

利用膜进样质谱连续走航测定表层海水 O_2/Ar 比值和 pCO_2

郑文静, 韩 玉, 秦 川, 张桂玲

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:利用 HIDDEN 公司 HPR40 溶解气体质谱分析仪,通过实验探索和实际应用,建立了连续走航高频率同时测定海水中 O_2 、Ar 和 CO_2 等多种气体的分析方法。通过选择硅树脂膜的循环水取样器、进样流量为 220 mL/min、进样平衡温度低于海水 2℃ 等实验条件,建立了船载连续走航系统,实现了利用膜进样质谱仪 (MIMS) 连续走航测定表层海水 O_2/Ar 比值和 pCO_2 。所用仪器稳定性良好,连续测定 12 h 大气鼓泡 48 h 后的海水样品获得 O_2 、Ar 和 CO_2 的精密度分别为 1.57%、3.75% 和 2.21%, O_2/Ar 的精密度为 2.61%;该方法的重复性好,10 d 内绘制 7 条 CO_2 工作曲线斜率的相对标准偏差 $RSD=4.18\%$ 。应用该方法在南海北部陆坡 19.8°N ~ 20.8°N, 114.7°E ~ 115°E 断面进行调查并取得了很好的效果,结果表明:该调查断面的生物氧过饱和和量 $\Delta(O_2/Ar)$ 为 $0.56\% \pm 1.02\%$, 其变化范围为 -2.52% 至 3.34%, 调查断面的 pCO_2 值为 $361.53 \pm 40.46 \mu atm$ 。该方法具有直接、快速、高时空分辨率测定多种溶解气体的优点,为认识多组分气体的高分辨时空分布格局,深入开展我国陆架边缘海生物过饱和氧、海洋群落净生产力和 pCO_2 动力学研究提供了新方法。

关键词:氧氮比值 (O_2/Ar); CO_2 分压;膜进样质谱仪 (MIMS)

中图分类号: P734 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2016)04-0611-07

Continuous underway measurements of sea surface O_2/Ar and pCO_2 by membrane inlet mass spectrometry

ZHENG Wen-jing, HAN Yu, QIN Chuan, ZHANG Gui-ling

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

Abstract: A continuous underway measurement of dissolved gases (O_2 , CO_2 , Ar) in oceanic waters was developed using membrane inlet mass spectrometry (MIMS, HPR-40, HIDDEN, UK). After optimizing experimental conditions, including sampling device, sampling flow rate, sampling equilibrium temperature, we can use this method to determine the O_2/Ar ratio and pCO_2 in the surface seawater. Laboratory experiments showed that the instrument yielded high signal stability and precision. The CV of the O_2 , Ar, CO_2 , O_2/Ar value during 12 h continuous measurements was 1.57%, 3.75%, 2.21%, 2.61% for a same standard solution respectively. Seven standard calibration curves drawn within 10 days also showed high reproducibility with a relative standard deviation (RSD) of 4.18% for the seven slopes of standard calibration curves. The method was employed to determine O_2/Ar ratio and pCO_2 in the north slope of the South China Sea (19.8°N ~ 20.8°N, 114.7°E ~ 115°E). O_2/Ar ranged from -2.52% to 3.34% with a mean

收稿日期: 2015-07-21, 修订日期: 2015-09-29

基金项目: 973 课题“陆坡上生源要素运输和循环过程研究”(2014CB441502); 973 课题“营养元素循环的关键过程对多重压力的响应与反馈”(2011CB409802); 国家自然科学基金创新研究群体科学基金“海洋有机生物地球化学”(41221004)

作者简介: 郑文静 (1990-), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋生源活性气体, E-mail: 15954578631@163.com

通讯作者: 张桂玲, E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

of $0.56\% \pm 1.02\%$, and the mean of $p\text{CO}_2$ was $361.53 \pm 40.46 \mu\text{atm}$. This method can be used to measure dissolved gases ($\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{Ar}$) in oceanic waters directly, fast and with high spatial and temporal resolution, which provides a new approach to the research of net community production and $p\text{CO}_2$ in marginal seas of China.

