

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023072103

CSTR:32061.14.hjhx.2023072103

潘凤梅, 臧昆鹏, 温军, 等. 顶空平衡-气相色谱法测定水中溶解氢气及其应用[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 121-130.

PAN Fengmei, ZANG Kunpeng, WEN Jun, et al. Determination of dissolved hydrogen and air-water hydrogen flux using headspace-gas chromatography and its applications[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 121-130.

顶空平衡-气相色谱法测定水中溶解氢气及其应用*

潘凤梅¹ 臧昆鹏^{1,2 **} 温 军¹ 申小龙¹ 魏康轩¹ 兰文港¹ 胡智伟¹
陈啸鸣¹ 陈炳江¹ 李 珊¹ 鲁嫣冉¹ 陈丽涵¹ 郭 朋¹ 林 溢^{1,2}
陈圆圆^{1,2} 刘 硕^{1,2} 徐宏辉³ 方双喜^{1,2 **}

(1. 浙江工业大学环境学院, 杭州, 310014; 2. 浙江工业大学浙江碳中和创新研究院, 杭州, 310014;

3. 浙江省气象科学研究所, 杭州, 310014)

摘 要 将顶空平衡法与配置脉冲氦离子化检测器的气相色谱仪相结合, 自主设计并优化建立了适用于水中溶解氢气(H_2)浓度测定的自动化观测系统和方法. 测试结果表明, 该观测系统对 H_2 摩尔比范围为 550.2×10^{-9} — 4000×10^{-9} 标气的线性优于0.9995(R^2), 精密度优于0.07%, 准确度优于1.09%, 重复性测试结果优于世界气象组织/全球大气观测网的质控要求. 基于亨利定律和道尔顿分压定律, 推导了更简便实用的溶解 H_2 浓度计算公式. 基于该观测系统和方法, 于2022年8月开展了京杭运河杭州段溶解 H_2 浓度及水-气 H_2 交换通量的观测研究. 结果显示, 京杭运河杭州段溶解 H_2 浓度和水-气 H_2 通量的范围分别为 216.9 — $409.4 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 172.1 — $20513.1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 是大气 H_2 净排放源, 且城区比乡村河段的溶解 H_2 浓度平均高 $29.6 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明人为活动是影响淡水系统 H_2 源强和排放量的重要因素之一.

关键词 溶解 H_2 , 水-气通量, 顶空平衡法, 气相色谱, 饱和度.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Determination of dissolved hydrogen and air-water hydrogen flux using headspace-gas chromatography and its applications

PAN Fengmei¹ ZANG Kunpeng^{1,2 **} WEN Jun¹ SHEN Xiaolong¹ WEI Kangxuan¹
LAN Wengang¹ HU Zhiwei¹ CHEN Xiaoming¹ CHEN Bingjiang¹ LI Shan¹
LU Yanran¹ CHEN Lihan¹ GUO Peng¹ LIN Yi^{1,2} CHEN Yuanyuan^{1,2}
LIU Shuo^{1,2} XU Honghui³ FANG Shuangxi^{1,2 **}

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China; 2. Zhejiang Carbon Neutral Innovation Institute, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China; 3. Zhejiang Meteorological Science Institute, Hangzhou, 310014, China)

Abstract A new head-space gas chromatography system equipped with a pulsed discharge helium ionization detector and method, which could automatically measure dissolved hydrogen (H_2)

2023年7月21日收稿(Received: July 21, 2023).

* 国家重点研发计划项目(2020YFA0607501), 国家自然科学基金(42275113), 浙江省自然科学基金联合基金(LZJM23D050002)和浙江省基础公益研究计划项目(LGF22D050004)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(2020YFA0607501), the National Natural Science Foundation of China(42275113), the Joint Funds of the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China(LZJM23D050002) and Zhejiang Province Basic Public Welfare Research Program (LGF22D050004).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0571-88320475, E-mail: zangkunpeng@zjut.edu.cn; fangsx@zjut.edu.cn

concentration in water samples, was self-assembled and established. Test results showed that, the system's linear regression coefficient (R^2), precision and accuracy were better than 0.9995, 0.07% and 1.09%, respectively, which met well the criterion of the World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch. According to the Henry's Law and Dalton's Law, a new formula was improved for calculated dissolved H_2 concentration. Based on the self-established system and method, dissolved H_2 concentration and its air-water flux in the Beijing-Hangzhou Canal in Hangzhou City was observed in August 2022. Results showed that, dissolved H_2 concentration and air-water H_2 flux ranged from $216.9 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $409.4 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $172.1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ to $20513.1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, respectively, indicated the survey area was net source of atmospheric H_2 . Moreover, mean dissolved H_2 concentration was $29.6 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ higher in urban region than that in rural region, indicated anthropogenic activity might be a potential key regulate factor of source strength of dissolved H_2 in freshwater ecosystem.

