

射流式水-气平衡器的研制及其在海水 CO_2 分压测量中的应用

邱 丽, 江坤善, 袁东星, 刘文静, 李权龙*

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

摘要: 水-气平衡器是海水 CO_2 分压(CO_2 partial pressure, $p\text{CO}_2$)测量系统的关键部件, 决定着测量的准确度与稳定性. 通过将射流器应用于一种新型水-气平衡器的研制, 增强水气间 CO_2 的交换; 同时在平衡器排水管上设计气体收集腔及气体回流管, 避免平衡器内气体损失, 提高运行的稳定性. 在实验室测试了平衡器的性能, 并将其应用于福建沿岸海水中 $p\text{CO}_2$ 的船载走航测定. 结果表明, 与商品化的喷淋式水-气平衡器相比, 所研制的新型平衡器具有体积小、响应速度快的特点, 能在实际环境中稳定运行, 可以用于海水 $p\text{CO}_2$ 的测量, 是一种新型高性能水-气平衡器.

关键词: CO_2 分压; 水-气平衡器; 射流器; 海水

中图分类号: P 734.2⁺2

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2022)05-0896-07

人类使用化石燃料时向大气中排放大量的 CO_2 , 导致大气中 CO_2 含量逐年上升, 目前已到达 $410 \mu\text{mol}/\text{mol}$ (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>). 海洋是全球碳循环的重要环节, 其吸收了约 31% 人为排放的 CO_2 ^[1], 而海洋吸收过多的 CO_2 将引起海洋酸化的问题. 当前海洋碳循环和海洋酸化已成为国内外海洋科学研究的热点, 开展这些研究需要高时空分辨率的海水 CO_2 分压(CO_2 partial pressure, $p\text{CO}_2$)数据作为支撑.

海水 $p\text{CO}_2$ 的测量常采用水-气平衡法^[2-5], 即将海水样品注入水-气平衡器, 使 CO_2 在平衡器下部的海水与平衡器上部的顶空(headspace)中的空气(下文简称样品气)进行交换, 达到平衡后由气相色谱仪^[6-7]、红外光谱仪^[8-9]或离轴积分腔输出光谱仪^[10-11]测定样品气中的 CO_2 浓度, 再结合温度、盐度等参数计算求得海水的 $p\text{CO}_2$.

水-气平衡器是测量海水 $p\text{CO}_2$ 的核心部件, 其性能对测量结果的准确性有重要影响. 目前已发展出多种用于海水 $p\text{CO}_2$ 测量的水-气平衡器, 如喷淋式^[6,8,10,12-16]、鼓泡式^[7,11,17-20]、层流式^[21-23]和混合

式^[9,24-25]水-气平衡器. 喷淋式平衡器利用喷头从上往下喷水, 形成大量微小液滴; 液滴下落过程中, 与平衡器上部的样品气进行 CO_2 交换以实现平衡. 鼓泡式平衡器通过气泵从平衡器的顶空中抽出样品气, 送入浸没于平衡器下部水样中的曝气器(烧结玻璃或毛细管)中, 产生大量的微小气泡, 增大水-气接触面积, 实现 CO_2 在水样和样品气之间的平衡. 层流式平衡器利用水样流经表面时形成液膜, 平衡器中流动的样品气与液膜接触, 实现水-气间的 CO_2 交换. 混合式平衡器则利用上述水-气交换方式的组合, 提高平衡效率并缩短平衡时间. 此外, 还有一类基于透气膜的膜平衡器^[4-5,26], CO_2 在膜两侧的海水和气体之间进行交换, 实现水-气平衡.

目前已有多种水-气平衡器成功应用于海水 $p\text{CO}_2$ 的测定, 但尚无哪种可称为最佳选择^[27]. 虽然水-气平衡器的性能对海水 $p\text{CO}_2$ 的测定有很大影响, 但是相关研究少, 新型的水-气平衡器也不多见. 海洋科学的相关研究需要响应快速、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.