Key words: oxygen and argon ratio; $p\text{CO}_2$; MIMS

O_2 和 CO_2 是海洋中的重要溶解气体, 它们不但对全球气候变化有重要影响, 还可以作为示踪剂用于研究海洋物理、化学及生物过程。如海水中的溶解氧 (O_2) 是衡量海气扩散过程、水团混合、大洋环流以及海水中生物化学过程的重要指标^[1], 其浓度主要受基本的物理(海气交换、温度和压力改变、水平混合和垂直扩散等)和生物过程(光合作用和呼吸作用)控制。由于惰性气体 Ar 和 O_2 具有相似的物理特性(如溶解度、对温度的响应以及扩散速率), 通过 O_2 与 Ar 的归一化 (O_2 与 Ar 的比值)可以消除气泡注入、气体交换等物理过程对溶解氧的影响。 O_2/Ar 比偏离平衡值的量 $\Delta(\text{O}_2/\text{Ar})$ 可以作为生物过饱和 O_2 的测定指标, 对生物活动具有重要指示意义。海洋是大气 CO_2 重要的汇, 自工业革命以来吸收了三分之一以上人类活动排放的 CO_2 , 对缓解全球气候变化起到了重要作用。然而由于生物泵、溶解泵和海洋环流的影响, 海洋对 CO_2 的吸收(或释放)有很大时空差异^[2]。因此, 开展表层海水中的溶解 O_2 、Ar、 CO_2 等气体的高分辨时空分布研究, 对深入认识海洋初级生产、海洋碳汇和不同海洋过程的耦合等具有重要意义。

目前海水中溶解气体的测定方法很多, 且准确度和精密度都较高, 但是许多技术(如红外吸收和 Winkler 滴定)都是用于特定单个气体组分(如 CO_2 和 O_2)的分析^[3]。其他方法如吹扫-捕集气相色谱法等, 虽可用于多种气体的测定并有较高灵敏度, 但大都需要复杂的前处理过程, 分析时间长, 不便于在海上对大批量样品进行实时测定。质谱法也是测定海洋溶解气体的有利工具^[4], 该方法灵敏度很高, 可准确测定多种气体及其同位素, 但常规质谱仪只适用于实验室分析, 通常依赖于昂贵的仪器, 不能用于船上的实时现场测定。

近十几年来, 膜进样质谱仪(membrane inlet mass spectrometer, MIMS)成功实现了海水中多种溶解气体(O_2 、Ar、 CO_2 等)快速、实时、在线检测, 为海洋混合层溶解气体的高分辨实时测定提供了新的工具。目前该方法已被广泛用于南大洋、东

赤道太平洋等海域 O_2/Ar 和 CO_2 的多组分同步高时空分辨率测定和净群落生产力的估算^[3,5-7], 国内已有部分研究将其用于湖泊、河流和河口沉积物中反硝化速率的测定^[8-10], 而其在国内海洋研究领域的应用还处于起步阶段。本文通过实验室实验条件优化, 建立了利用膜进样质谱连续走航测定表层海水中 O_2 、Ar、 CO_2 等多种气体的分析方法, 并将之用于南海陆坡表层海水中 O_2/Ar 和 $p\text{CO}_2$ 的测定, 以期对认识多组分气体的高分辨时空分布格局和深入开展生物过饱和氧、海洋群落净生产力及 $p\text{CO}_2$ 动力学研究奠定方法基础。

1 材料与方法

1.1 仪器原理

本研究使用的仪器为 HPR40 膜进样质谱仪(英国 Hiden 公司), 其原理为: 溶解在海水样品中的气体在高真空的作用下通过装有气体扩散膜的进样装置进入质谱仪真空系统, 经过离子化, 通过质量分析和检测, 获得气体组成和含量信息。该仪器主要由进样装置和四级杆质谱仪两部分组成, 其中进样装置包括隔膜探针取样器和循环水取样器。质谱仪部分包括真空系统(手动隔离阀、电磁隔离阀、冷阴极真空规、涡轮分子泵等)、四级杆质量分析器、检测系统(配备了法拉第杯和二次电子倍增器)和数据处理系统(RCI 信号转换装置和电脑)。HPR40 操作温度为 $5^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$, 湿度范围为 $20\% \sim 80\%$ 。仪器在选择性离子监测模式下工作, 在操作中分析器每 20 s 在每个 m/z 设置中不断循环, 检测器使用法拉第杯检测(信号值单位为 Torr)。所有气体的 Dwell and settle times 设为 100 ms, 离子化电流设为 $200 \mu\text{A}$, 外加电压 840 V, 利用 MASsoft 操作软件自动对数据进行收集。

1.2 溶解气体连续走航观测系统

利用膜进样质谱仪搭建了海水中溶解气体的连续走航观测系统(图 1)。在走航过程中, 用潜水泵抽取表层(水下 5 m)海水进行分流, 其中一路海水流经中转池, 在蠕动泵带动下(流速 220

mL/min 左右)经恒温水浴后通过进样装置进入质谱仪进行溶解气体的检测。第二路海水经低脉冲蠕动泵进入特纳荧光计 (Turner designs, 10-AU-005-CE, 美国), 以测定海水中叶绿素含量。第三路海水连接水槽, 自水槽一侧距底部约 5 cm 处进水, 从另一侧距上方约 10 cm 处流出, 水槽内 RBR 多参数水质仪 (RBR420, 加拿大) 以测定表层海水温度、盐度等参数。海水中溶解气体数据与其他生物、水文等参数的匹配是基于每次测定的时间。多余海水从出水口排出。

