

水汽平衡法测定水稳定同位素的影响因素

于海洋¹,王彦博¹,王洪秀^{1,2},何冬¹,文明宜¹,Kim Janzen²,司炳成³,李敏¹

(1. 西北农林科技大学旱区农业水土工程教育部重点实验室,陕西杨凌 712100;

2. 萨斯喀彻温大学全球水研究中心,加拿大萨斯喀彻温省萨斯卡通市 SKS7N5A8;

3. 鲁东大学资源与环境工程学院,山东烟台 264025)

摘要:水汽平衡法是近年来发展的测定土壤/植物水稳定同位素(^2H , ^{18}O)的新方法,但由于以往研究存在容器气密性差、样品量不足等问题,降低了该方法测定水稳定同位素的适用范围。本研究以两种不同封口的玻璃顶空瓶、两种塑料袋和两种铝袋为容器,对纯水样在8种储存时间(0.5 d, 1 d, ..., 30 d), 2种背景水汽浓度(0 ppmv, 28 000 ppmv)下进行水稳定同位素测定,探究容器气密性、背景水汽浓度和样品量对测定结果的影响,并在最优条件下与真空蒸馏法对比,验证该方法测定土壤水稳定同位素的适用性。研究结果可对水汽平衡法测定土壤水同位素时容器与样品量的选择提供参考。

关键词:水同位素;水汽平衡法;容器气密性;背景水汽;瑞利模型;土壤水

中图分类号: S152.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-1144(2023)03-0226-08

Factors Affecting Water Stable Isotope Measurements by Direct Vapor Equilibration Method

YU Haiyang¹, WANG Yanbo¹, WANG Hongxiu^{1,2}, HE Dong¹, WEN Mingyi¹, Kim Janzen²,
SI Bingcheng³, LI Min¹

(1. Key Laboratory of Agricultural Soil and Water Engineering in Arid and Semiarid Areas, Ministry of Education, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. Global Institute for Water Security, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan SKS7N5A8, Canada;

3. College of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai, Shandong 264025, China)

Abstract: Direct Vapor Equilibration (DVE) is a novel method for measuring water stable isotopes (^2H , ^{18}O) in soil or plant that has been developed in recent years. However, previous studies have shown that poor container gas tightness and insufficient sample size limit the applicability of this method. In this work, two types of glass headspace bottles, two polyethylene bag, and aluminum bag were used as containers to measure stable isotopes of pure water samples under eight different storage times (0.5 d, 1 d, ..., 30 d) and two background water vapor concentrations (0 ppmv, 28 000 ppmv) to investigate the effects of container air tightness, background water vapor concentration, and sample size on the measurement results. Additionally, the applicability of this method for measuring soil water isotopes was validated by comparison with vacuum distillation. This work could provide guidance on the selection of containers and sample sizes for measuring soil water isotopes using the DVE.

Keywords: water isotope; direct vapor equilibration method; container airtightness; background water vapor; Rayleigh model; soil water

水稳定同位素(^2H 和 ^{18}O)被广泛应用于生态水文、土壤、环境等学科研究中^[1-2]。测定土壤、植物等样品的水同位素信息,通常需要先利用低温真空

蒸馏(Cryogenic Vacuum Distillation, CVD)、高速离心、机械挤压或微波蒸馏等方法将水分从样品中提取出来,再利用质谱仪或激光光谱仪进行测定^[3-4]。

收稿日期:2023-01-22

修稿日期:2023-02-28

基金项目:国家重点研发计划(2022YFE0100300);国家自然科学基金(41630860;41877017)

作者简介:于海洋(1998—),男,硕士研究生,主要从事水汽平衡法测定氢氧稳定同位素方面的研究。E-mail:yhyang@nwfau.edu.cn

通讯作者:李敏(1985—),男,博士,副教授,主要从事土壤水热性质测定和同位素水文方面的研究。E-mail:limin2016@nwfau.edu.cn

另一种方法是利用水汽平衡法 (Direct Vapor Equilibrium, DVE) 结合激光同位素分析仪直接测定密闭容器内土壤/植物样品处于同位素平衡态时的顶空水汽^[5-7],再由平衡分馏系数^[8]或标准样品得到液态水样同位素信息。由于水汽平衡法无需提取液态水这一前期处理过程,其测定时间和经济成本明显下降,且可用于野外原位高时空分辨率测定,因而受到青睐^[9-12]。

水汽平衡法室内测量易受到容器漏气^[13]、样品量过低^[14]等因素的影响。水汽平衡法的样品容器选择较多,如:Ziploc® 袋、聚酯薄膜袋、铝涂层热封袋等。然而,逐渐有研究表明 Ziploc® 袋、聚酯薄膜袋等塑料袋等容器存在漏气现象从而导致测定水同位素值误差^[13,15]。Gralher 等^[13]发现铝涂层热封袋能有效防止水分蒸发产生的同位素富集效应,但其价格昂贵且无法重复使用。玻璃瓶因其良好的气密性、可观察性和不与样品反应等优点常被用作顶空气相色谱法等多种方法的气体样品存储容器^[16-17],因此,本研究提出使用价格低廉、气密性好、能重复使用的玻璃瓶作为水气平衡法中塑料袋的替代容器。Wassenaar 等^[18]提出水气平衡法中背景水汽可能对测量结果产生影响,并通过挤压排出袋内空气后再注入干空气的方法来消除背景水汽的影响,但玻璃瓶无法通过挤压排除内部空气,因而需要检验瓶内残留的背景水汽对测定结果的影响。Hendry 等^[14]在使用水汽平衡法测定土壤水同位素信息时发现过低的含水率会严重影响测定结果,但没有进一步分析其原因,因此,本文尝试通过理论关系推导与室内实验相结合的方法,分析样品量不足对水气平衡法的影响。