Keywords dissolved hydrogen concentration, air-water flux, head space, gas chromatography(GC), saturation.

氢气(H_2)是大气中含量仅次于甲烷(CH_4)的第二大还原性微量成分^[1], 寿命约为 2 年, 100 年尺度全球变暖潜势为 5.8^[2]. 目前, 全球大气中 H_2 平均摩尔混合比约为 530×10^{-9} ^[3], 比工业革命初期的 300×10^{-9} 上升近 1 倍^[4]. 虽然 H_2 不是温室气体, 但它可与羟基自由基($\cdot OH$)发生反应, 从而影响对流层 CH_4 和一氧化碳(CO)等组分的含量. 因此, 大气 H_2 被认为是一种重要的间接温室气体. 同时, 氢能作为推进“双碳”战略的替代性新能源之一, 在推广过程中由于泄露及不完全燃烧将导致大气 H_2 混合比时空分布新特征^[5], 影响对流层臭氧(O_3)^[6] 和平流层水汽(H_2O)浓度分布^[7], 进而加剧大气环境和极地臭氧洞的恶化^[3].

海洋、河口及淡水等水生态系统在全球 H_2 循环中扮演重要角色. Schmidt 等对康斯坦斯湖的观测研究发现, 湖水中溶解 H_2 浓度为过饱和状态, 且 H_2 浓度与微生物活性呈正相关^[8]. Lilley 等对加拿大萨尼奇峡湾季节性低氧-厌氧水体的观测研究发现, 溶解 H_2 浓度是大洋区的 2 倍以上^[9].

目前, 海洋、湖泊等水生态系统中溶解 H_2 的观测研究主要基于不同实验室自主开发的技术方法. Punshon 等在观测中纬度沿海海域溶解 H_2 浓度中, 采用顶空平衡法处理水样, 利用 H_2 将氧化汞加热还原为汞蒸气的特性, 结合分光光度法检测所产生的汞蒸气含量, 对溶解 H_2 浓度进行间接定量分析^[10]. Lin 等使用热导检测器或脉冲放电检测器的气相色谱法(Agilent 6890 气相色谱仪)对海洋玄武岩生物圈溶解 H_2 浓度观测研究^[11]. Donval 和 Guyader 通过改进顶空平衡进样装置, 使样品从 300 mL 的气密注射器中自动注入气相色谱系统, 并结合氦离子化检测器(Helium Ionization Detector, HID)测量溶解 H_2 浓度^[12]. Joseph 等使用二氧化碳(CO_2)对溶液进行顶空处理后, 利用氢氧化钠溶液(NaOH)对其吸收, 并将吸收后的气体样品注入微热敏电阻检测器的气相色谱仪中测定溶解 H_2 浓度^[13]. Matsuura 等制备具有氢分子的电氧化催化活性的库仑池, 可用于测定溶解 H_2 浓度^[14]. Seo 等使用氧化滴定法测定水溶液中溶解 H_2 浓度^[15]. 但我国在溶解 H_2 观测研究领域起步较晚, 报道较少, 亟待开展针对性方法研发和观测研究.

本研究将顶空平衡法与气相色谱法相结合, 自主设计、集成并优化调试建立了适用于水体溶解 H_2 浓度测定的自动化观测系统和方法, 于 2022 年 8 月以京杭运河杭州段为观测对象, 开展溶解 H_2 浓度及水-气 H_2 交换通量的观测研究. 本研究可为研究典型淡水河流、湖泊、海洋中溶解 H_2 的生物地球化学过程提供技术参考.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 观测河段

京杭运河杭州段位于杭州市东北部, 东北起塘栖, 东南至三堡船闸, 全长 39 km, 河面平均宽度约

80 m, 平均水深 4 m^[16]. 河道流经区域地势较平, 水流较缓. 2022 年 8 月在观测河段选取 9 个跨河道桥面作为采样点, 如图 1, 其中 1—3 号点为郊区, 周边环境以农田为主, 4—8 号点为城区, 9 号点为京杭运河杭州段和钱塘江交汇口.