射流器是一种集吸气和气体混合于一体的曝气

收稿日期: 2021-03-12 录用日期: 2021-03-25

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1400805, 2017YFC1404802)

*通信作者: liql@xmu.edu.cn

引文格式: 邱丽, 江坤善, 袁东星, 等. 射流式水-气平衡器的研制及其在海水 CO_2 分压测量中的应用[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2022, 61(5): 896-902.

Citation: QIU L, JIANG K S, YUAN D X, et al. Development of a water-gas equilibrator based on a jet aerator and its application in the measurement of the CO_2 partial pressure in seawater[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2022, 61(5): 896-902. (in Chinese)



设备,一般由喷嘴、吸入室、喉管和扩散管组成.当水流以一定的速度从喷嘴射出并进入喉管时,由于伯努利效应,在吸入室内形成负压,将气体吸入,水流和吸入的气体在喉管和扩散管内快速混合,形成水-气混合流^[28].射流器通过液体射流对气体进行抽吸和压缩,能在最短时间内高效地把空气溶解入水中,具有结构简单、易于维护、混合和传质效果较好等优点^[29].

本研究将射流器作为水-气混合部件应用于水-气平衡器的研制,并优化平衡器的结构,旨在为海水 $p\text{CO}_2$ 的测量提供新型高性能水-气平衡器;进而考察该平衡器的运行条件对平衡器时间常数的影响,及环境空气中高浓度 CO_2 对该平衡器内样品气的影响,并将其应用于福建沿岸海水中 $p\text{CO}_2$ 的船载走航测定.

1 材料与方法

1.1 实验材料

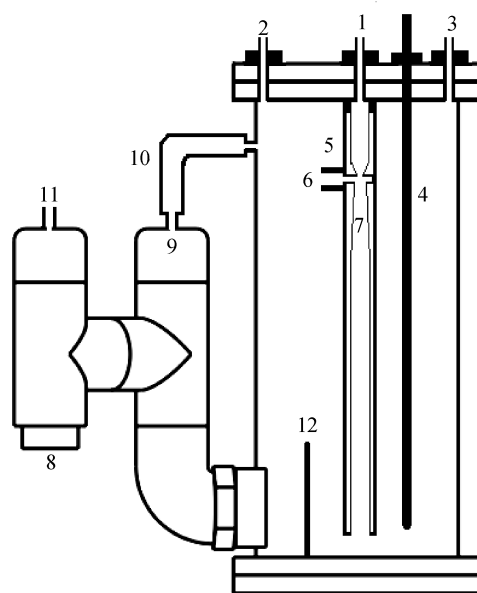
CO_2 标准气体(199, 402, 608, 798, 1 680 $\mu\text{mol/mol}$, 国家标准物质研究中心);自制射流器(喷嘴直径 2.0 mm, 喉管直径 2.5 mm);盐酸、氢氧化钠(分析纯, 国药集团化学试剂公司); CO_2 检测器(Li-840, 美国 LI-COR);喷淋式水-气平衡器(美国 General Oceanics 公司);流通式温盐计(SBE45, SeaBird 公司).

1.2 平衡器设计

射流式水-气平衡器的结构如图 1 所示,为一个有机玻璃圆筒(内径 10 cm, 外径 11 cm, 高 20 cm),其上、下端安装法兰密封端盖,内部有射流器及温度探头,侧面安装排水管.上端盖开孔,用于固定射流器、温度探头、进水口及样品气的出口和回流口;排水管用 H 形,设有气体收集腔、气体回流管和通气孔.

平衡器的具体工作过程如下:水样以一定的流速从进水口连续不断地流入射流器中,当水样从射流器内的喷嘴射出并进入喉管时,在吸入室产生负压,将平衡器上部的样品气吸入;水样和样品气在喉管和扩散管内快速混合,从平衡器的下部流出,产生大量的微小气泡;微小气泡自平衡器下部浮至上部,再次被吸入射流器,如此不断循环.从射流器流出的水样起初积存在平衡器下部,当水位上升时开始从平衡器的 H 形排水管流出.

H 形排水管内的水样具有液封隔离作用,阻断了平衡器内部样品气与外部大气间的连接.在实际应用中水样会不断地从平衡器带出少量气泡,使平衡器内的气体量不断减小,导致压力发生变化,影响平衡过



1. 进水口;2. 样品气出口;3. 样品气回流口;4. 温度探头;
5. 射流器;6. 射流器吸入室;7. 喉管和扩散管;8. 出水口;
9. 气体收集腔;10. 气体回流管;11. 通气孔;12. 挡板.