优质的平衡容器是应用水汽平衡法的先决条件,厘清容器的气密性及其内部残留背景水汽和样品量对同位素值测定的影响能显著提高水汽平衡法结果的准确性和可靠度。本研究拟在 0.5 d 到 30 d 范围内设置共 8 种不同储存时间,以测试玻璃瓶用于 DVE 法样品容器的气密性;设置 0 ppmv 和 28 000 ppmv 两种背景水汽浓度,并在每种浓度下设置从 21 个不同梯度的样品/容器比 (1:12 000 到 1:75),以检验背景水汽和低样品量对水同位素值测定结果的影响。同时,基于瑞利模型推导水汽平衡法测量偏差与样品/容器体积比的理论公式,确定能忽略背景水汽和保证测量精度的最小比值。最后,通过与 CVD 法测定结果进行对比,检验在气密性良好且样品量足够的条件下,DVE 法测定土壤水同位

素的可行性。

1 材料与方法

1.1 样品获取

1.1.1 容器选择

本文共选用 6 种不同的容器比较其气密性 (见表 1)。从 DVE 法的需求出发,选用细口输液瓶和广口罐头瓶两种商用玻璃瓶进行试验,这两种瓶子在生活中使用较广,极易获取且价格低廉。其余四种容器数据从 Gralher 等^[13]获取,分别为:单拉链塑料袋 (Toppits)、双拉链塑料袋 (Toppits double)、铝袋 (Al₃z)、热封铝袋 (Al₃z-hs)。

表 1 六种容器详情

容器名称	材质	容积/mL	封口方式
单拉链塑料袋 (Toppits)	LDPE	1000	拉链 (Ziploc®)
双拉链塑料袋 (Toppits double)	LDPE	1000	双层拉链 (Ziploc®)
铝袋 (Al ₃ z)	PET-Al-LDPE	1200	拉链
热封铝袋 (Al ₃ z-hs)	PET-Al-LDPE	1200	拉链-热封
细口瓶	玻璃	600	丁基胶塞
广口瓶	玻璃	500	金属盖-硅胶垫片

注:LDPE:低密度聚乙烯,PET:聚对苯二甲酸乙二醇酯,Al:铝。

1.1.2 水样品收集

从全国收集不同丰度的自然水作为试验使用的水样品 (见表 2),所有水样取回后均通过纯水机过滤去除离子。利用激光水同位素分析仪 (LGR, IWA-45EP) 液态模式测定其氢氧同位素组成。

表 2 水样品来源和氢氧同位素值

水样编号	$\delta^2\text{H}/\text{‰}$ (mean + sd)	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$ (mean + sd)	来源
水样 1 (富集水)	-11.03 ± 0.50	-1.42 ± 0.11	山东烟台
水样 2 (贫化水)	-104.17 ± 0.49	-14.23 ± 0.12	西藏
水样 3	-94.92 ± 0.82	-13.39 ± 0.15	吉林长白山
水样 4	-58.45 ± 0.46	-8.75 ± 0.31	四川成都
水样 5	-70.22 ± 0.88	-10.83 ± 0.35	青海昆仑山
水样 6	-34.17 ± 0.61	-4.81 ± 0.25	广东东莞

1.1.3 土壤样品采集

土壤样品的采集采用机械钻孔 (钻探土钻直径为 11 cm) 的方法进行。在陕西省长武县王东村苹果园 (35°14'N, 107°41'E), 以 20 cm 为间距钻取 1 个深度为 6 m 的垂直剖面土柱。将采集的土样混合均匀后迅速装入容积为 250 mL 的高密度聚乙烯塑料瓶,立即用封口膜 (PARAFILM® M, Bemis NA, 美国) 密封后装入冷藏箱,尽快带回实验室在 -20 ℃

下冷冻储存,后续分别使用 DVE 和 CVD 两种方法测定土壤水氢氧同位素信息(DVE 法按照本文 1.3 中流程进行,CVD 法参考 Koeniger 等^[19])。

1.2 试验设计

1.2.1 气密性检验试验

将水样 3~6 四种已知同位素特征的标记水按照容器体积 1/50 的比例(保证所有容器的样品/容器体积比相同)分别加入到 500 mL 广口瓶与 600 mL 细口瓶之中,立刻使用丁基胶塞或者硅胶绝缘垫密封,同时在容器封口处缠绕上封口膜(PARAFILM® M, Bemis NA, 美国),然后称重。样品准备好后将其放在实验室中(24℃)等待后续测量。在第 0.5 d、1 d、3 d、5 d、10 d、15 d、20 d、30 d 后取出相应时间点的样品再次称重并测定其顶空水汽的稳定同位素值($n=3$)。

