

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00352

## 顶空法测定海水中一氧化碳

陆小兰<sup>1</sup> 杨桂朋<sup>\*1</sup> 王晓蒙<sup>1</sup> 王为磊<sup>1</sup> 任春艳<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>(中国海洋大学化学化工学院 海洋化学与理论教育部重点实验室,青岛 266100)

<sup>2</sup>(青岛农业大学化学与药学院,青岛 266109)

**摘要** 建立了顶空分析法结合 ta3000 痕量气体分析仪测定海水中 CO 浓度的方法,对实验条件进行了选择,确定了环境温度、平衡时间和液气相比等最佳实验条件。结果表明,在 20 °C 的环境温度下采用 50 mL 玻璃注射器进行测定,液气相比为 44:6 和平衡时间为 5 min 能够较好地测定出海水中 CO 的浓度。在优化实验条件下,CO 测定的线性范围为  $0 \sim 2.7 \times 10^{-6}$  (V/V),  $r = 0.999$ ,  $P < 0.0001$ ; 相对标准偏差  $< 4.4\%$ ; 回收率为 90.5%; 检出限为 0.02 nmol/L。同时应用该方法测定了北黄海海水中的 CO,测得 CO 的浓度是 0.20 ~ 3.13 nmol/L,表明该方法能够满足于海水中 CO 浓度的测定。

**关键词** 一氧化碳; 海水; 顶空分析法

## 1 引言

一氧化碳(CO)是大气中重要的痕量气体,对全球碳循环的研究具有重要意义<sup>[1,2]</sup>。同时因为它能与对流层中羟基自由基(OH)发生反应,进而控制大气的氧化能力并间接促进了全球变暖<sup>[3]</sup>。海洋已被确定为大气中 CO 的净天然来源,因此海洋中 CO 的释放对大气中 CO 的源汇平衡具有重要作用<sup>[4,5]</sup>; CO 还是上层海洋光化学-生物地球化学-物理学交互作用的潜在光化学探针,可以作为研究海洋光化学、水体光学、辐射通量及海-气交换等的重要示踪物质<sup>[6,7]</sup>。因此,开展海洋中 CO 的研究具有重要意义。由于海水中溶解 CO 气体的浓度较低,而且其浓度受到日光强度、海-气交换和垂直混合等因素的影响,对其取样和分析技术要求较高<sup>[8-10]</sup>。本文作者曾对海水中的 NO 检测方法进行了研究<sup>[11,12]</sup>,但国内关于海水中 CO 的研究尚未见报道。本研究建立了顶空法测定海水中 CO 浓度的方法,通过分析在密闭体系中与待测海水样品达到热力学平衡的气相中 CO 的含量,间接测定海水样品中 CO 的浓度。本方法精密度较好,检出限低,准确度高,操作简单。应用本方法成功测定了海水中 CO 的浓度,对北黄海表层海水中 CO 的分布规律进行了讨论。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Ta3000 痕量气体分析仪(美国 Ametek 公司),配有 1 mL 定量环(Sample Loop)、汞床(Mercuric Oxide Bed,温度为 265 °C)、分离柱(RGD Column,柱温为 105 °C)、紫外灯(Ultraviolet Photometer,信号值为 1750 ~ 2250)和气体进样十通电磁阀,数据记录采用 TA Data Viewer 工作站;GC-50 氮气纯化器(美国赛斯纯气体公司);过滤器(Syringe filter holder)和聚四氟乙烯疏水滤膜(0.2 μm,Hydrophobic PTFE membrane)为美国 Millipore 公司生产;摇摆试验机(广东塘厦飞蝗高精仪器有限公司)。

CO 标准气体: CO/N<sub>2</sub>  $5.4 \times 10^{-6}$  和  $1.0 \times 10^{-6}$  (V/V,下同,国家标准物质研究中心(北京));高纯氮(99.999%,青岛合利气体有限公司),纯化后的纯度为 99.99999%,流速为 20 mL/min。

### 2.2 仪器测定过程及原理

将平衡后的顶空气体经进样口注入仪器,同时打开仪器运行键,10 s 后十通电磁阀切换至进样状态,载气携顶空气经过两个 105 °C 的色谱柱后与 H<sub>2</sub> 分离(本仪器只能测定 CO 和 H<sub>2</sub>),然后进入 265 °C