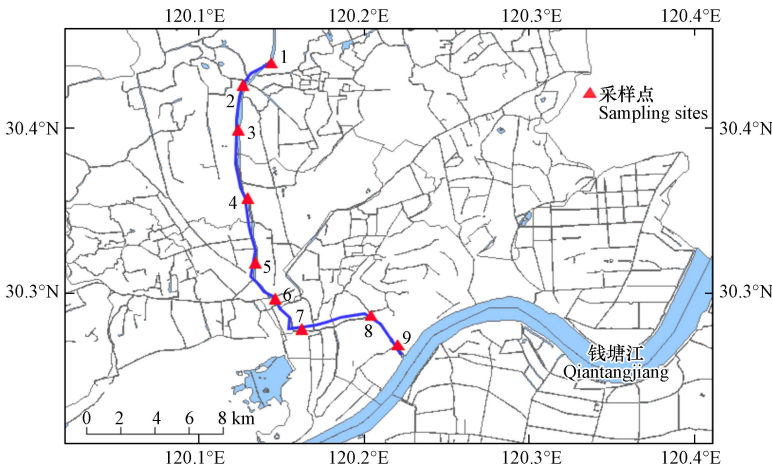


图 1 观测水域
(京杭运河杭州段河道)

Fig.1 Observation area

(Blue line represents the Beijing-Hangzhou Canal, red triangles represent the sampling sites)

现场观测期间, 利用 3 L 有机玻璃采水器, 在跨河道桥面采集河流中线表层水样后, 出水口硅胶管依次插入校正体积后的溶解氧瓶和顶空样品瓶中, 待水样溢流溶解氧瓶 (或顶空样品瓶) 体积的 1—2 倍后, 缓慢抽出硅胶管, 随后使用移液枪先后向溶解氧瓶内加入 0.5 mL 氯化锰溶液 (MnCl_2) 和 0.5 mL 碱性碘化钾溶液 (KI) 进行固定. 向顶空样品瓶内加入 0.5 mL 饱和氢氧化钠溶液 (NaOH), 以抑制微生物活动, 随后用铝帽胶塞密封^[17], 待运回实验室后, 于 24 h 内完成溶解氧及溶解 H_2 浓度的测定. 利用手持风速仪 (ZOGLAB, 中国) 和 WTW 水质仪 (Multi 3510 IDS, 德国) 对现场气象、水温及盐度等参数进行观测.

1.2 测定方法

溶解氧采用经典的 Winkler 滴定法测定. 溶解 H_2 采用顶空平衡和气相色谱相结合方法开展测定. 如图 2 所示, 首先, 将顶空样品瓶作为顶空平衡器, 依次插入连接塑料三通阀的 5 号和 14 号针头, 并用气密注射器从 5 号短针头缓慢注入 30 mL 高纯氮气 (纯度优于 99.999%), 同时有等量水样通过 14 号长针头排出, 然后关闭三通阀, 使顶空样品瓶内形成气-液两相的密闭顶空环境, 再将顶空样品瓶固定于振荡器中 (HY-4A, 中国), 在室温下剧烈振荡 5 min, 并静置至少 1 h, 使 H_2 达到气-液分配平衡状态.

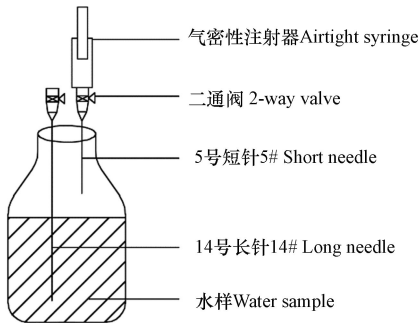


图 2 水样顶空处理示意图

Fig.2 Pretreatment of head-space approach

如图 3, 本研究自主设计并集成一套顶空气体和标气进样控制装置, 可与气相色谱仪 (Agilent 6890N, 美国) 实现电信号和数字信号通讯, 形成一套自动化观测系统, 并通过化学工作站软件编辑方

