海水二氧化碳分压测量用水-气平衡器

李权龙,刘文静,江坤善,袁东星

(厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室,厦门大学环境与生态学院,福建 厦门 361102)

摘要:水-气平衡法被广泛地应用于海水 CO₂分压(partial pressure, pCO₂)的测定。该方法采用水-气 平衡器,使海水与平衡器上部顶空中的空气进行 CO₂交换,达到平衡后测定该顶空空气中 CO₂的浓 度,再换算成海水 pCO₂。水-气平衡器是海水 pCO₂测量仪器的关键部件,其性能在很大程度上决定 所获得的 pCO₂数据的准确度和可靠性。本文介绍了水-气平衡器的平衡原理、平衡器时间常数的 测量方法及影响因素,归纳了现有的 4 种用于海水 pCO₂测量的水-气平衡器即喷淋式、鼓泡式、层 流式及混合式平衡器的结构与特点,着重介绍了两种新型的水-气平衡器即基于射流器的鼓泡式平 衡器和基于球形降膜的层流式平衡器,比较了不同水-气平衡器的尺寸、运行参数及时间常数,分析 了设计和应用水-气平衡器时需考虑的因素。本文可为使用水-气平衡器测定海水 pCO₂的技术人员 提供技术参考。

关键词:海洋化学;二氧化碳分压;水-气平衡器;喷淋;鼓泡;层流

DOI: 10.3969/J.ISSN.2095-4972.2022.02.002

中图分类号:P734 文献标识码:B

文章编号:2095-4972(2022)02-0185-08

自工业革命以来,人类活动向大气排放的 CO₂ 量不断增加,大气中 CO₂浓度逐年上升,目前已到达 410 μmol/mol。研究表明,约 31% 的人类活动所排 放的 CO₂为海洋所吸收^[1],海洋对减缓大气 CO₂浓 度上升及全球变暖起着重要作用。然而,海洋过量 吸收 CO₂会导致海洋酸化。海洋碳循环和海洋酸化 研究已经成为当前国内外海洋科学研究的前沿,获 取准确的高时空分辨率的海水 CO₂分压(partial pressure, *p*CO₂)数据,是开展上述研究的前提。

海水的 pCO₂ 难以直接测量,需要将液相中的 CO₂转移至气相中再行测定。目前常采用的转移方 法为水-气平衡法^[2-3],即将离散海水样品或连续抽 取的海水注入一个容器内,使 CO₂在海水与容器上 部顶空(headspace)中的空气进行交换。当空气和 海水之间的接触面积足够大、接触时间足够长时,可 达到气液平衡,此时平衡器内空气的 pCO₂等于海水 pCO₂。测定平衡后空气中的 CO₂浓度,经换算即得 到海水的 pCO₂。所用的容器被称为水-气平衡器, 其结构与性能在很大程度上决定了水-气平衡法测 定 pCO₂的准确度和可靠性,是现有 pCO₂测量仪器

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFC1400805) 作者简介:李权龙(1971—),男,教授;E-mail: liql@ xmu.edu.cn 的关键部件。

目前已发展出多种用于海水 pCO_2 测量的水-气 平衡器,如喷淋式(shower type)^[4-14]、鼓泡式(bubble type)^[15-21]、层流式(laminary flow type)^[22-25]水-气平 衡器以及上述形式的各种组合^[26-27]。本文在介绍 水-气平衡器平衡原理的基础上,对现有的测量海水 pCO_2 的水-气平衡器进行归纳、比较和总结,以期为 相关技术人员提供技术参考。

1 水-气平衡过程

水-气平衡器的上部顶空中保留有空气,且其体 积恒定不变。当水样连续流经平衡器时,CO₂在空 气和水样之间进行快速交换。一般通过阶梯实验 (step experiment)来研究水-气平衡器内的平衡过 程^[11,14,18,21,24,28-30]:准备两个水样,其 pCO_2 分别为 $P_{w1}和 P_{w2};使第一个水样流过平衡器并达到平衡,此$ $时平衡器内空气和水样中<math>pCO_2$ 相同,均为 P_{w1} ;平衡 器的入口快速切换至第二个水样,再次达到平衡,此 时平衡器内空气和水样中 pCO_2 相同,均为 P_{w2} 。实 验过程中连续监测平衡器空气中 pCO_2 随时间变化