图 1 射流式水-气平衡器的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the jet aerator water-gas equilibrator

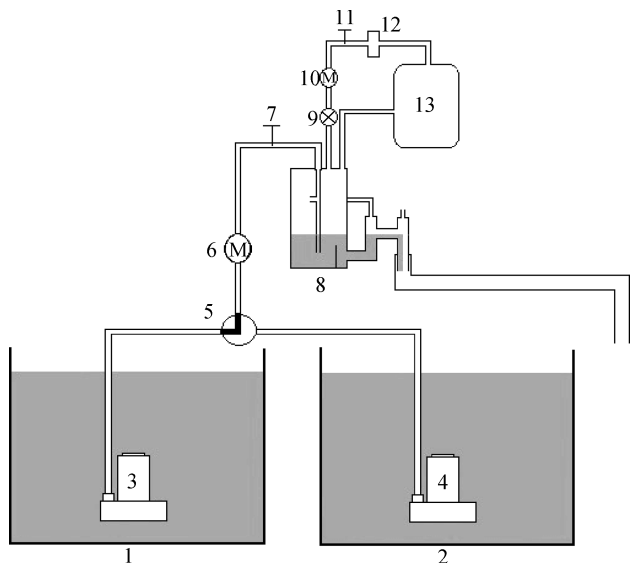
程.为此,在 H 形排水管内设置气体收集腔和回流管,当水样流出平衡器时,气泡上浮破裂,被收集在气体收集腔中.收集腔中的气体可通过气体回流管(硅胶管,内径 1.6 mm, 外径 4.8 mm)回流到平衡器内部,避免气体的损失.在 H 形排水管内还设有通气孔与大气相通,可确保平衡器内部的压力保持在 101 kPa.此外,为了减少从平衡器内随水流流出的气泡量,在平衡器下端盖靠近排水管的入口处设置一块挡板.

为了测定平衡器内的样品气中的 CO_2 摩尔分数 $x(\text{CO}_2)$,一般通过气泵将样品气从平衡器上端盖的样品气出口抽出,除去水分,经过仪器测定 $x(\text{CO}_2)$ 后从样品气回流口回到平衡器.通过温度探头测定平衡器内水样的温度,用于校正测定数据.

1.3 平衡器的性能测试

平衡器的时间常数 τ 是水-气平衡器的关键参数,决定平衡器对被测水样中 $p\text{CO}_2$ 变化的响应速度,其与平衡器的结构和运行条件有关.本研究采用阶梯实验^[8-9,12,16]分析平衡器的运行条件对 τ 的影响,检测装置如图 2 所示.两个水箱中分别装有不同 $p\text{CO}_2$ 的海水约 500 L,海水由潜水泵输送,经过水流量调节阀、三通阀和水流量计后进入水-气平衡器,与平衡器中的样品气平衡后通过 H 形排水管和废液管排出.平衡器的样品气由气泵抽出,经过气流计、气流量调节阀和阻水

过滤器后,进入 CO_2 检测器连续测定其中的 $x(\text{CO}_2)$,检测后的气体回到平衡器中. CO_2 检测器用 199,402,608,798 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体校正.



1 和 2. 水箱;3 和 4. 潜水泵;5. 三通阀;6. 水流计;
7. 水流量调节阀;8. 射流式平衡器;9. 气泵;10. 气流计;
11. 气流量调节阀;12. 过滤器;13. CO_2 检测器.

图 2 阶梯实验的检测装置

Fig. 2 Measuring device for step experiment

实验前,往水箱 1 和 2 中分别加入盐酸或氢氧化钠并搅拌均匀,使水箱 1 中海水的 $p\text{CO}_2$ 为 20.2~30.3 Pa,水箱 2 中海水的 $p\text{CO}_2$ 为 50.5~70.7 Pa. 三通阀切换至水箱 1,开启水箱 1 中的潜水泵,调整水流量调节阀,使水流计显示的流量达到设定值;对水箱 2 和水流量调节阀进行同样的操作. 调节气流量调节阀,将气流量调整为 170 mL/min.