法控制其进行顶空气体和标气的自动化序列进样测定. 按方法设置的参数, 系统自动运行流程为: 十通双位阀(VICI, 美国)切换为采样和反吹状态, 蠕动泵将纯水经 14 号针头泵入达到气-液平衡状态的顶空样品瓶中, 使顶空气体经 5 号针头和三通电磁阀(Parker, 美国)进入十通双位阀, 并冲洗 3 mL 定量环. 然后, 蠕动泵停止泵水, 进样管路冲洗结束并静止 15 s, 保证气路内气压和气流稳定, 十通双位阀切换为进样测定状态, 载气将定量环内顶空气体吹入预分离和主分离色谱柱实现 H₂ 组分分离, 再进入脉冲氦离子化检测器(Pulsed Discharge Helium Ionization Detector, PDHID, 日本)测定. H₂ 出峰后, 十通双位阀再次切换回采样和反吹状态, 载气将预分离色谱柱中水汽等组分反向吹出. 每个样品测定周期为 10 min. 通过化学工作站编辑的序列文件, 每隔 4 个样品测定一次已知浓度的标准气进行定标, 可实现样品的批量化、自动化连续测定. 图 4 为顶空平衡-气相色谱法观测系统测定的典型 H₂ 色谱图.

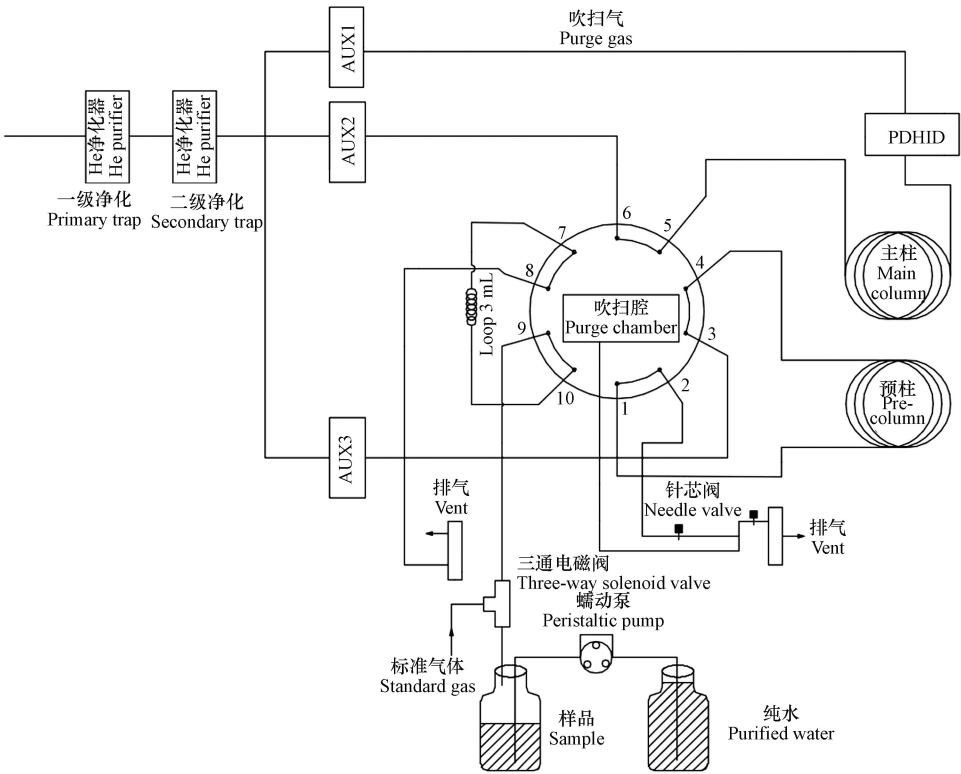


图 3 顶空平衡-气相色谱法观测系统示意图
Fig.3 Schematic diagram of the gas chromatography-headspace observation system

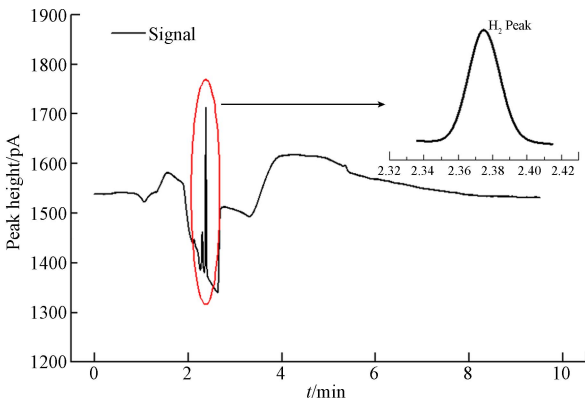


图 4 典型 H₂ 色谱峰
Fig.4 Typical gas chromatography signal of H₂

表 1 为实验测试所用 H₂ 标准气体, 均以干洁空气为底气, 并经世界气象组织(World Meteorological Organization, WMO)一级标准气体多轮标校, 以确保标准气体中 H₂ 浓度稳定, 并唯一溯源至 WMO. 表 2

为顶空平衡-气相色谱系统工作条件和参数.

