对土壤水同位素有影响,但其影响程度由于实验条件限制暂时无法分析.

表 1 土壤含水量计算

Table 1 The calculated results of water content of soils

土柱编号	土壤分层/cm	湿土质量/g	干土质量/g	水分质量/g	$\theta_v/\%$	$\theta_w/\%$	$\Delta\theta=(\theta_v-\theta_w)/\%$	干土吸水质量/g
I 号	0 ~ 14	120.8	88.7	32.1	36.19	35.69	0.50	0.20
	28 ~ 42	127.5	95.2	32.3	33.93	33.67	0.26	0.15
	70 ~ 84	124.8	91.4	33.4	36.54	35.97	0.57	0.03
II 号	0 ~ 14	128.9	95.4	33.5	35.12	34.18	0.93	0.10
	28 ~ 42	132.4	99.2	33.2	33.47	32.59	0.88	0.21
	70 ~ 84	123.5	91.3	32.2	35.27	34.91	0.36	0.19

2.2.2 土壤水提取误差

本实验只分析土壤含水量达到田间持水量时的提取精度. 由于实验中使用 2 个冷却并收集土壤水(图 1),而真空蒸馏提取土壤水的过程是土壤水同位素蒸发和冷凝的过程,因此先提取出来的水富含轻同位素,后提取的水富含重同位素. 2 个冷却并收集的土壤水同位素组成不同,第一个收集土壤水的冷却并里富含轻同位素,从而引起提取误差. 真空蒸馏 2 h 后,约超过 88% 的土壤水被提取出来. 由于土壤在加入水下渗条件下超过 48 h,土壤水同位素组成应与加入水同位素组成一样,特别是在 0 ~ 14 cm 这层土壤,一直处于浸泡状态. 根据文献 [14] 的实验结果,土壤在浸泡条件下,约 48 h 后,土壤水同位素组成与加入水同位素组成相同. 从表 2 结果可以看出,富集轻同位素的土壤水的 $\delta(^{18}O)$ 提取误差比富集重同位素的土壤水大,但 $\delta(D)$ 提取误差相反. 提取土壤水的同位素普遍比加入水的同位素贫化. 根据所测实验数据,真空蒸馏实验对土壤含水量较高的黏土土壤水提取误差(提取的土壤水与加入水同位素组成差值)对 $\delta(D)$ 和 $\delta(^{18}O)$ 最大分别为 -1.2% 和 -0.07%. 引起土壤水提取误差的主要原因可能是真空蒸馏

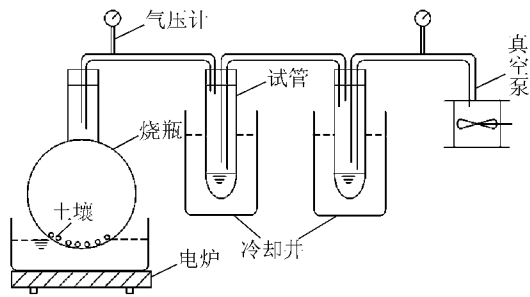


图 1 真空蒸馏装置示意图
Fig. 1 Vacuum distillation apparatus

表 2 土壤水提取误差

Table 2 Extraction errors of soil water

土壤分层/ cm	$\delta(D_{\text{土壤水}})-\delta(D_{\text{加入水}})/\%$		$\delta(^{18}O_{\text{土壤水}})-\delta(^{18}O_{\text{加入水}})/\%$	
	I 号土柱	II 号土柱	I 号土柱	II 号土柱
0 ~ 14	-0.1	-0.2	-0.06	-0.03
28 ~ 42	-0.6	-0.1	-0.04	-0.05
70 ~ 84	-0.2	-1.2	-0.07	-0.02
平均值	-0.30	-0.50	-0.057	-0.033

装置中 2 个冷却并收集的水样同位素组成不一样 ,及提取出来的少量弱束缚水对水样同位素的影响 .

3 结 语

选择合适的土壤水提取技术对利用氢氧稳定同位素技术研究土壤水运动机理具有重要作用 .在共沸蒸馏、真空蒸馏、离心分离、锌的微量蒸馏这 4 种土壤水提取技术中 ,真空蒸馏技术被广泛用来提取土壤水进行氢氧稳定同位素分析 ,该方法提取的土壤水为纯水 ,可避免其他物质对土壤水氢氧稳定同位素分析的影响 .实验结果表明 ,真空蒸馏技术在提取温度为 100℃和连续加热 5 h 条件下 ,土壤水提取百分比接近 100% ,有部分弱束缚水被提取出来 ,且提取的土壤水同位素普遍贫化 .

参考文献 :

[1] GAZIS C ,FENG X. A stable isotope study of soil water : evidence for mixing and preferential flow paths[J]. Geoderma ,2004 ,119 : 97-111 .

[2] 张志才 ,陈喜 .土壤水运移的数值模拟研究[J].工程勘察 ,2007(8) 27-31 .(ZHANG Zhi-cai ,CHEN Xi .Numerical simulation of soil moisture movemen[J]. Geotechnical Investigation & Surveying 2007(8) 27-31 .(in Chinese))

[3] 谭忠成 ,陆宝宏 ,汪集 ,等 .同位素水文学研究综述[J].河海大学学报 :自然科学版 ,2009 ,37(1) :16-22 .(TAN Zhong-cheng , LU Bao-hong ,WANG Ji-yang ,et al . Isotope hydrology : progress and prospect[J]. Journal of Hohai University :Natural Sciences ,2009 ,37 (1) :16-22 .(in Chinese))

[4] ALLISON G B ,HUGHES H W. The use of natural tracers as indicators of soil water movement in a temperate semi-arid region[J]. Journal of Hydrology ,1983 ,60 : 157-173 .