考察水流量大小对平衡器 τ 的影响. 将水流量分别调整为 70,80,90,100,110 L/h,在各水流量下进行阶梯实验:先将三通阀切换至水箱 1, CO_2 检测器连续测定并记录样品气的 $x(\text{CO}_2)$;当该数值基本不变(30 s 内变化小于 1 $\mu\text{mol/mol}$)即基本达到平衡后,将三通阀切换至水箱 2,进行上升段的实验;基本达到平衡后,再次将三通阀切换至水箱 1,进行下降段的实验. 重复上述阶梯实验,记录的数据用来计算平衡器的 τ .

平衡器下部积存海水的体积与上部样品气的体积之比称为水气比,其影响平衡器的 τ . 调整 H 形排水管的高度,即可改变平衡器内液面的高度. 使平衡器中水气比分别为 1:2 和 1:1,将水流量调节为 100 L/h,在两种水气比下进行阶梯实验,并重复 1 次. 记录的

数据用来计算平衡器的 τ .

如图 1 所示,H 形排水管上的通气孔与平衡器内部相通,平衡器外部的空气可能进入平衡器内部,对测定造成影响. 为了考察此影响,利用图 2 的检测装置,将三通阀切换至水箱 2,水流量设定为 100 L/h,连续测定样品气的 $x(\text{CO}_2)$,同时在 H 形排水管上开有通气孔的管外套上安装一根长 10 cm、直径 3 cm 的硅胶软管,通气孔位于硅胶管内,在硅胶管中通入 1 680 $\mu\text{mol/mol}$ 的 CO_2 标准气体,此时通气孔便暴露于标准气体中;持续一段时间后,停止通入标准气体并取下硅胶管,此时通气孔便暴露于空气中;持续一段时间后,再次装上硅胶管并通入标准气体,重复 2 次.

1.4 与商品化喷淋式平衡器的比较

目前在海水 $p\text{CO}_2$ 测量中,喷淋式平衡器最为常用. 为了评估射流式平衡器的性能,如图 3 所示,将射流式平衡器和美国 General Oceanics 公司的商品化喷淋式平衡器(下文简称 GO 平衡器)并联,采用阶梯实验比较两者的平衡过程. GO 平衡器由主平衡器和副平衡器组成,主、副平衡器内的气体通过管路相连,副平衡器与大气相通. 副平衡器为主平衡器提供与水样预平衡的空气,一旦主平衡器在运行过程中样品气减少,副平衡器内的气体将进入主平衡器,既可保持主平衡器内压力的稳定又不影响样品气的 $x(\text{CO}_2)$ ^[13]. 进行阶梯实验时,进入射流式平衡器的水流量为 100 L/h,气流量为 170 mL/min;进入 GO 平衡器的水流量为 180 L/h,气流量为 170 mL/min(厂商推荐的使用条件). 重复 1 次.