收稿日期:2020-11-30

的情况。一般认为切换至第二个水样后的再平衡过 程遵从一级动力学方程[11,18,28],可用下式表示:

$$\frac{\mathrm{d}p_g}{\mathrm{d}t} = k(p_{w1} - p_g) \tag{1}$$

式(1)中:P。为再平衡过程中t时刻平衡器内 空气的 $pCO_{2}(Pa); k$ 是平衡器的时间常数(time constant) τ 的倒数。 τ 用于表示平衡器对水样中 pCO,变化产生响应的快慢,是水-气平衡器的关键参 数(min)。对式(1)积分,得到以下指数方程:

$$p_{g} = p_{w2} + (p_{w1} - p_{w2})e^{-t/\tau}$$
(2)
式(2)转换得:

$$\frac{p_{\rm g} - p_{\rm w2}}{p_{\rm w1} - p_{\rm w2}} = e^{-t/\tau}$$
(3)

由式(3)可知,平衡器时间常数 τ 为平衡器内空 气的 pCO_2 由 P_{w1} 变化至其与 P_{w2} 之间的差值为 P_{w1} - P_{w2} 的 1/e 所用的时间,可用-ln(p_g - p_{w2})/(p_{w1} - p_{w2})对 t进行线性回归求得。在阶梯实验过程中,大气压力、 水样温度和盐度等条件基本保持不变,可以用平衡器 内空气中 CO,的浓度代替 pCO,进行上述计算。

水-气平衡器的 τ 受各种因素的影响,对于海水 中非 CO,溶解性气体如氧气^[28]、甲烷^[21,31]等,τ可 表示为:

$$\tau = 1/[A \cdot \gamma \times (s \cdot R \cdot T \times \frac{1}{V_a} + \frac{1}{V_w})] \quad (4)$$

式(4)中:A为平衡器内水-气交换的面积 (m²),γ 为转移系数(transfer coefficient, m/s),s 为 气体的溶解度系数(mol/L,atm), R为理想气体常数 (J/mol, K), T为绝对温度(K), V。为平衡器内空气 的体积(L), V, 为平衡器内水样的体积(L)。由于 水样的流速一般达到每分钟数升且连续流过平衡 器, $1/V_w$ 远小于 $s \cdot R \cdot T \times 1/V_a$,公式(3)可简化为:

$$\tau = V_a / (A \cdot \gamma \cdot s \cdot R \cdot T) \tag{5}$$

由式(5)可见,要缩短平衡器的τ,可以通过增 大A和减 V_a 来实现。 τ 还受气体的溶解度系数 s 的影响,s 越大 τ 越小,同一平衡器对不同的气体有 不同的 τ 。对于海水中的CO,,除了s外还涉及碳酸 盐体系的平衡过程,但仍遵从式(5)的规律。CO,在 海水中的s大于甲烷,其在同一平衡器中的 r 比甲 烷小。环境因素如温度和盐度则通过改变 s、气体 扩散系数和粘度等影响 τ。此外,在某些平衡器中, 部分空气滞留在检测器及其连接管路内,并没有全 部集中在平衡器的顶空中,此时 τ 受到空气流过这 些管路的流速的影响^[28]。增大进入平衡器的水流 速度,导致转移系数γ增大,τ减小^[30]。必须指出 的是,上述分析是针对连续运行的水-气平衡器而 言,不适用于间歇运行的平衡器。

现有水-气平衡器的结构与特点 2

在水-气平衡器内,CO2气体通过各种方式实现 其在顶部空气和水样之间的交换,进而达到快速平 衡。根据交换方式的不同,可以将水-气平衡器分为 4类,即喷淋式、鼓泡式、层流式及混合式。以下分 别介绍其结构与特点。

2.1 喷淋式平衡器

此种平衡器一般为一个上部安装喷头的容器, 水样从上部喷头喷出,形成大量微小液滴,在下落过 程中液滴与平衡器上部顶空中的空气进行 CO,交 换^[4-6,9,12]。典型结构如图1(a)、(b)所示,平衡后的 空气从出口抽出,经除水和检测后从回流口回到平 衡器。水样可以连续或间隙方式进入平衡器。采用 间隙进样的平衡器,需要用水泵从平衡器下部抽取 水样后从上部喷入平衡器,从而实现 CO,在水样和 上部空气之间的连续交换^[4]。