[5] HENDRY M J. Groundwater recharge through a heavy-textured soi[J]. Journal of Hydrology ,1983 ,63 : 201-209 .

[6] SHATKAY M ,MARGARITZ M. Dolomitization and sulphate reduction in the mixing zone between brine and meteoric water in the newly exposed shores of the Dead Se[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1987 ,51 : 1135-1141 .

[7] LEANEY F W ,SMETTEM K R J ,CHITTLEBOROUGH D J. Estimating the contribution of preferential flow to subsurface runoff from a hillslope using deuterium and chloride[J]. Journal of Hydrology ,1993 ,147 :83-103 .

[8] REVESZ K ,WOODS P H. A method to extract soil water for stable isotope analysis[J]. Journal of Hydrology ,1990 ,115 :397-406 .

[9] ARAGUAS-ARAGUAS L ,ROZANSKI K ,GONFIANTINI R ,et al . Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses[J]. Journal of Hydrology ,1995 ,168 :159-171 .

[10] INGRAHAM N L ,SHADEL C. A comparison of the toluene distillation and vacuum heat methods for extracting soil water for stable isotopic analysis[J]. Journal of Hydrology ,1992 ,140 :371-387 .

[11] WHELAN B R ,BARROW N J. A study of a method for displacing soil solution by centrifuging with an immiscible liquid[J]. Journal of Environmental Quality ,1980 ,19 :315-319 .

[12] TURNER J V ,GAILITIS V. Single-step method for hydrogen isotope ratio measurement of water in porous media[J]. Analytical Chemistry ,1988 ,60 :1244-1246 .

[13] WALKER G R ,WOODS P H ,ALLISON G B. Interlaboratory comparison of methods to determine the stable isotope composition of soil water[J]. Chemical Geology ,1994 ,111 :297-306 .

[14] 王涛 ,包为民 ,胡海英 ,等 .基于质量守恒的土壤水中氢氧稳定同位素测定[J].水电能源科学 ,2007 ,25(6) 99-101 .(WANG Tao ,BAO Wei-min ,HU Hai-ying ,et al . Measure of the hydrogen and oxygen stable isotopic concentration based on the mass conservation [J]. Water Resources and Power 2007 ,25(6) 99-101 .(in Chinese))

Soil water extraction using vacuum distillation technology

WANG Tao^{1 2} , BAO Wei-min^{1 2} , CHEN Xiang^{1 2} , SHI Zheng^{1 2} , HU Hai-ying^{1 2} , QU Si-min^{1 2}

(1 . State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering ,

Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

2 . College of Hydrology and Water Resources , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract : Four kinds of methods for soil water extraction , azeotropic , vacuum , centrifugal and zinc micro-distillation , are introduced and compared . The stable hydrogen and oxygen isotopic concentrations of the soil water from soils with

high clay content and required field capacity , extracted using vacuum distillation technology with an extraction temperature of 100℃ and continuous heating for five hours , were analyzed . The results show that the percentage of soil water extraction when using the vacuum method is close to 100% under the conditions described above ; some weakly bound water in the soils is extracted , making up about 0.45% of the extracted water . For clay soils with a high water content , the maximum extraction errors (isotopic differences between the extracted water and the added water) of $\delta(D)$ and $\delta(18O)$ are -1.2% and -0.07% , respectively , and the isotopic concentrations of extracted water are lower than those of the added water .

Key words : soil water extraction ; stable hydrogen and oxygen isotopes ; vacuum distillation ; centrifugal separation ; extraction error

《水资源保护》征订启事

全国中文核心期刊 中国科技核心期刊

《水资源保护》是河海大学和环境水利研究会主办的科学技术期刊 ,创刊于 1985 年 ,双月刊 ,96 页 ,国内外公开发行 ,国内统一连续出版物号 :CN32-1356/TV . 现为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊和江苏省一级期刊 .

《水资源保护》主要刊登与水资源保护有关的基础研究 ,应用技术 ,工程措施 ,综述述评 ,专题讲座 ,国外动态 ,书刊评介 ,科技简讯 ,水资源管理、评价、监测、优化配置 ,节水技术 ,水环境污染控制等方面的文章 . 近年来 ,重点关注与水有关的生态环境领域中的研究方向 ,新增设相关的基础研究、防治技术、城市水环境治理等内容 .

主要读者对象 :全国从事与水资源保护工作有关的工程技术人员、科研人员、管理干部以及大专院校的师生 .

《水资源保护》邮发代号 28-298 ,双月刊 8 元/期 ,全年 48 元 ,每逢单月 30 日出版 . 可在全国各地邮局订阅 ,也可直接与编辑部联系订阅 .

编辑部地址 :南京市西康路 1 号 河海大学《水资源保护》编辑部

邮政编码 210098

电话/传真 (025)83786642

E-mail bh@hhu . edu . cn

网址 :http ://kkb . hhu . edu . cn/bh/index_bh . htm