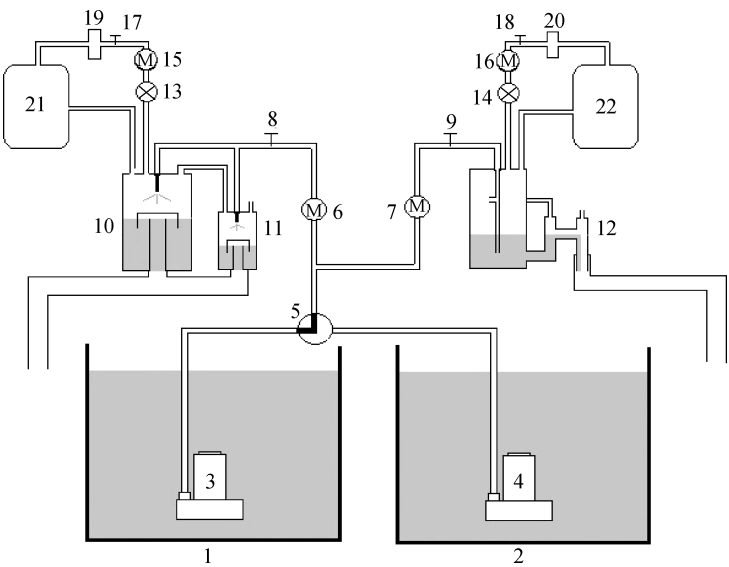
1.5 平衡器的应用

对图 2 所示的实验装置进行适当改进,即可用于海水 $p\text{CO}_2$ 的测量. 主要包括:1) 在平衡器内安装高精度温度探头,测量平衡器内的温度;2) 在气泵后安装除水装置,去除样品气中的水分;3) 增加流通式温盐计,连续测量海水盐度. 2020 年 4 月 26—28 日,将改进后的装置安装在“延平 2 号”科考船上,海水由船上的走航供水系统供应,进入平衡器的流量为 100 L/h,沿岸往返福建厦门至连江进行 $p\text{CO}_2$ 的走航测量.

2 结果与讨论

2.1 水流量对 τ 的影响

图 4 显示了阶梯实验所获得样品气的 $x(\text{CO}_2)$ 随时间变化的典型曲线,可见:平衡器进水从低 CO_2 浓



1 和 2. 水箱;3 和 4. 潜水泵;5. 三通阀;6 和 7. 水流计;8 和 9. 水流量调节阀;10. 喷淋式主平衡器;11. 喷淋式副平衡器;12. 射流式平衡器;13 和 14. 气泵;15 和 16. 气流计;17 和 18. 气流量调节阀;19 和 20. 过滤器;21 和 22. CO₂ 检测器.

图 3 用于两种平衡器比较的检测装置

Fig. 3 Measuring device for comparison of the two types of equilibrators

度海水切换至高 CO₂ 浓度海水时,样品气 $x(\text{CO}_2)$ 在初期快速上升,随着时间的延长,上升幅度越来越小;从高 CO₂ 浓度海水切换至低 CO₂ 浓度海水时,样品气 $x(\text{CO}_2)$ 在初期快速下降,随着时间的延长,下降幅度越来越小. 利用此曲线可以计算平衡器在一定实验条件下的 τ .

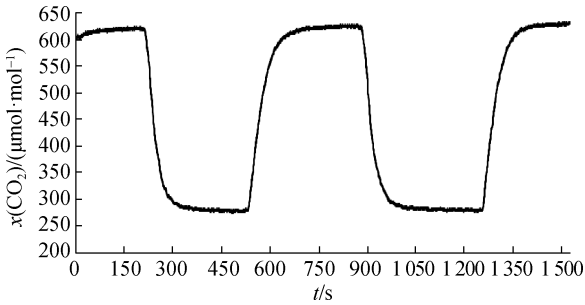


图 4 阶梯实验中样品气 $x(\text{CO}_2)$ 随时间变化的曲线

Fig. 4 Curve for $x(\text{CO}_2)$ variation of the equilibrator headspace air over time in step experiment

在阶梯实验中,平衡器 τ 定义为平衡器内样品气的 $p\text{CO}_2$ 由 p_{w1} (水箱 1 中海水的 $p\text{CO}_2$) 变化至其与 p_{w2} (水箱 2 中海水的 $p\text{CO}_2$) 之间差值为 $p_{w1} - p_{w2}$ 的 $1/e$ 所用的时间,可用下式描述^[12,16]:

$$\frac{p_g - p_{w2}}{p_{w1} - p_{w2}} = e^{-t/\tau}, \tag{1}$$

其中 p_g 为切换三通阀后,在 t 时刻平衡器内样品气的

$p\text{CO}_2$. 由式(1)可知,可用 $-\ln[(p_g - p_{w2})/(p_{w1} - p_{w2})]$ 对 t 进行线性回归,由斜率求得 τ . 在阶梯实验中,大气压力、水样温度和盐度等条件保持基本不变,可以用平衡器内样品气的 $x(\text{CO}_2)$ 代替 $p\text{CO}_2$ 进行计算. 利用阶梯实验获得的上升段和下降段的数据,可计算得平衡器的 τ . 不同水流量下得到的 τ 如表 1 所示,该值为两次测定的平均值. 由表 1 可见:随着进水流量的增加,平衡器的 τ 不断减小,平衡器的响应速度加快;下降段的 τ 明显低于上升段的 τ ,与文献[9]报道的结果相似. 当流量达 110 L/h 时,由于平衡器依靠重力排水,出水速度受限,平衡器内水位明显上升,存在海水被气泵抽至检测器的风险,且和流量 100 L/h 时相比, τ 的下降幅度很小. 因此,本射流式平衡器的进水流量以 100 L/h 为宜.