1.2.2 背景水汽影响检验试验

使用真空泵将玻璃瓶内抽真空后通入干空气,同时连接 LGR 光谱仪以确定样品瓶内水汽浓度,以此得到背景水汽浓度为 0 ppmv 的样品瓶。对于饱和水汽样品瓶,首先另取一个玻璃瓶,加入 20 mL 的 1 号富集水样,放置于 24℃ 恒温实验室 48 h 后将容器顶空的饱和水汽(水汽浓度为 28 000 ppmv,水汽同位素值 $\delta^2\text{H}$ 为 -85‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 -10‰)注入到已抽真空的样品瓶中。由公式(7),设计了 21 组不同的样品/容器体积比值梯度,将比值换算成 600 mL 体积下对应的样品量,使用移液枪或注射器(1 mL 以下使用移液枪,其余使用注射器)分别向两组样品瓶内加入 0.05 mL、0.1 mL、0.3 mL、0.5 mL、0.7 mL、1.0 mL、1.2 mL、1.4 mL、1.6 mL、1.8 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL、3.5 mL、4.0 mL、4.5 mL、5.0 mL、5.5 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL 的 2 号贫化水样,使用封口膜(PARAFILM® M, Bemis NA, 美国)密封,室温下平衡 2 d 后测量其顶空水汽($n=5$)。

1.3 水稳定同位素测定

测定样品前,将样品加入容器中,迅速密封,在 24℃ 室温中平衡 2 d 后测量其顶空水汽,具体原理及流程参考 Wassenaar 等^[18]文献。本文在原有测量流程上做出了以下改进:将仪器出气口接回瓶内,形成闭路循环,减少水汽损失,更小的容器即可满足测样需求;为排除管道记忆效应和水汽浓度效应的影响,每个样品测量完成后连接进样口到干空气吹扫管道,直至仪器显示水汽浓度 500 ppmv 以下,同时在测定时保证样品与样品、样品与标样之间的水汽浓度差在 1 000 ppmv 内。

采用美国 Los Gatos Research 公司开发的激光光谱分析仪(IWA-45EP)的气态模式测定样品容器顶空的气态水。水稳定同位素(^2H , ^{18}O)组成通常用 δ 值来表达。

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

式中: R_{sample} 和 R_{standard} 分别表示样品和标准样品的 $^2\text{H}/^1\text{H}$ ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 比值。 δ 值可以直接反应出样品重同位素组成相对于标准样品的变化方向和程度,但 δ 值的大小与选用的标准样品直接相关。对于水稳定同位素 ^2H 和 ^{18}O ,通常采用维也纳平均海水(VSMOW)作为计算 δ 值的基准。

1.4 水汽平衡法测量值与样品/容器体积比的理论关系

为得到样品量对水汽平衡法测量水稳定同位素影响的理论关系,本文在瑞利模型的基础上,结合理想气体状态方程等公式推导得到测量值与样品/容器体积比的理论公式,推导过程如下:

在密闭系统中,液态水汽化并扩散到顶空,当汽-液处于平衡态时残余液态水与初始液态水的同位素比值遵循下式(瑞利模型)^[20]:

$$R_f = R_0 \times f^{\alpha-1} \quad (2)$$

式中: α 为分馏系数; R_0 和 R_f 分别是初始和残余液态水的重轻($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; $^2\text{H}/^1\text{H}$) 同位素比率, f 为残余液态水量与初始水量的比值,由下式计算:

$$f = 1 - \frac{V_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

式中: $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 为液态水的体积, $V_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}$ 为水蒸气的液态当量,由理想气体状态方程 $PV = nRT$, $V_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}$ 由下式计算:

$$V_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}} = \frac{PV_{\text{容}}}{RT} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

式中: $M_{\text{H}_2\text{O}} = 0.018 \text{ kg/mol}$; $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg/m}^3$; T 为开氏温度, K; P 为饱和蒸气压,由下式计算得到:

$$P = e_s = 611.2 \times e^{\frac{17.62t}{243.12+t}} \quad (5)$$

式中: t 为摄氏度,℃。将式(3)、式(4)、式(5)代入式(2)得:

$$R_f = R_0 \times \left(1 - \left(\frac{V_{\text{容}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1}{T} \times e_s \times 2.165 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1} \right)^{\alpha-1} \right) \quad (6)$$

公式(6)以 δ 的形式可表达为下式:

$$\delta_f = (\delta_0 + 1000) \times \left(1 - \left(\frac{V_{\text{容}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1}{T} \times e_s \times 2.165 \times \right. \right.$$

$10^{-6} \text{ kPa}^{-1}))^{\alpha-1} - 1000 \tag{7}$

式中: T, e_s, α 均为温度相关函数,温度一定时可视为常数,由此式可判断平衡前后样品的同位素偏差与容器/样品体积比的关系,配合仪器精度判断所添加或采集的样品是否满足测样需求。