另一种喷淋式平衡器被称为 Weiss 平衡 器^[7,10,11,14],其典型结构如图 1(c)所示,其特点是用 一块多孔板代替喷头,水样从多孔板的小孔流出,形 成小液滴。由于水样可以从多个小孔流过, Weiss 平 衡器工作时需要的水压较小,大于0.02 MPa 即可^[11]。 2.2 鼓泡式平衡器

此类平衡器一般使用气泵从平衡器的顶空中抽 出空气,回流到位于平衡器下部浸没于水样中的曝 气器(烧结玻璃或毛细管),产生大量的微小气泡, 即通过鼓泡提高水-气接触面积[15-18,21]。这些气泡 在其上升回到上部顶空的过程中与水样进行 CO,交 换;不断循环鼓泡,延长接触时间,进而达到水-气平 衡。其典型结构如图 2(a) 所示。

李权龙等(2020)报道了一种基于射流器的新 型鼓泡式平衡器,其结构如图 2(b) 所示^[32]。当水 样流过射流器时,射流器内部产生的负压将平衡器 顶空中的空气吸入并与水样剧烈混合,在平衡器下 部的水样中形成大量微小气泡,气泡上浮回到顶空 后被再次吸入射流器,以此不断循环鼓泡。该平衡 器不需要气泵和曝气器,结构简单。

另有一些平衡器不采用循环鼓泡,而是使含有 一定 CO,的气体从平衡器下部进入曝气器,从顶空 流出后即进入检测器[17,19-20]。鼓泡式平衡器中,气 体和液体的接触面积较大,比喷淋式平衡器更容易 达到平衡。此类平衡器可间隙进样[15-17],也可连续 进样^[18-21]。为了提高平衡速度,可以同时运行多个 并行的平衡器,以空气作为载气依次流经各平衡器,

与流经平衡器内部的水样进行 CO₂交换^[19]。 Murphy等(2001)发现此类平衡器中,气泡的表面张 力会导致平衡器内空气中 CO_2 浓度偏低,需要进行 校正^[20]。



(a)

(b)

图 2 鼓泡式水-气平衡器 Fig. 2 Bubble equilibrators (a)引自文献[21];(b)引自文献[32]。

2.3 层流式平衡器

此类平衡器利用水样形成的液膜与反向流动的 空气接触,实现水-气之间的 CO₂交换。Poisson 等 (1993)报道了一种由三层腔体组成的平衡器^[22],被 测水样从上部进入,流到中间腔体,在其内壁形成往 下流动的液膜,而空气从下部进入,往上流动,不断 循环,实现水-气平衡。

为了增大水-气交换的面积, Cooper 等(1998) 设计了一种带填料的层流式平衡器^[23],其为一根内 部填充了玻璃小柱(直径和长度均为6 mm)的有机 玻璃管,水样从上往下流动时,在玻璃柱表面上形成 大面积的液膜,与上升的空气间进行水-气交换。此 种设计存在的问题是使用一段时间后管内液位会缓 慢上升。Frankignoulle等(2001)提出了一种类似的 平衡器^[24],其结构如图 3(a)所示,为一根有机玻璃 管(直径8 cm,高度 80 cm),内部填充玻璃珠以增加 水-气接触面积、减少气体体积。其侧面接有排气 管,以保持内部的压力为大气压。研究结果表明,此 平衡器可用于河口和近岸的高浊度水体的监测。

Miller 等(2019)设计了一种新型的层流式平衡

器——球形降膜(falling film)水-气平衡器^[25],其结构如图 3(b)所示。由置于密封腔体内的球体组成,水样从腔体顶部的入口流到球体的顶点,在球体表面形成覆盖整个球体的稳定降膜,最后水样从下部排出。空气从腔体下部进入,与球体表面的降膜进行交换,从上部流出,经检测后再从下部回流到腔体,不断循环。其特点是在水样浊度高或杂物多时不发生堵塞,抗冰冻,且平衡时间和其他类型的平衡器相当。



Fig. 3 Laminary flow equilibrators
(a)引自文献[24];(b)引自文献[25]。

2.4 混合式平衡器

为了提高平衡效率及缩短平衡时间,有些平衡器 采用上述水-气交换方式的组合。Körtzinger 等 (1996)和 Rehder 等(2001)设计了一种鼓泡和层流相 结合混合式平衡器^[18,26],其结构如图4所示。该平衡 器由体积约1L的储水容器和置于其上部的长度为 45 cm 的玻璃柱组成。空气从玻璃柱顶部抽出,送入 容器下部的多孔烧结玻璃曝气器,产生的微小气泡在 上升过程中与容器内的水样进行 CO₂交换;水样从玻 璃柱顶部进入,在内壁形成向下的层流,层流亦可以 与上升空气进行 CO₂交换。经过两步的交换,水-气 平衡 能 更 快 建 立。Wang 等(2015)改进了 Frankignoulle 设计的层流式平衡器^[24],在其上部增加 了喷头,建立了喷淋和层流结合的平衡器^[27]。

