

GC analysis of lake water CO₂,
CH₄ and N₂O

Hu Zhenghua

Outline

- 1 气体测定与计算方法
- 2 预实验
- 3 太湖水 CO_2 , CH_4 和 N_2O

1 测定与计算方法

顶空法

- 瓶中装入水样，密封，上部存留一定空间。
- 瓶内的气液两相达到平衡，目标气体在两相中的分配系数 K 和两相体积比 β 分别为：

$$K = [X]_G / [X]_L$$

$$\beta = V_G / V_L$$

式中， $[X]_G$ 、 $[X]_L$ 为平衡状态下目标气体在气相和液相中的浓度； V_G 、 V_L 气相和液相的体积。

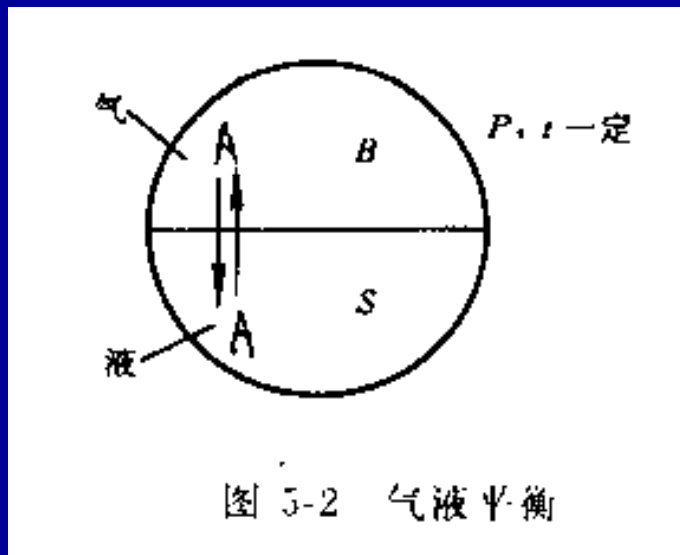


目标气体在气相中的平衡浓度 $[X]_G$

- 用气相色谱仪分析 $[X]_G$ ；
- 以 CO_2 浓度 $[\text{CO}_2]_G$ 为例：

$$\frac{\text{CO}_2 \text{ 标准气体浓度}}{\text{CO}_2 \text{ 标准气体峰面积}} = \frac{\text{气样 CO}_2 \text{ 浓度}}{\text{气样 CO}_2 \text{ 峰面积}}$$

目标气体在液相中的平衡浓度 $[X]_L$



在一个密闭容器内存在着平衡的气液两相，体系的压强为 P ，温度为 t 。图中以 A 表示溶质气体（ CH_4 ）， B 表示惰气（空气）， S 表示溶剂（水）。

➤ 理想气体定律及道尔顿分压定律对气相实用

$$y = \frac{p}{P}$$

y 是目标气体在气相的浓度，用摩尔分率表示。 p 是目标气体在气相的分压， P 是总压，对于本研究 P 是一个大气压，为101.3 kPa。

➤ 溶液的气液相平衡关系:

$$p^* = Ex$$

式中 * —— 平衡关系;

p —— A 的分压, 单位可用 mmHg、atm 或 Pa 等;

x —— A 在液相的浓度, 单位是摩尔分率;

E —— 亨利(Henry)系数, 单位与 p 相同;

➤ 根据物料平衡原理，目标气体在气相中的平衡浓度 $[X]_G$ 和其在水样中原始浓度 $[X]_L^0$ 之间的关系式：

$$[X]_G = [X]_L^0 / (K + \beta)$$

即 $[X]_L^0 = [X]_G \times (K + \beta)$

2 预实验





21	在气相中分压	1样品	2样品				1 河水
22	CO2分压 kPa	0.786237046	0.046347101				2 自来水
23	CH4分压 kPa	0.010969652	0.000359155				
24	N2O分压 kPa	0.000185812	0.000229754				
25							
26		亨利系数					
27	CO2 kPa	0.0000177					
28	CH4 kPa	0.0000044					
29	N2O kPa	0.0000245					
30							
31		液相摩尔分率					
32		1样品	2样品				
33	CO2	44420.17	2618.48				
34	CH4	2493.10	81.63				
35	N2O	7.58	9.38				