1.5 数据处理与分析

由于仪器漂移及其对环境的敏感性,需要经常对分析仪(激光光谱仪)进行校准,常用方法是在测样过程中添加已知同位素信息的标准样品。在样品测定前两天按照相同处理原则制作标准样品,标准样品选用较为贫化和较为富集的两组液态水,保证测定样品的同位素信息在标准样品之间,提高校准精度。测定样品的同时测定标准样品,建立标准样品水汽测量值 $\delta_{\text{Std-V}}$ 与其液态真实值 $\delta_{\text{Std-T}}$ 之间的线性关系:

$$\delta_{\text{Std-T}} = a \times \delta_{\text{Std-V}} + b \tag{8}$$

式中: a 和 b 分别为线性回归拟合参数。

由此可避免计算分馏系数,直接推算样品的液态真实值并消除仪器漂移的影响,更准确、更容易地评估水稳定同位素液体到蒸汽的分馏。预实验阶段我们通过该模式测试了 100 个样品,返回的液态水同位素信息标准差 $\delta^2\text{H}$ 为 $\pm 1.07\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $\pm 0.33\text{‰}$ 。

以参考水样为基准,定义 DVE 法测定的水稳定同位素偏差为:

$$\Delta\delta = \delta_m - \delta_0 \tag{9}$$

式中: δ_m 为平衡后由式(8)得到的液态水 $\delta^2\text{H}$ 或 $\delta^{18}\text{O}$ 值, δ_0 代表标记水初始的 $\delta^2\text{H}$ 或 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

采用配对 t 检验法判断两组数据的差异是否显著:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}} \tag{10}$$

式中: $\bar{x}$ 和 $\bar{y}$ 分别为变量 x 和 y 的平均值; σ_x 和 σ_y 分别为 x 和 y 的标准误差。 $t > 1.96$ 或 $p < 0.05$ 表示具有显著差异。

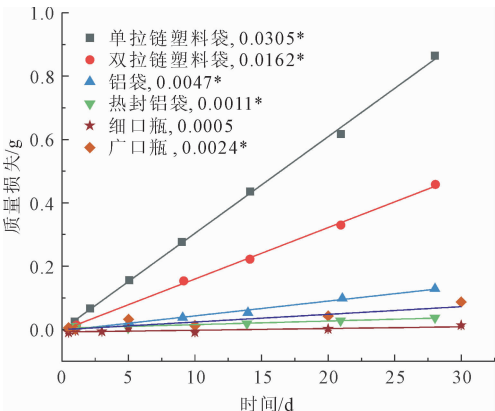
2 结果与分析

2.1 容器气密性的影响

不同容器的气密性对比结果如图 1 所示。除细口瓶外,其他容器内的水量损失随储存时间显著增加。细口瓶、热封铝袋、广口瓶、铝袋、双拉链塑料袋、单拉链塑料袋储存水样品的质量损失率分别为 $0.000\ 5\ \text{g/d} < 0.001\ 1\ \text{g/d} < 0.002\ 4\ \text{g/d} < 0.004\ 7\ \text{g/d} < 0.016\ 5\ \text{g/d} < 0.030\ 5\ \text{g/d}$ 。单拉链塑料袋和

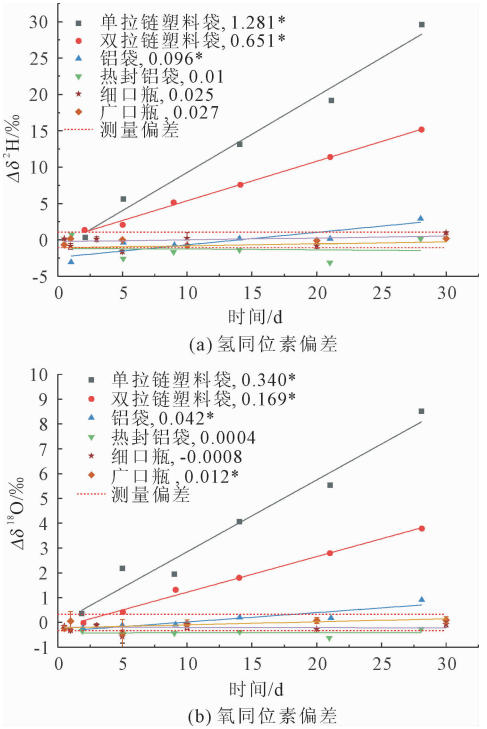
双拉链塑料袋两种塑料材质的容器在第 3 天已有明显水量损失,第 28 天时的质量损失量分别为 $0.86\ \text{g}$ 和 $0.45\ \text{g}$,前者的损失约为后者的两倍,说明拉链数能在一定程度上提高容器的气密性。热封铝袋、广口瓶和铝袋三种容器气密性相近,在实验结束时的质量损失约为 $0.1\ \text{g}$ 。

不同容器气密性对氢氧同位素测量结果的影响如图 2 所示。



注:容器名称后面的数字为趋势线的斜率,*表示该斜率与 0 有显著差异($p < 0.05$)。

图 1 水量损失随储存时间的变化



注:容器名称后面的数字表示相应趋势线的斜率,*表示该斜率与 0 有显著差异($p < 0.05$)。红色虚线为水汽平衡法测定样品同位素值的标准偏差($\delta^2\text{H}$ 为 $\pm 1.07\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $\pm 0.33\text{‰}$)。