2009-07-13 收稿;2009-11-09 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 40606023,40976043)、国家杰出青年科学基金(No. 40525017)、山东省科技攻关项目(No. 2006GG2205024)以及山东省“泰山学者”建设工程专项经费资助

\* E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

汞床,氧化汞被还原为汞蒸气,紫外灯测定汞蒸气的浓度,约4 min后仪器给出分析谱图和CO浓度数据,仪器装置如图1所示。

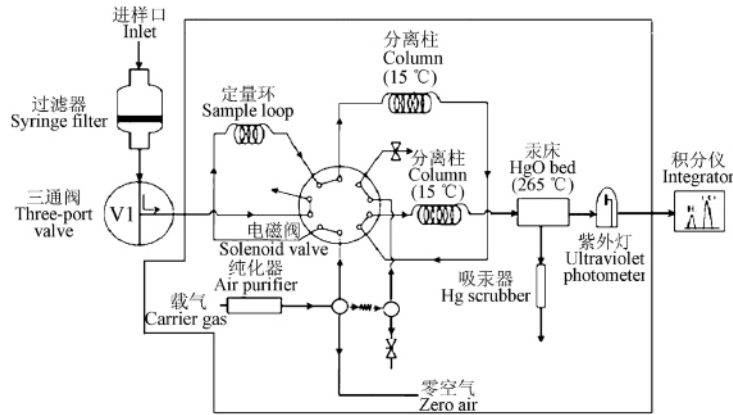


图1 Ta3000痕量气体分析仪器装置图

Fig.1 Ta3000 trace gas analyzer system

### 2.3 实验步骤

采用50 mL玻璃注射器为顶空容器,开始分析前先抽取待测水样冲洗注射器3~5次,然后准确抽取44 mL待测水样和6 mL零空气,最后将注射器用聚四氟乙烯三通密封,振荡5 min(120 r/min),气液两相达平衡后,顶空气通过固定于进样口的过滤器除去水气后进入仪器,测定并记录CO浓度。实验中采用国际上较为通用的单点校正法,每天在分析样品前用 $1.0 \times 10^{-6}$  (V/V) CO标准气体校正仪器。

## 3 结果与讨论

### 3.1 平衡温度

因定量环在仪器外部,对室温变化敏感。在不同室温条件下测定了浓度为 $1.0 \times 10^{-6}$  (V/V) CO标准气体,结果如表1所示。结果显示,较小的室温温差也会影响CO测定的浓度结果,且室温20 °C时测定的CO浓度与实际浓度最为接近,因此选择20 °C为测定温度。

表1 不同温度下测定的CO标准气体的浓度

Table 1 Concentrations of CO standard gas at different temperatures

室温 Room Temperature (°C)	16	19	20	21	23	25
标准浓度 Standard concentration ( $\times 10^{-6}$ , V/V)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
测定浓度 Measured concentration ( $\times 10^{-6}$ , V/V)	1.15	1.13	1.02	0.97	0.92	0.82

### 3.2 平衡时间

在一定温度下,剧烈振荡一定时间后,气液两相中CO浓度达到平衡。确定在20 °C条件下,气液平衡时间对CO测定浓度的影响,如图2所示。因CO在海水中溶解度较小,故平衡时间较短,从图2可见,振荡平衡时间选择5 min,已经达到要求。

### 3.3 水相与气相的相比

水相与气相达到平衡时,CO在两相中的分压相等。当改变水气相比时,气相中CO的浓度随之改变,分析结果的准确度和灵敏度也不同。水相与气相的相比越大,同一水样测定的灵敏度越高。本实验在50 mL玻璃注射器中进行测定,水样体积为44 mL,气体体积为6 mL,对青岛近岸的2个海水样品进行了多次平行测定,结果见表2。由表2可见,采用此水相与气相的相比能够较好地测定出近岸表层海水中CO的浓度。当水相与气相的相比为40:10时,也能够分析出表层海水中CO浓度,但是相对标准偏差明显高于水相与气相的相比为44:6时的结果。