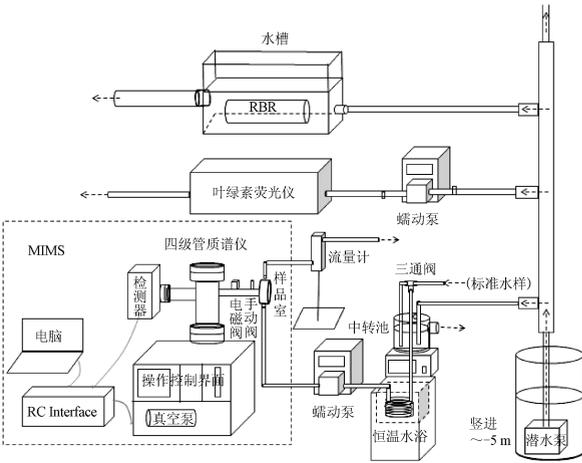


图1 连续走航观测系统装置

Fig. 1 Schematic diagram of continuous underway measurement system

1.3 测定条件选择

1.3.1 取样器及膜材质的选择

MIMS 仪器的进样系统包括隔膜探针取样器和循环水取样器。循环水取样器的外壳为透明有机玻璃材质 ($\sim 30 \text{ cm}^3$), 壳内装有表面积约 8 cm^2 , 厚度约 $25 \mu\text{m}$ 的扩散膜, 在膜内侧有一个很密的不锈钢筛网支撑, 防止膜在真空下破裂。循环水取样器通过一根不锈钢短管 (1/4-inch) 直接连接到质谱仪上, 整个膜层内侧暴露于质谱仪的高真空中。海水中的溶解气体也可以透过外侧包覆管状半透膜的探针取样器进入质谱仪真空系统。理论上来说, 任何进样装置皆可, 但隔膜探针取样器分析的灵敏度受制于相对小且厚的膜表面 (穿过膜的信号直接正比于表面积, 而反比于厚度), 一般适用于测定离散的小体积样品。在使用大面积平面膜 (如循环水取样器内的片状膜) 时, 膜外侧获得高而稳定的流速, 使得膜内侧 (分析器内部) 的压力大约为 10^{-5} Torr 量级, 海水中溶解的大量气体组分能够迅速进入到质谱仪中, 有利于获

得较高分析灵敏度。因此, 本文选取循环水取样器用于走航过程中溶解气体的测定。

在膜材质的选取上, 一般采用疏水性高分子材料, 如聚二甲硅氧烷、硅树脂、全氟磺酸多聚物、聚四氟乙烯膜等。其中, 全氟磺酸多聚物、聚四氟乙烯膜对极性或非极性化合物有很好的选择性^[11], 但是聚四氟乙烯膜对水蒸气和挥发性有机化合物的渗透性较差。聚二甲硅氧烷对水中微量有机物的分离表现很好的效果, 但是对 N_2 、 O_2 的渗透性不是很高^[12]。硅树脂膜适于水中的微量溶解气体, 包括低分子量的挥发性有机化合物的测定, 如 N_2 、 O_2 、 CO_2 、DMS 等。含硅高分子聚合物对 H_2 、 CO_2 等的渗透性能优于其它常用分离膜材料^[13]。因此, 本文采用以硅树脂膜为循环水取样器的膜材料。

1.3.2 蠕动泵及流量的选择

为提高分析的灵敏度, 循环水取样器进样的膜面积较大, 大的膜表面积会造成流通池中小规模湍动, 导致信号不稳定, 因此需要保持通过膜表面液流的稳定性和适宜流速。以测定体积为 1 L 的海水样品中的溶解气体 CO_2 为例, 普通蠕动泵流速为 45 mL/min 时 CO_2 信号值的变异系数 $CV \approx 4.08\%$, 流速为 220 mL/min 时 CO_2 信号值的 $CV \approx 3.13\%$, 而使用低脉动蠕动泵在设定流速为 220 mL/min 时 CO_2 信号值的 $CV \approx 1.67\%$ 。以上结果表明, 利用普通蠕动泵进样, 即使流速较低时的脉冲也会显著影响膜表面的气体交换。因此本文选择采用有一定脉冲角度相位差的双通道低脉动泵头 (Cole-Parmer, 07519-10) 的蠕动泵, 以获得高精度、大流量、低脉冲的液流。