图 2 样品氢氧同位素值偏差(公式 9)随储存时间的变化

可见氢氧同位素的测量偏差与图 1 中各容器的质量损失趋势相同,均表现出随时间增加而增加的趋势。具体而言,热封铝袋、细口瓶和广口瓶内水样品的 $\delta^2\text{H}$ 随储存时间变化很小且都在水汽平衡法的测量偏差范围内(图 2)。但其他容器内水样品的 $\delta^2\text{H}$ 随储存时间增加而显著增加($p < 0.05$)且远超出测量偏差。热封铝袋和细口瓶内水样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 随储存时间无显著变化且落于仪器测量偏差范围内(图 2)。广口瓶内水样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 随储存时间的增加而显著增加($p < 0.05$),但在 30 d 内的变化小于仪器测量偏差。剩余容器内水样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 随储存时间的增加而显著富集($p < 0.05$),且富集程度远大于仪器测量偏差。

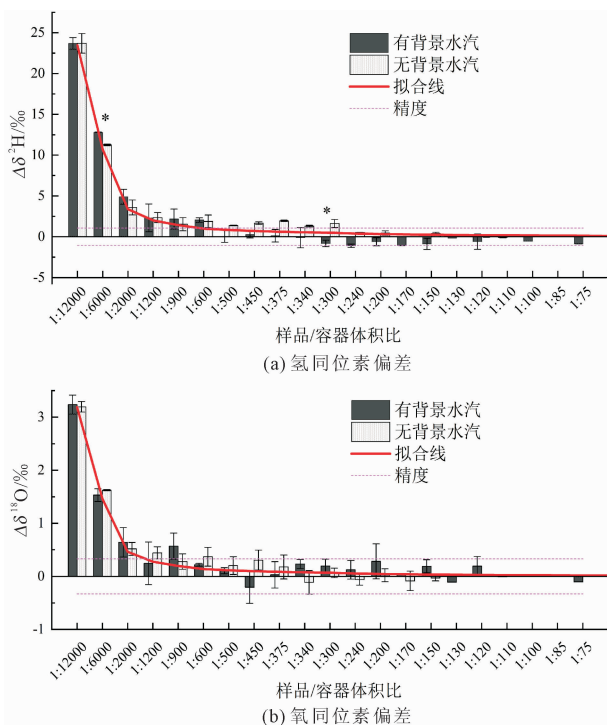
2.2 背景水汽及样品量的影响

基于上述气密性研究结果,选用细口玻璃瓶进行背景水汽和样品量对测定结果的影响研究。图 3 展示了使用细口玻璃瓶作为 DVE 法的容器测定液态水同位素时,背景水汽在不同水量下对测量结果的影响。对于 $\delta^{18}\text{O}$,在整个选取的水量范围内,有无背景水汽两个实验组均无显著差异,说明背景水汽不会对测量结果产生影响。 $\delta^2\text{H}$ 的结果显示仅在容器/样品体积比为 1:6 000 和 1:300 时有无背景水汽两组实验的结果产生了显著差异(差值的绝对值分别为 1.6‰和 2.4‰,均超过了测量精度)。随着样品/容器体积比的增加,测量值与真值的偏差逐渐减小并趋于零,在比值达到 1:300 后氢氧同位素的偏差都在仪器精度范围以内,此时可视为没有偏差。基于瑞利模型推导的公式(7)拟合的曲线与实验结果具有高度的重合性,进一步验证了所选玻璃瓶容器具有良好的气密性。该拟合线与 ^2H 和 ^{18}O 测量精度的交点(图 3 中红线与粉红虚线的交点)对应的样品/容器体积比分别是 1:645 和 1:1 429。

2.3 基于水汽平衡法的土壤水稳定氢氧同位素测定

以上对容器气密性、背景水汽、样品量的研究是针对纯水样品进行。为拓展水汽平衡法的使用场景,进一步检验该方法测定土壤水的氢氧稳定同位素准确性。两种方法测得的氢氧同位素值在土壤剖面上表现出相同的规律(图 4)。表层土壤富集重同位素,随土层深度的增加,氢氧同位素值逐渐减小,在 0.6 m 处到达最小值;随后随土层深度的增加,土壤水逐渐富集重同位素,到 2 m 处达到极值点;2 m 以下的土壤随深度的增加逐渐贫化重同位素。DVE 法测定的土壤水同位素信息对比真空蒸馏法显示富集 ^2H ,拟合线斜率为 0.988, R^2 为 0.977, RMSE 为

4.289‰;贫化 ^{18}O ,拟合线斜率为 1.113, R^2 为 0.991, RMSE 为 0.741‰。两种方法得到的氢氧同位素值均十分接近。



注:图中红色曲线为公式 7 拟合出的理论曲线,条状图上侧 * 表示背景水汽为 0 与 28 000 ppmv 两组实验结果之间有显著差异($p < 0.05$),误差棒为标准差,粉红色虚线为水汽平衡法测定样品同位素值的标准偏差($\delta^2\text{H}$ 为 $\pm 1.07\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $\pm 0.33\text{‰}$)。