表 1 不同水流量下平衡器的 τ

Tab. 1 τ of equilibrator with different water flow amounts

水流量/(L · h ⁻¹)	τ /s	
	下降段	上升段
70	53	71
80	41	66
90	39	49
100	30	36
110	29	33

2.2 水气比对 τ 的影响

采用 2.1 节中的方法处理水气比阶梯实验中得到的数据,结果显示:水气比为 1 : 1 时,上升和下降段的 τ 分别为 41 和 30 s;水气比为 1 : 2 时,上升和下降段的 τ 分别为 46 和 40 s. 可见水气比会影响平衡器的平衡速度. 水气比较大时,平衡器的响应速度快,这是因为平衡器样品气体体积小,在水气交换过程中需要交换的 CO_2 量少,达到平衡的时间相应缩短;但水气比也不宜过大,因为样品气体体积较小时,液面离射流器的吸入室的距离减小,水样可能被吸入射流器,影响平衡. 因此,将平衡器的水气比设计为 1 : 1 较适宜.

2.3 环境空气中 CO_2 含量的影响

在平衡器 H 形排水管的通气孔附近通入高摩尔分数(1 680 $\mu\text{mol}/\text{mol}$)的 CO_2 标准气体,考察其对平衡器内样品气 $x(\text{CO}_2)$ 的影响,结果如图 5 所示:平衡器内样品气 $x(\text{CO}_2)$ 随时间缓慢上升,其变化并未受到通入的气体影响. 此结果说明,在 H 形排水管设置气体收集腔和气体回流管后,可以让随水流流出的气体回到平衡器内,基本无损失,无需补充环境空气,因此不受环境空气中 CO_2 含量的影响. 本设计的优点在于无需使用副平衡器,简化了平衡器的结构并减小了平衡器的体积.

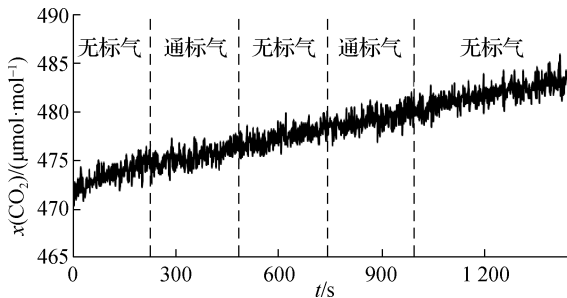


图 5 环境空气中 CO_2 含量对样品气 $x(\text{CO}_2)$ 的影响
Fig. 5 Effect of CO_2 content in ambient air on $x(\text{CO}_2)$ in the equilibrator headspace air

2.4 与 GO 平衡器的实验检测比较

图 6 显示了两种平衡器并联测定同一水样时,在阶梯实验中所获得的样品气 $x(\text{CO}_2)$ 随时间变化的曲线. 可见在本实验条件下,无论在上升段还是在下降段,射流式平衡器均比 GO 平衡器更快达到平衡,且达到平衡后样品气 $x(\text{CO}_2)$ 相同. 对曲线进行处理,结果表明射流式平衡器在上升和下降阶段的 τ 分别为 38 和 33 s,而 GO 平衡器在上升和下降阶段的 τ 分别为 68 和 64 s,前者的响应速度明显快于后者. 可见射流

式平衡器较小的 τ 归功于使用的射流器:从吸入室进入的样品气与水样的混合充分,形成含大量细微气泡因而呈乳白色的气水混合液,增大了气体和水进行 CO_2 交换的面积,提高了传质速度,从而缩短了平衡时间.