实验表明, 通过膜的气体流量随流速的增加而增大从而影响信号值的强度, 其中难溶解气体 O_2 和 Ar 对流速的依赖显著, 流速对易溶解气体 CO_2 也有一定的影响。选取不同流量 ($30 \sim 700 \text{ mL/min}$) 测定平行海水样品的信号值变化 (图 2), 结果表明: 流量自 60 mL/min 增加至 200 mL/min , O_2 和 Ar 的信号增加了约 32% , CO_2 的信号增加约 11% ; 在流速自 200 mL/min 增加至 700 mL/min , 各气体信号值增加不大, 其中 O_2 、Ar 的信号增加约 18% , CO_2 的信号增加约 6% 。Ar 作为一种生物惰性的气体, 溶解特性与 O_2 接近。在流速为 $200 \sim 700 \text{ mL/min}$ 范围内获得 O_2/Ar 的相对标准偏差 $RSD = 3.81\%$, 利用 Ar 对 O_2 归一化可基本消

除流速波动对灵敏度的影响。因此,测定 O_2/Ar 比值比测定其绝对值更容易获得高的精密性。由于 Ar 和 CO_2 溶解特性和受流速依赖程度不同,Ar 归一化法并不适用于 CO_2 。但相对于 O_2 气体而言, CO_2 对流通池中的流速和其他小的物理变化(如气泡的引入)不敏感,可以选择 200 mL/min 以上的稳定流速,但是流量过高会产生强脉冲,从而影响信号的稳定性。综合考虑到取样频率、采样量和信号稳定性等因素,本文进样时采用的流速为 220 mL/min。

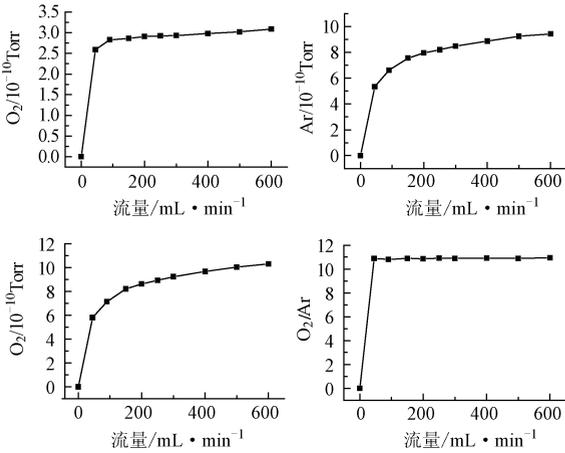


图2 CO_2 、 O_2 、Ar 和 O_2/Ar 信号值随流量的变化

Fig. 2 The variation of the CO_2 , O_2 , Ar, O_2/Ar values with different flow rates

1.3.3 进样平衡温度的选择

适当提高样品的进样温度可以提高溶解气体在膜上的渗透率,从而提高信号强度,但过高的温度会使水极性变小,水分子更易透过膜并影响质谱真空度,从而造成较高的背景值。为了考察温度对测定信号的影响,在不同平衡温度下 [$15^\circ C$ (室温) $\pm 3^\circ C$] 对平行水样进行测定(图3),结果表明:温度自 $12^\circ C$ 增加至 $18^\circ C$, O_2 、Ar 的信号值均增加了 14%, CO_2 的信号值增加了 24%,而 O_2/Ar 变化波动较小 ($CV=0.12\%$),因此利用 Ar 对 O_2 进行归一化可以消除温度波动导致的信号值波动。在温度波动 $\pm 1^\circ C$ 内时, CO_2 信号波动明显 ($CV \pm 1.52\%$),因不同温度下对 Ar 和 CO_2 信号的测定灵敏度不同,无法利用 Ar 对 CO_2 归一化消除温度波动导致的信号值波动。为了获得稳定的溶解 CO_2 信号值,样品在进入半透膜之前需要恒温到一个恒定的温度。本文设定的平衡温度通常比现场海水温度低 $2^\circ C$,以减少高温和水蒸汽压的变化导致的采样管路和进样器中的脱气

现象^[6]。

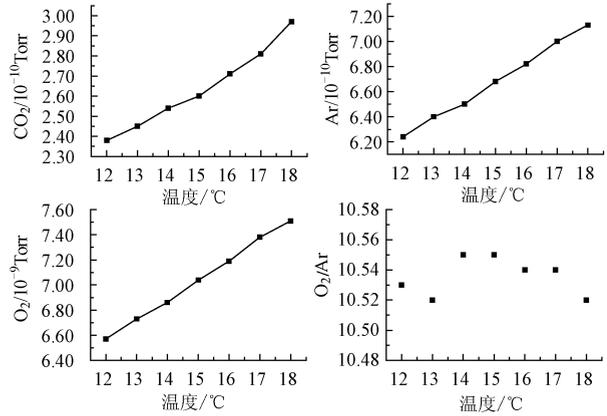


图3 CO_2 、 O_2 、Ar 和 O_2/Ar 信号值随温度的变化

Fig. 3 The variation of the CO_2 , O_2 , Ar, O_2/Ar values with different temperatures