图 3 水样品氢氧同位素偏差值(公式 9)与加入水量以及背景水汽的关系

3 讨论

3.1 样品容器的选择

容器漏气会直接导致水汽平衡法的结果产生偏差,这是由于水汽的不断蒸发损失使得容器内剩余样品产生瑞利分馏,导致剩余样品逐渐富集。对于塑料袋,即使是双拉链也会导致 $\delta^2\text{H}$ 每天产生 0.651‰的偏差,2 d 后偏差将不可接受,但完成采样、运输、室内测量等一系列流程所需要的时间通常超过两天。以往的研究中使用塑料袋作为平衡容器是野外取样时便携^[18],且塑料袋的微透气性使其能抑制自然土壤样品中微生物活动,降低会影响光谱仪进行同位素分析 CO_2 浓度^[21]。但使用微透气的样品袋意味着接受稳定的水损失,使得分析样品顶空水汽之前容器内并未真正达到平衡,此时气态水同位素信息会受平衡分馏和动力分馏的共同影响,导致基于密闭系统平衡分馏的水汽平衡法产生偏

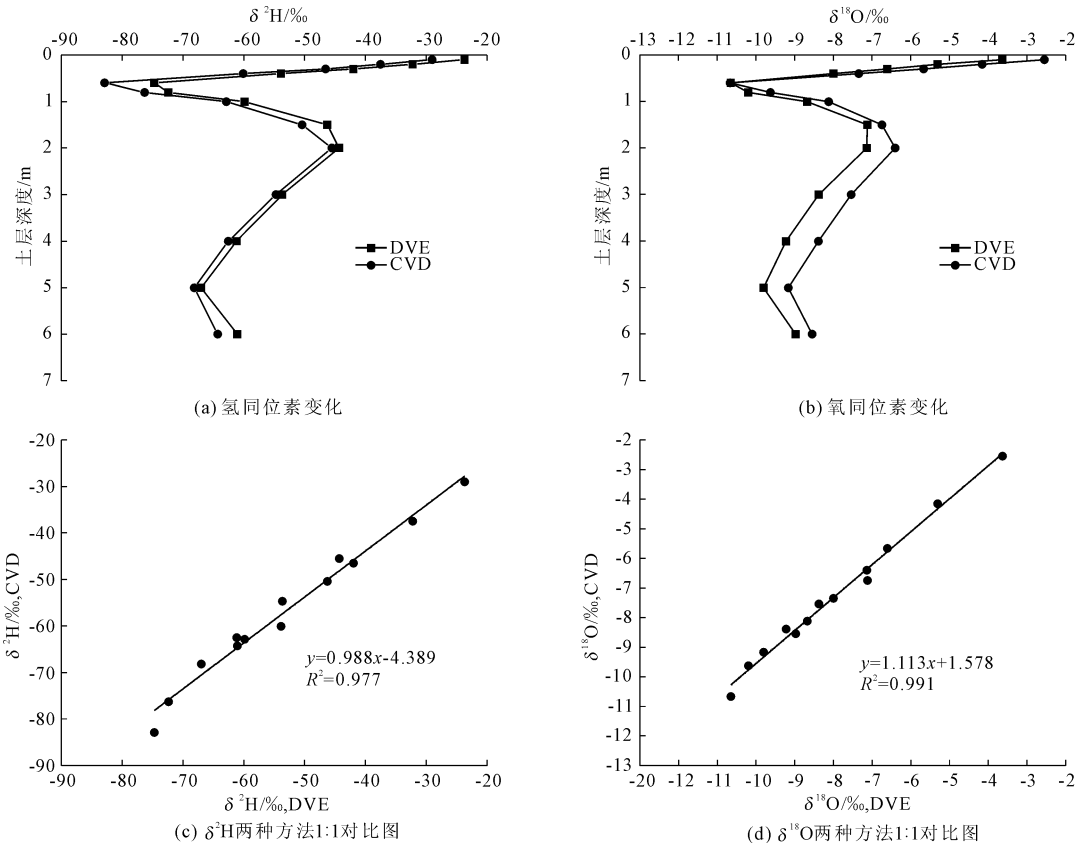


图4 DVE法和CVD法测得的氢氧同位素信息随土层深度变化规律与1:1对比图

差。同时,实验中样品和标准样品需完全按照同一条件处理^[13,22],以上不可控因素的增加会使样品与标准样品难以保持一致性,违反了相同处理原则。此外,塑料材质的样品袋种类繁多,聚脂薄膜等部分材质已被证实会产生挥发性有机物对光谱仪造成同位素干扰^[14]。对于铝袋,其在塑料袋上覆一层铝箔,热封铝袋额外做热封处理,这种处理大幅度提高了其气密性,样品损失率仅为0.0011 g/d,对同位素测量的影响很小,精度方面可以满足测样需求。但它封口时需要用到热封机,增加了实验处理流程,且这种铝袋成本较高、无法重复使用,不推荐在野外大规模取样和测样时使用。对于玻璃瓶,在30 d或者更长的储存时间后,样品都几乎没有损失,用其作为水汽平衡法的容器,优越的储存性能保证了样品的完整性。玻璃瓶在便携性上不如塑料袋,但实验数据质量和实验成本方面的优势远远超过该缺点。此外,本研究也证明了玻璃瓶和塑料袋一样,测量结果均不会受背景水汽的影响。