2.5 平衡器的比较

表1列出了文献报道的主要的水-气平衡器的

尺寸、运行参数及时间常数 τ 。由表可见,不同平 衡器的尺寸相差较大,内径从1 cm 至 23 cm、高度 从 15 cm 至 80 cm 不等;尺寸的差异导致平衡器内 部容纳的水样和顶空空气的体积的变化范围甚 大,水样体积范围为18 mL~8 L,空气体积范围为 15 mL~19 L。流过平衡器的水样流量及顶空中的 空气流量亦有很大差异,水流量范围 500 mL~30 L,空气流量范围 80 mL~7 L。结构及运行参数的 不同导致平衡器时间常数不同, τ 在 0.5 min 至 5.6 min之间变化。

Körtzinger 等(2000) 在海上对比了采用不同平 衡器的 7 种 pCO₂走航系统的性能^[35]。就测定结果 的准确度而言,平衡器的种类、尺寸、水样和空气的 流速并无最佳选项。不同系统测定结果的差异最小 为 0.1 Pa,最大达到 1.0 Pa,说明平衡器的性能对测 定结果有显著影响。





Tab. 1 Sizes, operating parameters and time constants of different air-water equilibrators

平衡器 种 类	内径×高/ cm	水样体积/ L	空气体积/ L	水样流速/ (L・min ⁻¹)	空气流速/ (mL・min ⁻¹)	时间常数 (au, \min)	文献
喷淋式	23×58	8	16	20~30	6 000	_	[7]
喷淋式	23×58	8	16	12	7 000	2~4	[10]
喷淋式	_	_	19	13~20	_	3.77~4.74	[11]
喷淋式	_	_	_	1.5~2	80~100	2	[12]
喷淋式	10×25	_	_	2.8	—	$2.3\tau = 13 (90\% *), \tau = 5.6$	[29]
喷淋式	15×25	_	3	2	235	2.5	[14]
喷淋式	4×20	_	_	2.5	700	$3\tau = 1.75 (95\% *), \tau = 0.6$	[33]
喷淋式	10×25	0.6	1.4	2.6	—	2.01	[30]
喷淋式	_	0.5	0.8	1.9	_	1.89	[30]
鼓泡	_	0.2	0.1	1	200	0.75	[18]
鼓泡	5×26	0.5	0.07	0.5	450	3.77	[21]
层流	10×80	_	_	3	3 000	0.5	[24]
层流	8×60	_	0.5	1.5	—		[34]
层流	10×50	_	_	5.4	—	$2.3\tau = 12 (90\% *), \tau = 5.2$	[29]
层流	4×30	_	_	1.5	700	$3\tau = 1.75 (95\% *), \tau = 0.6$	[33]
层流	10×50	_	1.3	3.8	—	1	[30]
鼓泡+层流	_	1	0.4	1.5~2.0	1 000~1 200	1.3	[18]
喷淋+层流	10×40		_	3	1 000	_	[27]

注:"*"表示平衡器时间常数为17、2.37和37时,达到的平衡程度分别为63%、90%和95%,由此值可计算7。

3 设计和应用平衡器中应考虑的因素

连续进样的平衡器常采用重力排水,其下部有 水封以隔离内部和外部空气。如图 2、3(a)、4 所 示,在平衡器底部安装一根向上弯曲的排水管,管内 存留水样形成水封^[5-6,18,20-22,24,26]。如图 1 所示,也 可在平衡器内部安装一根直管并在其上部固定一个 倒扣的杯形盖子,排水时水样从直管与盖子之间的 间隙进入,从直管内排出,在直管与盖子之间的间隙 形成水封^[11-12]。也可将平衡器置于一个容器中,从 平衡器下部流出的水样在平衡器外壁与容器内壁间 的间隙形成水封^[19,23]。