### 3.4 线性范围

用 $5.4 \times 10^{-6}$  (V/V)的标准气体稀释成不同浓度的CO的标准气体,进行仪器线性范围的测定。结

果表明,CO 浓度在  $0 \sim 2.7 \times 10^{-6}$  (V/V) 范围内时,峰面积 ( $y$ ) 与 CO 的浓度 ( $x$ ) 呈良好的线性关系  $y = 2.76x + 0.08$ ,  $r = 0.999$ 。海水中 CO 的浓度均在此范围内,完全满足海水中 CO 浓度测定的要求。

表 2 测定方法的精密度

Table 2 Precision of determination method

样品 Sample	$V_{\text{水}}/V_{\text{气}}$ $V_{\text{water}}/V_{\text{gas}}$	平均浓度 Average concentration (nmol/L)	相对标准偏差 RSD(%, $n = 5$ )
1	40:10	4.96	7.9
	44:6	5.28	3.3
2	40:10	0.78	5.8
	44:6	0.81	4.4

### 3.5 精密度实验

在水相与气相体积比为 44:6,温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  振荡 5 min 的条件下对 2 个不同水样进行 5 次平行顶空法测定,结果如表 2 所示。2 个不同样品的精密度分别为 3.3% 和 4.4%,说明本方法精密度较好。

### 3.6 方法的空白值、检出限和回收率

采用多次顶空平衡法<sup>[13]</sup>对海水样品进行测定,计算得到方法的空白值和回收率。即采用 50 mL 玻璃注射器抽取 44 mL 水样,再抽取 6 mL 零空气,密封振荡,水气平衡后将顶空气注入分析仪中分析测定;之后,重新吸入 6 mL 零空气,重复上述过程。对 10 个青岛近岸海水样品进行了多次测定,测定结果见表 3。

表 3 方法的空白值和回收率

Table 3 Blank and recovery of the determination method

样品 Sample	不同顶空次数后 CO 的浓度 CO concentrations of different extraction times (nmol/L)								空白值 Blank (nmol/L)	回收率 Recovery (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8		
1	2.88	0.31	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	88.9
2	2.69	0.29	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	88.8
3	2.63	0.24	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	90.1
4	2.58	0.28	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	90.0
5	2.46	0.21	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	91.1
6	1.69	0.11	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	91.8
7	1.59	0.10	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	91.9
8	1.38	0.09	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	92.0
9	1.31	0.09	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	92.3
10	0.77	0.08	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	88.5

以样品 1 为例,研究水样中 CO 的浓度和萃取次数的关系曲线(图 3)。由图 3 可见,水样中 CO 的浓度随萃取次数增加呈指数降低;同一水样顶空平衡 3 次后测得的 CO 浓度基本一致。每个水样都进行了 8 次萃取,以第 4~8 次的 CO 浓度的平均值定义为方法的空白值。本方法的空白值范围为  $0.01 \sim 0.02$  nmol/L。以 3 倍信噪比为方法的检出限,平行测定 10 个低浓度的海水样品中 CO 的浓度,计算所得 CO 的检出限为  $0.02$  nmol/L。海水样品的浓度普遍高于该空白值和检出限,说明该方法测定误差小,适用于海水样品中 CO 的分析。

按式(1)计算得方法的平均回收率( $R$ )为 90.5%,因此,本方法的测定结果是准确的。

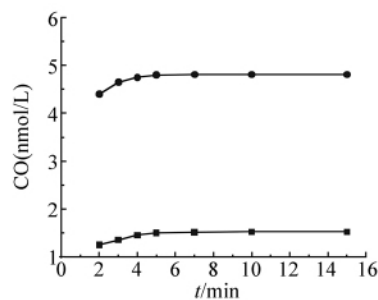


图 2 平衡时间的确定(■,●: 分别代表两个不同浓度的海水样品)

Fig. 2 Determination of equilibrium time for CO (■,●: two seawater samples of different concentration)