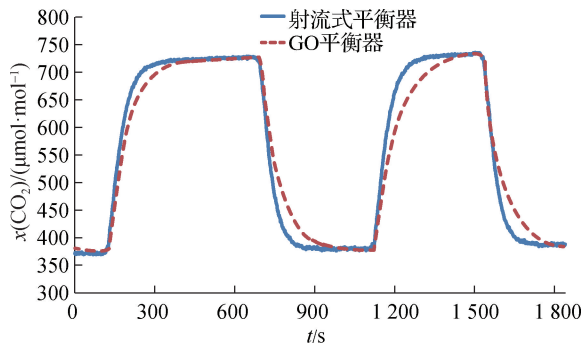


图 6 射流式平衡器与 GO 平衡器的实验检测比较
Fig. 6 Comparison of experiment measuring between the jet aerator equilibrator and the GO equilibrator

2.5 福建沿海 $p\text{CO}_2$ 走航测定

2020 年 4 月 26—28 日将测量装置搭载在“延平 2 号”科考船上,在福建沿岸进行海水 $p\text{CO}_2$ 的走航测量. 沿途海水的盐度和浊度均有较大变化. 在 2 d 的走航测定中,测量装置运行稳定,所获得的海水 $p\text{CO}_2$ 的空间分布如图 7 所示,测量值在 25.25~50.50 Pa 之间. 这些结果证明,所研制的平衡器适应于船上的使用环境并适用于不同盐度和浊度的海水中 $p\text{CO}_2$ 的测量.

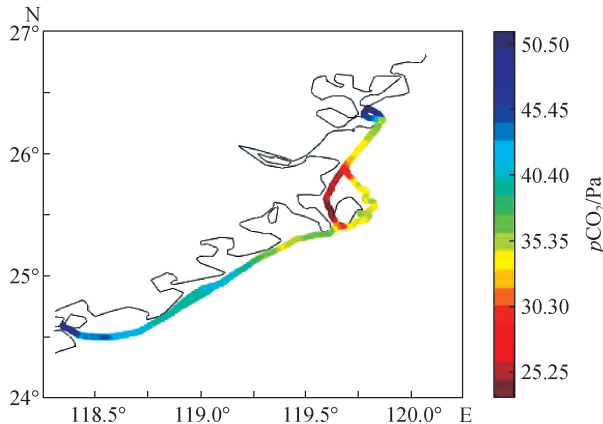


图 7 福建沿岸走航测定获得的海水 $p\text{CO}_2$
Fig. 7 Underway seawater $p\text{CO}_2$ obtained during a cruise along the coast of Fujian

3 结 论

本研究研制了基于射流器的水-气平衡器并测试

了其性能。结果表明:进入平衡器的水流量越大,平衡器响应时间越短;平衡器内水样体积与样品气体积的比值增大1倍,响应速度明显加快;由于其特殊的结构设计,外部环境中含高浓度 CO_2 的空气对平衡器内的样品气无显著影响;与商品化的喷淋式水-气平衡器相比,射流式水-气平衡器的响应速度快1倍左右,且其结构简单,体积小。实际走航应用证明该平衡器适用于海水 $p\text{CO}_2$ 测量,是一种新型高性能水-气平衡器。

参考文献:

- [1] GRUBER N, CLEMENT D, CARTER B R, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO_2 from 1994 to 2007 [J]. *Science*, 2019, 363(6432): 1193-1199.
- [2] 翟惟东. 南海北部春季非水华期的 CO_2 分压及其调控 [J]. *海洋学报*, 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.
- [4] ARRUDA R, ATAMANCHUK D, CRONIN M, et al. At-sea intercomparison of three underway $p\text{CO}_2$ systems [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2020, 18(2): 63-76.
- [5] MACOVEI V A, VOYNOVA Y G, BECKER M, et al. Long-term intercomparison of two $p\text{CO}_2$ instruments based on ship-of-opportunity measurements in a dynamic shelf sea environment [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2021, 19(1): 37-50.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] WANNINKHOF R, THONING K. Measurement of fugacity of CO_2 in surface water using continuous and discrete sampling methods [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 44(2/3/4): 189-204.
- [9] WANG F, CAO M, WANG B, et al. Seasonal variation of CO_2 diffusion flux from a large subtropical reservoir in East China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 103: 129-137.
- [10] ARÉVALO-MARTÍNEZ D L, BEYER M, KRUMBHOLZ M, et al. A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N_2O , CO and CO_2 : performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR) [J]. *Ocean Science*, 2013, 9(6): 1071-1087.
- [11] GULZOW 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: 176-184.
- [12] 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.
- [13] FEELY R A, WANNINKHOF R, MILBURN H B, et al. A new automated underway system for making high precision $p\text{CO}_2$ measurements onboard research ships [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 377(2/3): 185-191.
- [14] 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.
- [15] PIERROT D, NEILL C, SULLIVAN K, et al. Recommendations for autonomous underway $p\text{CO}_2$ measuring systems and data-reduction routines [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2009, 56(8/9/10): 512-522.
- [16] 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.
- [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, MINTROP L, WALLACE D W R, et al. At-sea intercomparison of two newly designed underway $p\text{CO}_2$ 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 CO_2 flux at the ocean surface [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1999, 16(10): 1450-1455.
- [20] MURPHY P P, NOJIRI Y, FUJINUMA Y, et al. Measurements of surface seawater $f\text{CO}_2$ from volunteer commercial ships: techniques and experiences from Skaugran [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2001, 18(10): 1719-1734.
- [21] POISSON A, METZL N, BRUNET C, et al. Variability of sources and sinks of CO_2 in the western Indian and southern oceans during the year 1991 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98(C12): 22759-22778.
- [22] COOPER D J, WATSON A J, LING R D. Variation of

$p\text{CO}_2$ 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.

[23] 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):1344-1347.

[24] MILLER A W, REYNOLDS A C, MINTON M S. A spherical falling film gas-liquid equilibrator for rapid and continuous measurements of CO_2 and other trace gases [J]. PLoS One, 2019, 14(9):e0222303.

[25] REHDER G, SUESS E. Methane and $p\text{CO}_2$ in the Kuroshio and the South China Sea during maximum summer surface temperatures[J]. Marine Chemistry, 2001, 75(1/2):89-108.

[26] NICHOLSON D P, MICHEL A P M, WANKEL S D, et al. Rapid mapping of dissolved methane and carbon dioxide in coastal ecosystems using the ChemYak autonomous surface vehicle[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(22):13314-13324.

[27] KÖRTZINGER A, MINTROP L, WALLACE D W R, et al. The international at-sea intercomparison of $f\text{CO}_2$ systems during the R/V Meteor Cruise 36/1 in the North Atlantic Ocean[J]. Marine Chemistry, 2000, 72(2/3/4):171-192.

[28] 李燕, 魏宗信, 赵鑫. 射流器空气-水混合 ANSYS 模拟及喉管优化[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2009, 32(4):599-602.

[29] 许多武, 宋卫堂. 射流器臭氧-水混合数值模拟及喉管优化[J]. 中国农学通报, 2008, 24(10):549-553.

Development of a water-gas equilibrator based on a jet aerator
and its application in the measurement of
the CO_2 partial pressure in seawater

QIU Li, JIANG Kunshan, YUAN Dongxing, LIU Wenjing, LI Quanlong*
(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of the Environment & Ecology,
Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Water-gas equilibrator is a crucial component in the measuring system of the CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2$) in seawater, which has a large effect on the system performance such as accuracy and stability. In this study, a jet aerator, which enhances the exchange of CO_2 between air and seawater, was used in the development of a new type of water-gas equilibrator. A discharging tube with a gas-collecting chamber and a gas-returning tube was designed to reduce the air loss in the equilibrator, improving the stability. The jet aerator equilibrator was tested in laboratory and applied in a cruise in the underway measurement of $p\text{CO}_2$ in seawater along the Fujian coast. The results showed that the jet aerator equilibrator had faster response and smaller size than the commercial shower-head equilibrator, and it was able to operate smoothly on board and could be used in the measurement of $p\text{CO}_2$ in seawater. This study provides type of a new high-performance water-gas equilibrator.

Keywords: CO_2 partial pressure; water-gas equilibrator; jet aerator; seawater

(责任编辑:徐婷婷)