从平衡器排出的水不可避免会带走少量气体, 水样亦有可能处于气体的过饱和或不饱和状态进而 放出或吸收气体^[11,23]。采用气相色谱法测定 pCO₂ 时需要从平衡器中抽取空气,造成平衡器内空气的 损失[21]。这些过程均会导致平衡器内气体体积的 变化,引起压力不稳,影响平衡^[13,23]。解决的方法 如图 4 所示,采用排气管直接连接平衡器内部空气 与外部大气,使平衡器内的气压与外部大气压力保 持相等[12,18,23,28]。然而当内部空气减少时,外部的 大气会通过排气管进入平衡器内部;两者之间的 CO,浓度相差较大时,导致测定偏差^[12]。为了解决 此问题,如图1(b)和图3(a)所示,可将排气管接至 另一个与大气相通的副平衡器(secondary equilibrator),外部大气进入副平衡器后先与水样进行平衡 再进入主平衡器,从而既减小外部空气的影响,又保 证主平衡器内的气压与外部大气压力相 同^[12-13,21,28]。如图 1(c) 所示,在 Weiss 平衡器内部 中间亦专门设置了一个腔体[11],与空气回流管和外 部大气相通,内部有水样自上而下经过,起副平衡作 用。但采用副平衡器后,平衡器的结构复杂、体积增 大,需要的水样量增加。

实际应用时,某些因素可能导致平衡器排水不顺畅,引起平衡器内部的水位上升,甚至高于上部的 气体出口。为了避免水进入检测器,可以在平衡器 内部安装水位检测开关,一旦水位超过设定值马上 关闭水泵和进水阀^[5];也可在平衡器的气体出口处 安装传感器,检测气路中是否有水进入^[12]。 水温影响 pCO₂,因此应尽可能保证平衡器内的 水温与水样在海洋中的原始温度相同或温差尽可能 小,以减小温度差异带来的误差。早期使用的平衡 器外部甚至内部设有夹层,夹层内通入水样用以恒 温^[15-16,18,30];有些则将平衡器置于有水样流过的水 浴中^[18];也可提高进入平衡器的水样流量以减小温 度变化^[35]。这些措施可减小室温与平衡器内部温 度的差异造成的影响,提高测量 pCO₂的准确度。

在野外进行实时观测时,必须确定平衡器的响应时间,在分析数据时考虑其影响。如果平衡器的响应时间较长,仪器应用于 *p*CO₂快速变化的水域如河口和红树林地区时,会产生信号失真,且测量值对应的时间和位置与会偏离实际情况^[30]。

填充玻璃珠的层流式平衡器中,虽然气液交换 面积大,但微生物容易在玻璃珠表面生长,干扰 pCO₂的测定^[29],需要定期清洗。喷淋式平衡器应用 于高浊度高或高生物量的水体时,喷嘴容易发生堵 塞,导致水样流速下降^[8],应加以注意。

4 结论与展望

水-气平衡器是现有 pCO₂测量仪器的关键部 件,其性能在很大程度上决定所获得的数据准确度 和可靠性。时间常数 τ 是水-气平衡器的重要参数, 决定平衡器对被测水样 pCO₂变化的响应速度。在 应用水-气平衡器时需要考虑其时间常数 τ 、内部压 力是否保持在大气压、发生颗粒物堵塞和生物污损 的可能性、水样在平衡器内温度与其原始温度之差 别,以及对水样流速和压力的要求等因素。目前多 种水-气平衡器均已成功应用于海水 pCO₂的测定, 但尚无哪种可称为最佳选择。需要进行更多、更系 统的验证研究,以了解各平衡器的性能,以利其改进 和提高数据的可比性。

虽然水-气平衡器的性能对海水 pCO₂的测定有 很大的影响,但是相关的研究不多,新型的水-气平 衡器也不常见。为了满足海洋科学研究的需要,应 重点研制响应快速、结构简单、适用于不同浊度的水 体、生物污损小的水-气平衡器,并将其应用于海水 中各种溶解性气体如 CO₂、CO 和 CH₄等的测定。

参考文献:

- GRUBER N, CLEMENT D, CARTER B R, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007 [J]. Science, 2019, 363(6 432): 1 193-1 199.
- [2] 翟惟东. 南海北部春季非水华期的 CO₂分压及其调控[J]. 海洋学报, 2015, 37(6): 31-40.
 ZHAI W D. Sea surface partial pressure of CO₂ and its controls in the northern South China Sea in the non-bloom period in spring[J]. Haiyang Xuebao, 2015, 37(6): 31-40.