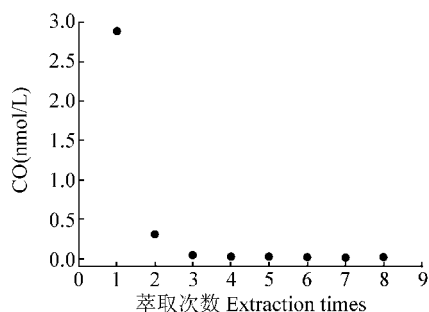


图 3 顶空次数对水样中 CO 浓度的影响

Fig. 3 Influence of extraction times on concentration of CO

$$R(\%) = C_1 / \sum_{n=1}^3 C_n \quad (1)$$

其中  $C_1$  为第一次顶空平衡测得的海水样品中 CO 的浓度,  $C_n$  为第  $n$  次顶空平衡测得的海水样品中 CO 浓度。

### 3.7 黄海海水中 CO 浓度的测定

2007 年 1 月, 本研究组随“东方红 2 号”对北黄海表层海水中 CO 的浓度进行了测定, 具体站位见图 4。现场采用 12 L Niskin 采水器采集表层水样, 然后通过壁厚 0.25 英寸的特氟龙管将水样吸入 50 mL 注射器并密封, 然后采用上述仪器条件和方法进行分析, CO 测定结果见表 4。由表 4 可见, 北黄海表层海水中 CO 浓度为 0.20 ~ 3.13 nmol/L, 平均浓度为 0.79 nmol/L, 与文献报道的表层海水中 CO 浓度范围一致<sup>[14, 15]</sup>。同时, CO 的分布呈明显的由近岸向外海递减的趋势。高值区集中在沿岸地区尤其是辽宁省近岸, 浓度的变化显示出陆源输入的影响。

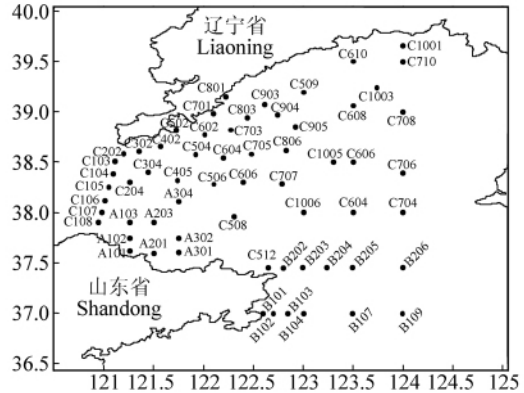


图 4 北黄海取样站位图  
Fig. 4 Location and sampling stations in the North Yellow Sea

表 4 北黄海表层海水中 CO 的采样站位和表层浓度

Table 4 Description of sampling stations, surface water concentrations in North Yellow Sea

站位 Station	CO (nmol/L)	站位 Station	CO (nmol/L)	站位 Station	CO (nmol/L)	站位 Station	CO (nmol/L)
C202	0.37	C508	0.74	A708	0.80	C707	0.29
C103	0.65	C606	0.66	C1005	0.42	C806	0.35
C104	0.89	C604	0.69	A606	0.55	C705	0.35
C105	1.00	C703	0.70	A706	0.65	C504	0.42
C106	1.06	C801	1.73	A704	0.46	C602	0.95
C108	1.02	C903	0.96	A604	0.52	C501	0.46
A101	0.88	C803	0.61	B206	0.43	C402	0.50
A103	0.86	C904	0.67	B109	0.71	C304	0.50
A203	0.76	C905	0.42	B107	0.61	C302	0.55
A201	0.58	A509	2.27	B104	0.70	C510	0.76
A30	11.81	A610	3.13	B205	0.42	B101	0.20
A304	0.88	C1001	2.32	B204	0.48	C512	0.28
C405	0.90	A710	1.59	B203	0.54	B103	0.52
C506	1.56	C1003	0.69	B202	0.66	B102	0.41
A401	0.74	A608	0.45	C1006	0.29		

平均浓度 Average concentration of CO: (0.79 ± 0.54) nmol/L

## 4 结 论

本研究以顶空分析法, 采用 ta3000 痕量气体分析仪建立了测定海水中 CO 浓度的方法, 本方法的检出限为 0.02 nmol/L, 相对标准偏差为 < 4.4%, 回收率为 90.5%。

将本方法应用于北黄海海水中 CO 的测定, 测得表层海水中 CO 的浓度为 0.20 ~ 3.13 nmol/L, 平均浓度为 0.79 nmol/L。这一结果与文献 [12, 13] 报道的其它海域浓度一致。本方法操作简单, 适用于海水 CO 浓度的现场分析。