1.3.4 O_2/Ar 和 CO_2 的校正

O_2/Ar 的仪器信号主要是利用与大气鼓泡平衡后的海水进行校正。具体方法为:取 1 L 过滤 ($0.22 \mu m$ 的醋酸纤维膜) 后的海水装入聚碳酸酯瓶利用空气鼓泡,与大气达到平衡,利用 MIMS 测定其 O_2 和 Ar 比值。同批水样鼓泡分别鼓泡 8 h、12 h、24 h、36 h、48 h 后,同时进入 MIMS 进行测定,研究发现鼓泡 24 h 之后的水样 O_2/Ar 值保持一致, $RSD=0.11\%$ 。因此采用的鼓泡时间为 24 h。测定时用 300 mL 海水用来清洗管路后,剩余海水循环进样进行测定。在测定时信号很稳定,循环期间不会显著地影响气体组分, O_2/Ar 的精密性为 1.50%,取进样 2~3 min 的信号平均值,获得 $(O_2/Ar)_{eq}$ 信号值。校正系统和进样系统通过三通阀进行切换。同时在走航过程中每隔 3 h 在分水池中取溶解氧样品,用 Winkler 滴定法测定,同时记录对应时间下的 O_2 、Ar 信号值进行校正。同一航次利用 MIMS 获得的 O_2/Ar 数据与 Winkler 滴定法测得的溶解氧的结果具有较好的相关性,同一溶解氧值对应的 O_2/Ar 数据的离散可能源自于仪器信号值的日际漂移,而同一天的 O_2/Ar 与 Winkler 滴定法测得的溶解氧结果的相关性要更好 ($r^2 > 0.98, n = 2 \sim 7$) (图4)。这表明 MIMS 作为一种海水中 O_2 测定技术是准确可靠的。

CO_2 的仪器信号值通过已知浓度的标准物质校准进行校正。 CO_2 标准溶液的制备方法为分别取 4 L 过滤 ($0.22 \mu m$ 的醋酸纤维膜) 后的海水装

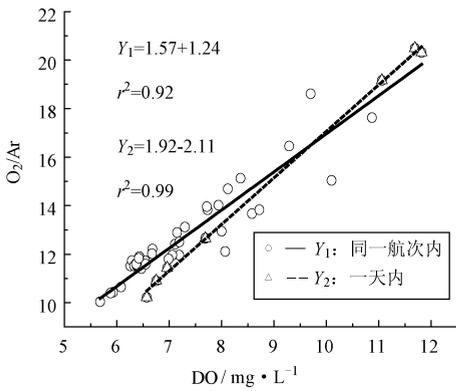


图4 Winkler 滴定法测得离散走航 O_2 浓度与 MIMS 测定的 O_2/Ar 之间的关系

Fig. 4 Comparison of MIMS-derived O_2/Ar with the data of Winkler titration on discrete underway bottle samples

入聚碳酸酯瓶,用不同浓度的 CO_2 干燥气体(如 200、400、800 ppm,北京计量科学研究院)恒温(与 MIMS 进样温度相同)进行鼓泡。同批水样分别鼓泡 24 h、36 h、48 h、60 h、72 h 后,同时利用 MIMS 进行测定,研究发现,鼓泡 24 ~ 48 h 内水样测得的标准曲线的重现性和线性相关性较差;鼓泡 48 h、60 h、72 h 的水样的 CO_2 标准曲线的斜率保持一致 $RSD=4.86\%$ 且 $r^2>0.98$ 。因此, CO_2 鼓泡时间为 48 h 以上。分样密封无气泡保存后,每次取 1 L 于玻璃瓶中进入 MIMS 测定。同批分样水样 3 d 内工作曲线具有较好的相关性 ($r^2>0.99$),斜率保持一致;3 d 后相关性较差。研究表明,分样样品在 3 d 内能保持气体组分稳定。将 MIMS 测得的 CO_2 信号值代入工作曲线(图 5)得到的 xCO_2 后,利用 $(pCO_2)_{sw} = xCO_2 (P_{eq} - P_w)$ (其中 P_{eq} 为大气压强, P_w 为平衡温度下的水的蒸汽压)将 CO_2 浓度转化为 pCO_2 。根据经验公式 $(pCO_2)_{sw} \text{ at } T_{in situ} = [(pCO_2)_{sw} \text{ at } T_{eq}] \text{Exp} \{0.0433 (T_{in situ} - T_{eq}) - 4.35 \times 10^{-5} [(T_{in situ})^2 - (T_{eq})^2]\}$ 计算原位温度下的 pCO_2 [14]。