36						
37		K值			β	
38		1样品	2样品		1样品	2样品
39	CO2	0.174728529	0.174728529		0.666667	0.630435
40	CH4	0.043435341	0.043435341			
41	N2O	0.241855874	0.241855874			
42						
43		水中原始浓度				
44		1样品	2样品			
45	CO2 ppm	6530.46	368.38			
46	CH4 ppm	76.90	2.39			
47	N2O ppm	1.67	1.98			
48						
49	ppm, 摩尔分率, $\mu\text{mol/L}$					

3 太湖水CO₂, CH₄ 和 N₂O



1 August
2 August

Cyanobacteria

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	标准样品	浓度	1	2	3	4	5	平均	变异系数%
2	CO2 ppm	401	517.3	517.5	517.7	518.5	518.9	517.98	0.13263
3	CH4 ppm	3	34.2	34.6	34.7	34.3	34.2	34.4	0.68175
4	N2O ppb	330	3267.8	3263.6	3270.5	3262	3288.1	3270.4	0.31955
5									
6	峰面积	1-Aug		2-Aug		空气			
7	CO2	1147.7		428.1		558.7			
8	CH4	86.6		217.6		26			
9	N2O	2009		1779.7		1493.8			
10									
11	气相中浓度								
12		1-Aug		2-Aug		空气			
13	CO2 ppm	888.50		331.42		432.52			
14	CH4 ppm	7.55		18.98		2.27			
15	N2O ppm	0.20		0.18		0.15			
16									
17		水样体积ml	瓶子容积ml	顶空容积ml		温度℃			
18	1-Aug	205	300	95		26			
19	2-Aug	202	300	98		26			

	1样品浓度		2样品浓度	1 河水
CO2 ppm	7761.47		457.52	2 自来水
CH4 ppm	108.29		3.55	
N2O ppm	1.83		2.27	

21	在气相中分压	1-Aug	2-Aug				
22	CO2分压 kPa	0.090005533	0.033572683				
23	CH4分压 kPa	0.000765051	0.001922344				
24	N2O分压 kPa	2.05354E-05	1.81915E-05				
25							
26		亨利系数					
27	CO2 kPa	0.0000166					
28	CH4 kPa	0.00000418					
29	N2O kPa	0.0000228					
30							
31		液相摩尔分率					
32		1-Aug	2-Aug				
33	CO2	5422.02	2022.45				
34	CH4	183.03	459.89				
35	N2O	0.90	0.80				

37		K值			β	
38		1-Aug	2-Aug		1-Aug	2-Aug
39	CO2	0.163869694	0.163869694		0.463415	0.485149
40	CH4	0.041263574	0.041263574			
41	N2O	0.225074038	0.225074038			
42						
43		水中原始浓度				
44		1-Aug	2-Aug			
45	CO2 ppm	557.35	215.10			
46	CH4 ppm	3.81	9.99			
47	N2O ppm	0.14	0.13			
48						
49	ppm, 摩尔分率, $\mu\text{mol/L}$					
50						



43		水中原始浓度		
44		1样品	2样品	
45	CO2 ppm	6530.46	368.38	1 河水
46	CH4 ppm	76.90	2.39	2 自来水
47	N2O ppm	1.67	1.98	

水溶解CH₄的另一种测量方法

次土壤溶液。每个深度每次抽取约 80~100mL 土壤溶液，并缓慢转入医用注射瓶（约 300mL），收集完后一起带回室内。所有装有土壤溶液的医用注射瓶先在室温下（25℃左右）静置 30 分钟，然后用注射器分别抽取瓶中溶液的上空气体（振荡前）转入气袋（20mL）（气袋事先抽好真空），立即盖好瓶塞，用 HY-4 调速多用振荡器（转速 360rpm，振幅 20mm）（苏州威尔实验用品有限公司）振荡 10min（秒表计时）（如图 2.13），然后再用注射器密封抽取瓶中溶液的上空气体（振荡后）转入气袋（20mL）（气袋事先抽好真空）。最后将所有气袋 7 日内带回实验室用气相色谱仪分析气样 CH₄ 浓度。注意，气样取完后，将土壤溶液装入量筒测量其体积，同时记录室内气温。