- [3] 陈立奇,杨绪林,张远辉,等.海洋-大气二氧化碳通量的观测技术[J].海洋技术,2008,27(4):9-12.
 CHEN L Q, YANG X L, ZHANG Y H, et al. Observation technology of CO₂ fluxes in the ocean and atmosphere[J]. Ocean Technology, 2008, 27(4):9-12.
- [4] KEELING C D, RAKESTRAW N W, WATERMAN L S. Carbon dioxide in surface waters of the Pacific Ocean: 1. measurements of the distribution
 [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1965, 70(24): 6 087-6 097.
- [5] KELLEY J J J. Carbon dioxide in the surface waters of the north Atlantic Ocean and the Barents and Kara Seas [J]. Limnology and Oceanography, 1970, 15(1): 80-87.
- [6] INOUE H, SUGIMURA Y, FUSHIMI K. pCO_2 and $\delta^{13}C$ in the air and surface sea water in the western North Pacific[J]. Tellus B, 1987, 39B (1/2); 228-242.
- [7] WANNINKHOF R, THONING K. Measurement of fugacity of CO₂ in surface water using continuous and discrete sampling methods [J]. Marine Chemistry, 1993, 44(2/3/4): 189-204.
- [8] BAKKER D C E, DE BAAR H J W, DE WILDE H P J. Dissolved carbon dioxide in Dutch coastal waters [J]. Marine Chemistry, 1996, 55(3/4): 247-263.
- [9] BAKKER D C E, DE BAAR H J W, BATHMANN U V. Changes of carbon dioxide in surface waters during spring in the Southern Ocean[J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 1997, 44(1/2): 91-127.
- [10] FEELY R A, WANNINKHOF R, MILBURN H B, et al. A new automated underway system for making high precision pCO₂ measurements onboard research ships[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 377(2/3): 185-191.
- [11] JOHNSON J E. Evaluation of a seawater equilibrator for shipboard analysis of dissolved oceanic trace gases [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 395(1/2): 119-132.
- [12] PIERROT D, NEILL C, SULLIVAN K, et al. Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines
 [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2009, 56(8/9/10): 512-522.
- [13] KITIDIS V, HARDMAN-MOUNTFORD N J, LITT E, et al. Seasonal dynamics of the carbonate system in the Western English Channel [J]. Continental Shelf Research, 2012, 42: 30-40.
- [14] ARÉVALO-MARTÍNEZ D L, BEYER M, KRUMBHOLZ M, et al. A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N₂O, CO and CO₂: performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR) [J]. Ocean Science, 2013, 9(6): 1 071-1 087.
- [15] TAKAHASHI T. Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1961, 66 (2): 477.
- [16] GOYET C, BEAUVERGER C, BRUNET C, et al. Distribution of carbon dioxide partial pressure in surface waters of the Southwest Indian Ocean
 [J]. Tellus B, 1991, 43(1): 1-11.
- [17] OHTAKI E, YAMASHITA E, FUJIWARA F. Carbon dioxide in surface seawaters of the Seto Inland Sea, Japan [J]. Journal of Oceanography, 1993, 49(3): 295-303.
- [18] KÖRTZINGER A, THOMAS H, SCHNEIDER B, et al. At-sea intercomparison of two newly designed underway pCO₂ systems—encouraging results[J]. Marine Chemistry, 1996, 52(2): 133-145.
- [19] KATAYAMA H, KARASUDANI T, ISHII K, et al. Development of a gas: liquid equilibrator for estimating CO₂Flux at the ocean surface [J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 1999, 16(10): 1 450-1 455.
- [20] MURPHY P P, NOJIRI Y, FUJINUMA Y, et al. Measurements of surface seawater fCO₂ from volunteer commercial ships: techniques and experiences from Skaugran[J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 2001, 18(10): 1 719-1 734.
- [21] GÜLZOW W, REHDER G, SCHNEIDER B, et al. A new method for continuous measurement of methane and carbon dioxide in surface waters using off-axis integrated cavity output spectroscopy (ICOS): an example from the Baltic Sea[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2011, 9(5): 176-184.
- [22] POISSON A, METZL N, BRUNET C, et al. Variability of sources and sinks of CO₂ in the western Indian and southern oceans during the year 1991[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1993, 98(C12): 22 759-22 778.
- [23] COOPER D J, WATSON A J, LING R D. Variation of pCO₂ along a North Atlantic shipping route (U.K. to the Caribbean): a year of automated observations[J]. Marine Chemistry, 1998, 60(1/2): 147-164.
- [24] FRANKIGNOULLE M, BORGES A, BIONDO R. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments[J]. Water Research, 2001, 35(5): 1 344-1 347.
- [25] MILLER A W, REYNOLDS A C, MINTON M S. A spherical falling film gas-liquid equilibrator for rapid and continuous measurements of CO₂ and other trace gases[J]. PLoS ONE, 2019, 14(9): e0222303.
- [26] REHDER G, SUESS E. Methane and pCO₂ in the Kuroshio and the South China Sea during maximum summer surface temperatures [J]. Marine Chemistry, 2001, 75(1/2): 89-108.
- [27] WANG F S, CAO M, WANG B L, et al. Seasonal variation of CO₂ diffusion flux from a large subtropical reservoir in East China[J]. Atmospheric Environment, 2015, 103: 129-137.
- [28] SCHNEIDER B, SADKOWIAK B, WACHHOLZ F. A new method for continuous measurements of O₂ in surface water in combination with pCO₂ measurements: implications for gas phase equilibration[J]. Marine Chemistry, 2007, 103(1/2): 163-171.
- [29] SANTOS I R, MAHER D T, EYRE B D. Coupling automated radon and carbon dioxide measurements in coastal waters[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(14); 7 685-7 691.