2 结果与讨论

2.1 背景值

在不使用除水阱的条件下,在进样状态下关闭质谱仪的手动阀,24 h 之后信号值达到稳定。检测出的 H_2O 、 O_2 、 Ar 、 CO_2 背景信号值为别为 10^{-10} 、 10^{-11} 、 10^{-12} 、 10^{-11} Torr 量级,分别约为与大气达到平衡海水中各信号值的 0.43%、0.93%、1.34%、4.82%。 H_2O 的背景值小于与大气平衡

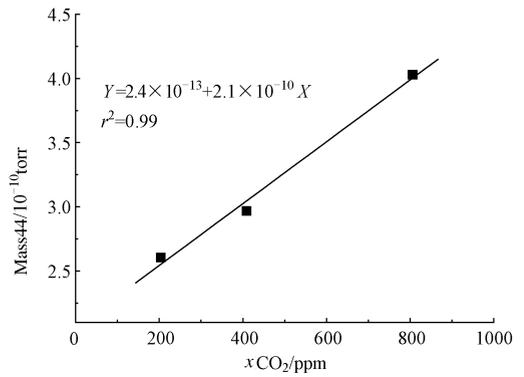


图5 CO_2 校准工作曲线

Fig. 5 Standard calibration curve for CO_2

海水中 O_2 信号值的 4%,占 CO_2 的信号值的 20%。 m/z 为 32 处的背景信号在氧气含量较低的样品中较大。其他潜在离子干扰,如 $m/z=44$ 的 N_2O 和 $m/z=28$ 的 CO ,小于主要离子 (CO_2 , N_2) 信号的 1%,对测定结果不会有太大影响。如果需要超高的灵敏度和准确度,这些干扰也必须考虑。在通常的操作中,分析器在离子源压力为 10^{-5} Torr 下操作,不使用除水阱会使真空管路中存在的水蒸汽(可达总气体负载的 48%)显著降低其他气体的电离效率,在离子源中对 O_2 和 CO_2 等产生背景污染,但这种背景信号在分析过程中相对固定,真空管路中水蒸汽的量在恒定温度下有很小的波动;使用的除水阱达不到高精度 ($\pm 0.1^\circ C$) 控温时,水蒸气信号波动明显,很难在较长的时间内获得稳定的信号,对其他信号的背景值的影响不能保持一致,因此本系统中没有使用冷阱。

2.2 仪器的稳定性

仪器长时间运行通常会产生信号偏移现象。为评估所用质谱仪的稳定性,在 6 ~ 12 h 内连续测定同批相同海水样品(盐度:30.5)。由表 1 可知,连续测定 12 h 获得 O_2 、 Ar 和 CO_2 的精密度分别为 1.57%、3.75% 和 2.21%, O_2/Ar 的精密度为 2.61%。这个精密度要明显高于同位素质谱仪获得的结果(0.05%) [4],但是这种精密度水平足以检测许多生物过程驱动的海水中溶解气体含量的波动。所用质谱系统在 12 h 连续测定情况下信号稳定性较好。由于 Ar 的信号值较其他气体低,信号漂移程度高于 O_2 和 CO_2 。6 ~ 12 h 内的 CO_2 信号的 CV 较其他气体而言相对较小,说明 12 h 内 CO_2 信号的信号比较稳定。考虑到仪器的漂移程度, CO_2 信号的校正频率为一天校正

1~2次, O₂/Ar 比值信号一天校正 2~3 次。

表 1 进样质谱仪连续测定 12 h 相同水样后 O₂, Ar, CO₂, O₂/Ar 的信号偏移情况

Tab. 1 The O₂, Ar, CO₂, O₂/Ar signals shift in 12-hour continuous measurements of same samples

气体组分		不同连续测定时间内的信号值及偏差			
		6 h	8 h	10 h	12 h
O ₂	Mean/10 ⁻⁹ Torr	8.72	8.68	8.64	8.61
	SD/×10 ⁻⁹	0.92	1.06	1.18	1.35
	CV/(%)	1.06	1.22	1.30	1.57
Ar	Mean/10 ⁻¹⁰ Torr	9.10	9.00	8.89	8.83
	SD/×10 ⁻¹¹	1.74	2.31	3.09	3.31
	CV/(%)	1.91	2.57	3.48	3.75
CO ₂	Mean/10 ⁻¹⁰ Torr	6.88	6.89	6.83	6.84
	SD/×10 ⁻¹¹	1.67	1.64	1.52	1.51
	CV/(%)	2.44	2.35	2.23	2.21
O ₂ /Ar	Mean	9.59	9.65	9.73	9.77
	SD	17.9	19.6	25.4	25.5
	CV/(%)	1.87	2.03	2.61	2.61