表 1 系统测试标准气体的体积分数

Table 1 Mole fractions of standard gas for the system testing

瓶号 Bottle number	H ₂ (×10 ⁻⁹)	底气成分 Equilibrium gas
S1	499.5	干洁空气
S2	550.2	干洁空气
S3	712.7	干洁空气
S4	769.3	干洁空气
S5	1899.9	干洁空气
S6	2643.2	干洁空气
S7	4000	干洁空气

表 2 H₂ 色谱系统工作条件

Table 2 Specifications for the GC system

检测器温度/℃ Detector temperature	柱温/℃ Oven temperature	定量环/mL Loop	载气压力/psi Carrier gas pressure	主分离色谱柱 Primary column	预分离色谱柱 Pre-separation column
100	45	3	82	4.5 m, 1/8-inch, HayeSepQ 100—120目	4.5 m, 1/8-inch, HayeSepQ 100—120目

1.3 数据处理

水-气 H₂ 交换通量由公式(1)计算^[18]:

$$F = k(C_w - C_{eq})$$

(1)

式(1)中, F 为水-气 H₂ 交换通量($\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$). k 为气体传输速率($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$), 可根据 Sweeney 等更新的气体交换与风速的关系式(2)计算^[19]. C_w 为溶解 H₂ 浓度($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 计算方法见 3.1 节. C_{eq} 为大气和 水体平衡时溶解 H₂ 浓度($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 可根据 Wiesenburg 和 Guinasso 所推导的公式(3)计算^[20].

$$k = 0.251(U^2)(\text{Sc}/660)^{-0.5}$$

(2)

$$\ln C_{eq} = \ln(0.58 \times 10^{-6}) + A_1 + A_2\left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4\left(\frac{T}{100}\right) + S\left[B_1 + B_2\left(\frac{T}{100}\right) + B_3\left(\frac{T}{100}\right)^2\right]$$

(3)

式(2)中, U 为风速($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), Sc 为 H₂ 的施密特常数, 根据 Saxena 和 Narayanan 学者研究所得, 20 ℃ 时 $\text{Sc} = 0.74$ ^[21]. 式(3)中, $A_1 = -317.4669$, $A_2 = 455.8526$, $A_3 = 297.5313$, $A_4 = -49.2778$, $B_1 = -0.070143$, $B_2 = -0.041069$, $B_3 = -0.0063763$ ^[20], S 为盐度, T 为密闭体系内温度(K).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 溶解 H₂ 浓度(C_w)计算方法

现有文献关于溶解 H₂ 浓度的计算方法介绍不够详细, 基本参数不确定度较大或计算过程过于繁琐^[12,22-24]. 因此, 本研究基于亨利定律和道尔顿分压定律, 推导了适用于顶空平衡法, 且更简便易行的溶解 H₂ 浓度计算公式, 建立了溶解 H₂ 浓度与实测环境大气 H₂ 混合比、水温和盐度的直接关系.

当密闭体系中待测溶解 H₂ 在气液两相之间达到分配平衡时^[25], 可表示为方程(4)^[26].

$$C_w V = C_l V_l + C_g V_g$$

(4)

式(4)中, C_w 为气液两相平衡前液相中溶解 H₂ 浓度($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$); C_l 为气液两相平衡后液相中溶解 H₂ 浓度($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$); C_g 为气液两相平衡后气相中 H₂ 浓度($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$); V_l 和 V_g 分别为密闭体系中液相体积和气相体积(L).

$$C_l = K_d C_g$$

(5)

将(5)式带入(4)式中,可得(6)式:

$$C_w V = K_d C_g V_l + C_g V_g$$

(6)

结合 Stumm 和 Morgan 的分配系数(K_d)与亨利定律常数(K_H)及本森系数(β)的转换关系式(7)—(8)^[27],可得式(9):

$$K_H = \frac{K_d}{RT}$$

(7)

$$\beta = K_H \times 22.414$$

(8)

$$K_d = \left(\frac{\beta}{22.414}\right)RT$$

(9)

式(7)—(9)中, K_H 为亨利定律常数($\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{atm})^{-1}$); β 为 H_2 本森系数,根据 Weiss 溶解度方程式(10)计算^[28];22.414 为 H_2 摩尔体积($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为气体常数 $0.082057(\text{L}\cdot\text{atm}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$; T 为密闭体系内温度(K).

$$\ln \beta = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \left(\frac{T}{100}\right) + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right]$$

(10)

式(10)中, $A_1=-47.8948$, $A_2=65.0368$, $A_3=20.1709$, $B_1=-0.082225$, $B_2=0.049564$, $B_3=-0.0078689$ ^[20].