- [30] WEBB J R, MAHER D T, SANTOS I R. Automated in situ measurements of dissolved CO₂, CH₄, and δ¹³C values using cavity enhanced laser absorption spectrometry: comparing response times of air-water equilibrators[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2016, 14(5): 323-337.
- [31] LI Y H, ZHAN L Y, ZHANG J X, et al. Equilibrator-based measurements of dissolved methane in the surface ocean using an integrated cavity output laser absorption spectrometer[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2015, 34(6): 34-41.
- [32] 李权龙,袁东星,江坤善,等.一种用于溶解性气体测定的射流式水-气平衡器:ZL 20181126727.8 [P]. 2020-7-21.
 LI Q L, YUAN D X, JIANG K S, et al. An air-water equilibrator based on jet aerator for measurement of dissolved gases: ZL 20181126727.8 [P]. 2020-7-21.
- [33] YOON T K, JIN H, OH N H, et al. Technical note: assessing gas equilibration systems for continuous pCO₂ measurements in inland waters[J]. Biogeosciences, 2016, 13(13): 3 915-3 930.
- [34] ABRIL G, RICHARD S, GUÉRIN F. In situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354(2/3): 246-251.
- [35] KÖRTZINGER A, MINTROP L, WALLACE D W R, et al. The international at-sea intercomparison of fCO₂ systems during the R/V Meteor Cruise 36/1 in the North Atlantic Ocean[J]. Marine Chemistry, 2000, 72(2/3/4): 171-192.

Air-water equilibrators for measurement of partial pressure of CO₂ in seawater

LI Quanlong, LIU Wenjing, JIANG Kunshan, YUAN Dongxing

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of the Environment and Ecology,

Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Air-water equilibration methods have been commonly used in measurement of partial pressure of CO_2 (pCO_2) in seawater. CO_2 dissolved in seawater is equilibrated between the seawater sample and air in the head-space of an air-water equilibrator. After the equilibrium is reached, CO_2 concentration in the headspace air is analyzed with a gas analyzer, and pCO_2 of seawater sample is calculated. The air-water equilibrator is a key component of a pCO_2 measurement system because the equilibrator performance greatly affects the accuracy and reliability of the obtained pCO_2 data. This paper introduced the model of equilibrium in air-water equilibrator, the method for measurement of the time constant of air-water equilibrators (i.e., shower type, bubble type, laminary flow type and the hybrid type) were summarized. The newly reported bubble type and laminary flow type equilibrators, which are based on venture jet aerator and falling film, respectively, were presented. The sizes, operating parameters and time constants of different equilibrators were listed and compared. The factors to be considered in the equilibrator design and application were analyzed. This paper provided the technical information of air-water equilibrators for pCO_2 measurement.

Key words: marine chemistry; partial pressure of CO_2 ; air-water equilibrator; shower type; bubble type; laminary flow type

DOI: 10.3969/J.ISSN.2095-4972.2022.02.002

(责任编辑:杜俊民)