注:平衡海水盐度:30.5;测试温度:17℃;Mean 表示平均值;SD 表示标准偏差;CV 表示变异系数

2.3 精密度与重现性

为了评价利用 MIMS 方法测定海水中溶解气体的精密度,取 20 个平行样测定其溶解 O₂、Ar、CO₂ 等气体,结果表明用 MIMS 测定 O₂、Ar 和 CO₂ 的精密度分别为 1.22%, 1.31% 和 3.34%, O₂/Ar 的精密度为 0.22%, 其结果与 Tortell^[3] 报道的基本一致(O₂/Ar 和 CO₂ 的精密度分别为 1.90% 和 3.80%)。另外,取 50 L 海水(盐度:30.5),连续鼓泡 48 h 与大气达到平衡,连续测定 3 h 获得 O₂、Ar 和 CO₂ 数据的精密度分别为 0.55%、1.05% 和 5.00%, O₂/Ar 的精密度为 1.28%。在相同实验条件下(19℃下,CO₂ 气体鼓泡 48 h 以上,进样温度设为 17℃,仪器信号平稳),10 d 内绘制 7 条校准工作曲线,校准工作曲线斜率的相对标准偏差 RSD=4.18%。10 d 内 7 组水样(控温 19℃下大气鼓泡 24 h 以上,进样温度设为 17℃,仪器信号平稳)的 O₂/Ar 的相对标准偏差 RSD=0.69%。实验表明本方法的重现性良好。

2.4 方法应用

于 2014 年 10 月利用所建立方法走航连续测定了南海北部陆坡(19.8~20.8°N, 114.7~115°E 断面)表层海水中溶解 O₂、Ar 和 CO₂ 等气体,各参数的变化规律如图 6 所示,虚线处代表 (O₂/Ar)_{eq} 值(11.67)。盐度自近岸到外海逐渐增加,盐度变化范围为 33.80~34.05。温度变化趋势

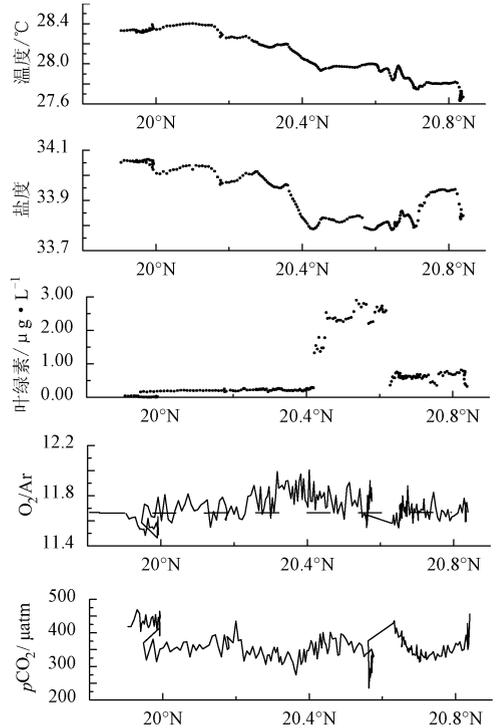


图 6 南海北部陆坡代表断面表层各参数的分布

Fig. 6 Distributions of surface water parameters along the slope transect of northern South China Sea

与盐度大体一致,从 27.62 变化到 28.33℃。叶绿素浓度在近岸地区相对较高,到陆坡区降低。20.4~20.6°N 附近叶绿素出现高值,对应着的 O₂/Ar 信号值有增加趋势,表现为生物氧过饱和度高;其他区域的叶绿素值大体在 0.03 µg/L ~

0.05 $\mu g/L$ 左右,溶解氧为略微过饱和状态,小部分海区呈略微不饱和状态。整个断面生物氧过饱和量 $\Delta(O_2/Ar)$ 为 $0.56\% \pm 1.02\%$,其变化范围为 $-2.52\% \sim 3.34\%$ 。调查断面的 pCO_2 为 $361.53 \pm 40.46 \mu atm$, pCO_2 与 O_2/Ar 比值分布趋势大体呈镜像对称关系。Zhai 等^[15] 利用 Li-Cor 非色散红外光谱仪于 2002 年秋季末期在南海北部陆架区调查的 pCO_2 结果 $370 \mu atm$ 至 $410 \mu atm$, 表现为 CO_2 的源。Chai 等^[16] 利用一种物理生物地球化学模型,基于营养盐、浮游植物群落等参数计算得到 $20^\circ N, 15^\circ E$ 附近的 1990 年至 2004 年 11 月份的 pCO_2 月平均值为 $350 \mu atm$ 左右,整个南海表现为低纬度地区的 pCO_2 值高于高纬度地区,与海表层温度有关。本文利用 MIMS 测定的 pCO_2 结果在已报道的结果范围之内。