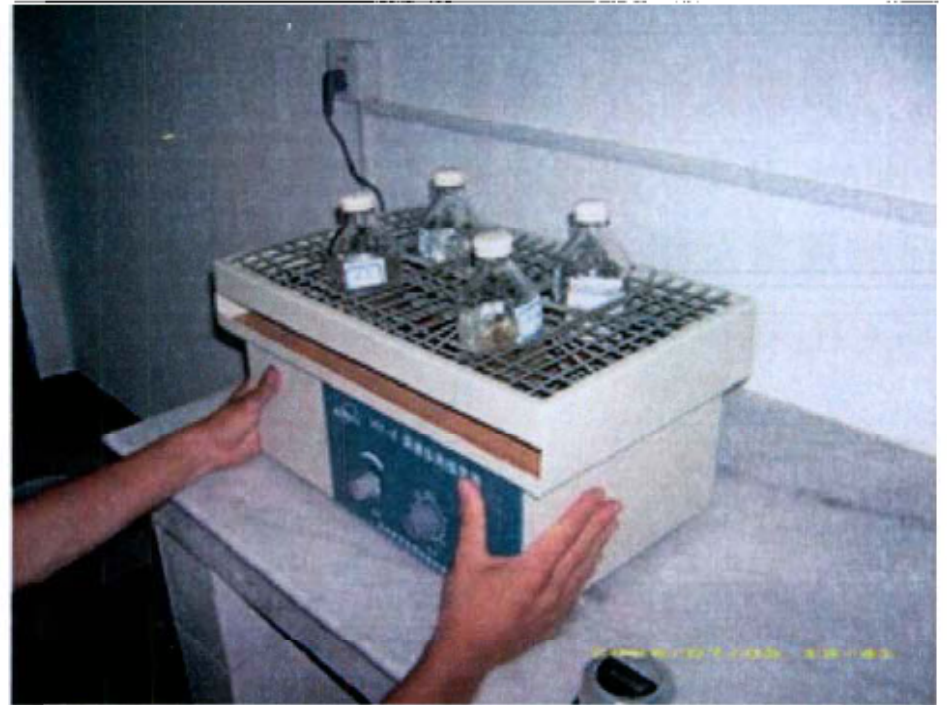


图 2.13 室内用振荡器振荡土壤溶液

通过下式计算不同土层深的土壤水溶解 CH₄ 含量 (Wang et al, 1999; Lu et al. 2000) [145, 149]:

$$C_{sol} = \frac{(C \cdot (V_{air} + \alpha \cdot V_l) - C_0 \cdot V_{air}) \cdot \rho}{V_l} = \frac{(C \cdot (V_{air} + \alpha \cdot V_l) - C_0 \cdot V_{air})}{V_l} \cdot \frac{\mu P}{R(T + 273.2)} \quad (2.5)$$

式中, C_{sol} 为单位体积土壤水中溶解的 CH₄ 质量; C_0 和 C 分别为瓶中振荡前和振荡后气样的 CH₄ 浓度; V_{air} 和 V_l 分别为瓶中空气和溶液体积; α 为水汽比系数, 25℃时, 取 $\alpha = 0.03$; ρ 为 CH₄ 密度; μ 为 CH₄ 的摩尔质量 (16.123g·mol⁻¹); R 为普适气体常数 (8.31441J·mol⁻¹·K⁻¹); P 为瓶中气压, 取 $P = 1.01325 \times 10^5 P_a$; T 为室温, °C。

A photograph of a wooden pier extending into a large body of water. The pier has a metal railing and a concrete base with stairs leading down to the water. The water is a murky brown color, and the sky is overcast and grey. In the background, there are hills and some structures. The text "Thank you" is overlaid in the center of the image in a red, sans-serif font.

Thank you