综上所述,以往水汽平衡法研究中使用的塑料袋气密性差,严重影响数据质量,综合考虑实验需求和成本,推荐使用玻璃瓶作为水汽平衡法室内测量

的容器。

3.2 背景水汽的影响与最小样品量的确定

实验结果显示,背景水汽浓度为0 ppmv和28 000 ppmv的两个试验组的水同位素值没有显著差异($p > 0.05$)。由公式(4)可以计算出,在600 mL的容器中,背景水汽的液态当量为13.8 μL (24℃),这个量相比于添加的样品量很小,尽管实验选用的背景水汽由富集的烟台海水得到($\delta^2\text{H}$ 为-85‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为-10‰),但其不足以对测量结果产生明显影响。内陆大气中的水汽浓度通常低于28 000 ppmv(24℃下的饱和水汽),其丰度也低于海面上空的水汽,由此,实际测样过程中背景水汽的影响将会更小,可以忽略。

关于DVE分析中所需的最小样品量,Was-senaar等^[18]认为水量小于3 mL,且样品的重量含水率低于5%时,测量结果变得不可接受。Gralher等^[13]指出在1 L的顶空体积下,1.47 mL液态水为最低样品需求量。本研究首次基于瑞利公式推导得到了DVE法平衡后的氢氧同位素测量值与样品/容器比值的直接关系(公式7),它可以更直观地判断实验样品是否满足测量需求。结合公式推导过程可

以发现,在容器体积和温度一定时,扩散到容器顶空的气态水的量固定,样品量越少,意味着底部剩余水的占比越小,具体到瑞利分馏模型中就是 f 值越小,这导致容器底部剩余的水富集。本研究在 600 mL 的顶空体积下,有 13.8 μL (24 $^{\circ}\text{C}$) 的液态水扩散到顶空,实测数据显示至少 2 mL 的样品才能保证测量偏差落在测量精度范围以内,推荐样品量与容器顶空的比值不小于 1:300。考虑到现在常用的取土器尺寸或者收集降水、地下水的容器,2 mL 的样品水量非常容易获取。但部分干旱地区可能有水量不足的情况,这时产生的小样本效应尤为明显,可以采集土壤样品进行原位分析,判断其能否使用 DVE 法进行分析。

3.3 水汽平衡法与真空蒸馏法的对比

DVE 和 CVD 的结果高度相关,但有一定系统偏差,可能是因为两种方法测定的土壤水的水库不同^[23], ^2H 和 ^{18}O 呈现出不同方向的偏差可能是因为抽提土壤水时温度为 205 $^{\circ}\text{C}$ (通常为 105 $^{\circ}\text{C}$),在该温度下抽提会且仅会导致氧同位素富集^[24]。DVE 法利用测定水汽推算得到液态水的同位素信息,相比于储存于小孔隙中束缚水,储存于大孔隙中的水势较高的水优先参与水汽平衡过程^[25],而 CVD 得到的是土壤中全部的水分。造成土壤大小孔隙中水同位素信息不同的原因有很多,如土壤颗粒吸附^[26]、阳离子水化^[27]、土壤蒸发、不同水分入渗过程^[28]等。综上,两种方法本身的机理不同导致氢氧同位素测定结果之间出现了一定的偏差,但它们呈现的规律一致,且结果相关性较强,具有非常好的线性关系。说明在气密性良好,样品量充足等基本条件的保障下,水汽平衡法可作为获取土壤水的同位素信息的工具。

4 结 论

通过室内实验探讨水汽平衡法测定纯水和土壤水的稳定氢氧同位素值时,容器气密性、背景水汽、最小样品量等对测定结果的影响,得到以下几点结论:

(1) 容器漏气会直接导致水汽平衡法测定水稳定同位素值时产生偏差,选用气密性更好的玻璃瓶替代以往实验中选用的塑料袋有助于提高水汽平衡法的测量精度,并且能在更长的时间内保证样品的完整性。

(2) 在使用水汽平衡法时,即使容器内的样品量很少,残留的背景水汽对测量结果的影响也可忽

略。

(3) 水汽平衡法测量偏差与样品/容器比值的理论关系以及实测数据均显示样品量过低会导致测样产生显著偏差,推荐样品量不低于容器体积的 1/300。

(4) 以玻璃瓶为容器,在样品量足够的情况下水汽平衡法测定的土壤水同位素值与真空蒸馏法规律一致,结果相近,说明水汽平衡法可作为获取土壤水的同位素信息的工具。

参考文献:

- [1] Benettin P, Volkmann T H M, Von Freyberg J, et al. Effects of climatic seasonality on the isotopic composition of evaporating soil waters[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2018,22(5):2881-2890.
- [2] Bowen G J, Cai Z, Fiorella R P, et al. Isotopes in the water cycle: regional- to global-scale patterns and applications[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2018,47(1):453-479.
- [3] Gimmi T, Waber H N, Gaudschi A, et al. Stable water isotopes in pore water of Jurassic argillaceous rocks as tracers for solute transport over large spatial and temporal scales[J]. *Water Resources Research*, 2007,43(4):244-247.
- [4] Munksgaard N C, Cheesman A W, Wurster C M, et al. Microwave extraction-isotope ratio infrared spectroscopy (ME-IRIS): a novel technique for rapid extraction and in-line analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values of water in plants, soils and insects[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2015,28(20):2151-2161.
- [5] Rothfuss Y, Vereecken H, Brüggemann N. Monitoring water stable isotopic composition in soils using gas-permeable tubing and infrared laser absorption spectroscopy[J]. *Water Resources Research*, 2013,49(6):3747-3755.
- [6] Volkmann T H M, Weiler M. Continual in situ monitoring of pore water stable isotopes in the subsurface[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2014,18(5):1819-1833.
- [7] Volkmann T H, Haberer K, Gessler A, et al. High-resolution isotope measurements resolve rapid ecohydrological dynamics at the soil-plant interface[J]. *The New Phytologist*, 2016,210(3):839-849.
- [8] Majoube M. Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur[J]. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1971,68:1423-1436.
- [9] Hendry M J, Wassenaar L I. Inferring heterogeneity in

- aquifers using high-resolution δD and $\delta^{18}O$ profiles[J]. *Ground Water*, 2009,47(5):639-645.
- [10] Hendry M J, Barbour S L, Zettl J, et al. Controls on the long-term downward transport of δ^2H of water in a regionally extensive, two-layered aquitard system[J]. *Water Resources Research*, 2011,47(6):62-74
- [11] Hendry M J, Barbour S L, Novakowski K, et al. Paleohydrogeology of the Cretaceous sediments of the Williston Basin using stable isotopes of water[J]. *Water Resources Research*, 2013,49(8):4580-4592.
- [12] Harrington G A, Gardner W P, Smerdon B D, et al. Palaeohydrogeological insights from natural tracer profiles in aquitard porewater, Great Artesian Basin, Australia[J]. *Water Resources Research*, 2013,49(7):4054-4070.
- [13] Gralher B, Herbstritt B, Weiler M. Technical note: Unresolved aspects of the direct vapor equilibration method for stable isotope analysis ($\delta^{18}O$, δ^2H) of matrix-bound water: unifying protocols through empirical and mathematical scrutiny[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2021,25(9):5219-5235.
- [14] Hendry M J, Schmeling E, Wassenaar L I, et al. Determining the stable isotope composition of pore water from saturated and unsaturated zone core: improvements to the direct vapour equilibration laser spectrometry method[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2015,19(11):4427-4440.
- [15] Mattei A, Barbecot F, Guillon S, et al. Improved accuracy and precision of water stable isotope measurements using the direct vapour equilibration method[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2019,33(20):1613-1622.
- [16] Glatzel S, Well R. Evaluation of septum-capped vials for storage of gas samples during air transport[J]. *Environ Monit Assess*, 2008,136(1-3):307-311.
- [17] 冒德寿,牛云蔚,姚征民,等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用和气相色谱嗅闻技术鉴定清香型白酒特征香气物质[J]. *中国食品学报*, 2019,19(7):251-261.
- [18] Wassenaar L I, Hendry M J, Chostner V L, et al. High Resolution Pore Water δ^2H and $\delta^{18}O$ Measurements by H_2O (liquid)- H_2O (vapor) Equilibration Laser Spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(24):9262-9267.
- [19] Koeniger P, Marshall J D, Link T, et al. An inexpensive, fast, and reliable method for vacuum extraction of soil and plant water for stable isotope analyses by mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011,25(20):3041-3048.
- [20] Rayleigh I Lix. On the distillation of binary mixtures[J]. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 2009,4(23):521-537.
- [21] Gralher B, Herbstritt B, Weiler M, et al. Correcting laser-based water stable isotope readings biased by carrier gas changes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(13):7074-7081.
- [22] Werner R A, Brand W A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001,15(7):501-519.
- [23] Sprenger M, Volkmann T H M, Blume T, et al. Estimating flow and transport parameters in the unsaturated zone with pore water stable isotopes[J]. *Hydrology & Earth System Sciences*, 2015,11(10):2617-2635.
- [24] Wen Mingyi, Lu Yanwei, Li Min, et al. Correction of cryogenic vacuum extraction biases and potential effects on soil water isotopes application[J]. *Journal of Hydrology*, 2021,603:127011.
- [25] Sprenger M, Herbstritt B, Weiler M. Established methods and new opportunities for pore water stable isotope analysis[J]. *Hydrological Processes*, 2015,29(25):5174-5192.
- [26] Wang Hongxiu, Si Bingcheng, Pratt D, et al. Calibration method affects the measured δ^2H and $\delta^{18}O$ in soil water by direct H_2O liquid- H_2O vapour equilibration with laser spectroscopy[J]. *Hydrological Processes*, 2020,34(2):506-516.
- [27] Oerter E, Finstad K, Schaefer J, et al. Oxygen isotope fractionation effects in soil water via interaction with cations (Mg, Ca, K, Na) adsorbed to phyllosilicate clay minerals[J]. *Journal of Hydrology*, 2014,515:1-9.
- [28] Sprenger M, Tetzlaff D, Buttle J, et al. Measuring and modeling stable isotopes of mobile and bulk soil water[J]. *Vadose Zone Journal*, 2018,17(1):170149.