3 结论

(1) 所用的膜进样质谱分析仪稳定性良好,连续测定 12 h 与空气鼓泡 48 h 的海水样品获得 O_2, Ar 和 CO_2 的精密度分别为 1.57%、3.75% 和 2.21%, O_2/Ar 的精密度为 2.61%。该方法重复性好,10 d 内绘制 7 条 CO_2 工作曲线斜率的相对标准偏差 $RSD=4.18\%$ 。取 20 个平行样测定 O_2, Ar 和 CO_2 等气体的精密度分别为 1.22%、1.31% 和 3.34%, O_2/Ar 的精密度高,精密度为 0.22%。

(2) 将该方法应用于南海北部陆坡 $19.8 \sim 20.8^\circ N, 114.7 \sim 115^\circ E$ 段面调查,结果显示调查段面的生物氧过饱和量 $\Delta(O_2/Ar)$ 为 $0.56\% \pm 1.02\%$, pCO_2 值为 $361.53 \pm 40.46 \mu atm$, 与前人的调查结果一致,说明了该方法的可行性。

(3) 本文所用的方法具有基本无需预处理、测定快速、分辨率高等优点,适用于对海洋各种溶解气体高时空分辨率的原位观测,为今后深入开展海洋群落净生产力和 CO_2 动力学研究提供了新的工具。

参考文献:

[1] HORSTKOTTE B, ALONSO J C, MIRÓ M, et al. A multisyringe flow injection Winkler-based spectrophotometric analyzer for in-line monitoring of dissolved oxygen in seawater [J]. *Talanta*, 2010, 80 (3): 1341-1346.

[2] LOCKWOOD D, QUAY P D, KAVANAUGH M T, et al. High-resolution estimates of net community production and air-sea CO_2

flux in the northeast Pacific [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(4): GB4010.

[3] TORTELL P D. Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2005, 3(1): 24-37.

[4] EMERSON S, QUAY P, STUMP C, et al. O_2, Ar, N_2 , and ^{222}Rn in surface waters of the subarctic ocean; Net biological O_2 production [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, 5(1): 49-69.

[5] CRAIG H, HAYWARD T. Oxygen supersaturation in the ocean: biological versus physical contributions [J]. *Science*, 1987, 235 (4785): 199-202.

[6] KAISER J, REUER M K, BARNETT B, et al. Marine productivity estimates from continuous O_2/Ar ratio measurements by membrane inlet mass spectrometry [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(19), doi: 10.1029/2005GL023459.

[7] GUÉGUEN C, TORTELL P D. High-resolution measurement of Southern Ocean CO_2 and O_2/Ar by membrane inlet mass spectrometry [J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(3/4): 184-194.

[8] 陈能汪, 吴杰忠, 段恒轶, 等. $N_2:Ar$ 法直接测定水体反硝化产物溶解 N_2 [J]. *环境科学学报*, 2010, 30(12): 2479-2483.

[9] 张波, 杜应旸, 陈宇炜, 等. 太湖流域典型河流沉积物的反硝化作用 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(8): 1866-1873.

[10] YAN W J, YANG L B, WANG F, WANG J N, et al. Riverine N_2O concentrations, exports to estuary and emissions to atmosphere from the Changjiang River in response to increasing nitrogen loads [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(4), doi: 10.1029/2010GB003984.

[11] DAVEY N G, KROGH E T, GILL C G. Membrane-introduction mass spectrometry (MIMS) [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(9): 1477-1485.

[12] 张琳, 李翠萍, 曹丙庆, 等. 现场检测质谱膜进样技术研究进展 [J]. *分析仪器*, 2010(4): 1-6.

[13] BASTIDAS-OYANEDEL J R, MOHD-ZAKI Z, PRATT S, et al. Development of membrane inlet mass spectrometry for examination of fermentation processes [J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 482-492.

[14] TAKAHASHI T, SUTHERLAND S C, WANNINKHOF R, et al. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO_2 , and net sea-air CO_2 flux over the global oceans [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2009, 56 (8/9/10): 554-577.

[15] ZHAI W D, DAI M H, CHEN B S, et al. Seasonal variations of sea-air CO_2 fluxes in the largest tropical marginal sea (South China Sea) based on multiple-year underway measurements [J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(11): 7775-7791.

[16] CHAI F, LIU G M, XUE H J, et al. Seasonal and inter annual variability of carbon cycle in South China Sea: A three-dimensional physical-biogeochemical modeling study [J]. *Journal of oceanography*, 2009, 65(5): 703-720.