## References

- 1 Johnson K M, Davis P G, Sieburth J M. *Marine Biology*, **1983**, 77(1): 1 ~ 10
- 2 Kettle A J, Martin W A, Zafiriou O C. *Trans. Am. Geophys. Union*, **1994**, 75(Suppl.): 149

- 3 Khalil M A K , Rasmussen R A. *Science* , **1984** , 224( 4644) : 54 ~ 55
- 4 Swinnerton J W , Linnenbom V J , Cheek C H. *Environ. Sci. Tech.* , **1969** , 3( 9) : 836 ~ 838
- 5 Seiler W , Junge C. *The Sea.* , New York: Wiley Interscience , **1974** , 5: 219 ~ 243
- 6 Doney S C , Najjar R G , Stewart S. *J. Mar. Res.* , **1995** , 53( 3) : 341 ~ 369
- 7 Gnanadesikan A. *J. Geophys. Res.* , **1996** , 101( C5) : 12177 ~ 12191
- 8 Bullister J L , Guinasso Jr N L , Schink D R. *J. Geophys. Res.* , **1982** , 87( C3) : 2022 ~ 2034
- 9 Schmidt U , Conrad R. *Limnol. Oceanogr.* , **1993** , 38( 6) : 1214 ~ 1226
- 10 Bourbonniere R A , Miller W L , Zepp R. *J. Geophys. Res.* , **1997** , 102( D24) : 29321 ~ 29329
- 11 REN Chun-Yan( 任春艳) , JIANG Hai-Yan( 蒋海燕) , YU Shu-Guang( 于曙光) . *Chinese J. Anal. Chem.* ( 分析化学) , **2006** , 34( 4) : 514 ~ 516
- 12 LIU Chun-Ying( 刘春颖) , ZHAO Min( 赵敏) , REN Chun-Yan( 任春艳) , YANG Gui-Peng( 杨桂朋) , LI Pei-Feng( 李培峰) , HAN Yang( 韩洋) . *Chinese J. Anal. Chem.* ( 分析化学) , **2009** , 37( 10) : 1463 ~ 1467
- 13 Elkins J W. *Anal. Chem.* , **1980** , 52( 2) : 263 ~ 267
- 14 Swinnerton J W , Lamontagne R A. *Tellus XXVI* , **1974** , ( 1-2) : 136 ~ 142
- 15 Xie H X , Belanger S , Demers S , Vincent W F , Papakyriakou T N. *Limnol. Oceanogr.* , **2009** , 54( 1) : 234 ~ 249

## Determination of Carbon Monoxide in Seawater by Headspace Analysis

LU Xiao-Lan<sup>1</sup> , YANG Gui-Peng<sup>\* 1</sup> , WANG Xiao-Meng<sup>1</sup> ,  
WANG Wei-Lei<sup>1</sup> , REN Chun-Yan<sup>1 2</sup>

<sup>1</sup>( Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology , Ministry of Education ,  
College of Chemistry and Chemical Engineering , Ocean University of China , Qingdao 266100)

<sup>2</sup>( College of Chemistry and Pharmacy , Qingdao Agricultural University , Qingdao 266109)

**Abstract** Oceanic carbon monoxide( CO) has been of biogeochemical interest due to its significant role in global carbon cycle and the greenhouse effect. A headspace method coupled with ta3000 trace gas analyzer system for the determination of CO in seawater was developed. The effects of temperature , equilibrium time and water/gas volume ratio on the sensitivity of headspace analysis were studied in detail. The results showed that CO concentrations in seawater were measured successfully by the 50-mL glass-only syringes with a water/gas volume ratio of 44:6 and an equilibrium time of 5 min at 20 °C room temperature. Under the optimized conditions , the linear range of concentrations of CO was 0 – 2.7 × 10<sup>-6</sup> ,  $r = 0.999$   $p < 0.0001$ . The relative standard deviation of the analysis method was < 4.4% , with a detection limit of 0.02 nmol/L. The average recovery of CO was 90.5% . The concentrations of CO in surface waters of the North Yellow Sea were measured using this method and ranged from 0.20 nmol/L to 3.13 nmol/L , indicating that this method can be successfully applied to the detection of the in situ CO concentrations in seawater.

**Keywords** Carbon monoxide; Seawater; Headspace analysis method

( Received 13 July 2009; accepted 09 November 2009)