将(9)式带入(6)式,可得溶解 H_2 浓度计算公式(11):

$$C_w = C_g \left[\left(\frac{\beta}{22.414}\right)RT + \frac{V_g}{V_l} \right]$$

(11)

2.2 线性测试

为测试顶空平衡-气相色谱法观测系统线性响应状况,依次连续测定标准气 S2 和 S4—S7 各 11 次.如图 5,分别将峰高和峰面积平均值与标称浓度进行线性拟合,相关系数(R^2)为 0.9995 和 0.9991,与栾天等使用气相色谱-脉冲氦离子化检测法测定大气 H_2 浓度的线性测试结果基本一致^[29],但线性范围更宽,表明系统对浓度范围为 550.2×10^{-9} — 4000×10^{-9} 的 H_2 具有较好的线性响应.本研究峰高定量的线性结果优于峰面积定量,故采用峰高定量.

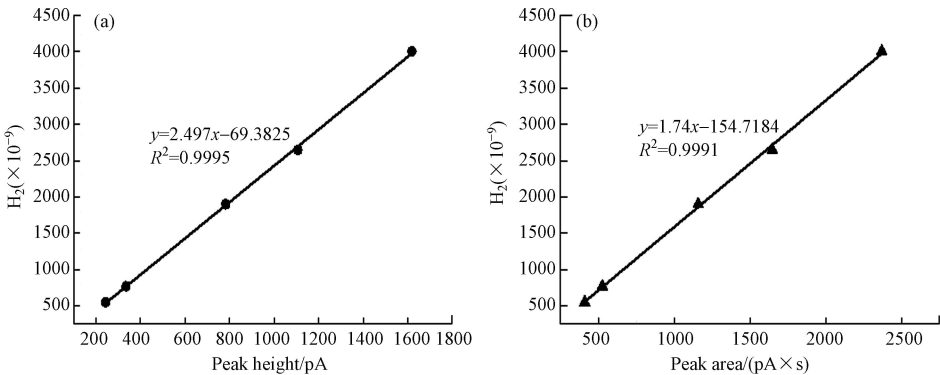


图 5 峰高(a)和峰面积(b)与 H_2 标称浓度线性拟合图

Fig.5 Linear fitting test of height(a) and peak area(b) of H_2 mole fractions in standard gases

2.3 准确度和精密度测试

基于“2.2 部分”的校对方程分别定量计算 S3 标准气中 H_2 浓度,其峰高定量结果与标称浓度的偏差为 1.09%. 本系统准确度相较 GC-HID 检测器分析 H_2 浓度的准确度有进一步的提升^[30].

由于电压、环境温度等因素影响,可导致气相色谱仪检测器响应出现波动^[31].为测试本系统的精密度和准确度,将 S3 标准气接入系统,连续测定 80 次.标准气峰高响应结果的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)可反映仪器的精密度.连续进样结果显示 S3 标准气峰高的 SD 为 0.5×10^{-9} , RSD 为 0.07%. 本系统精密度较先前国内研究报道同类型检测器对 H_2 浓度测定的 RSD 有进一步提高^[32].

2.4 系统稳定性测试

为测试系统长期运行稳定性, 将 S1 标准气作为盲样接入系统, 每天测定 1 次, 共测定 40 d. 假设任一次进样浓度未知, 利用前后 2 次响应信号平均值和标称浓度计算该次响应信号, 由此计算出 38 次响应结果的范围为 495×10^{-9} — 503.8×10^{-9} , 平均值为 $(499.4\pm2.5)\times10^{-9}$, RSD 为 0.50%, 优于国内同类方法报道的结果(RSD=5.50%)^[30]. 如图 6, 38 次响应结果与标称值之间的偏差均在世界气象组织/全球大气观测(World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch,WMO/GAW)质控标准的拓展偏差范围内($\pm5\times10^{-9}$), 表明系统长期运行稳定且重复性较好.

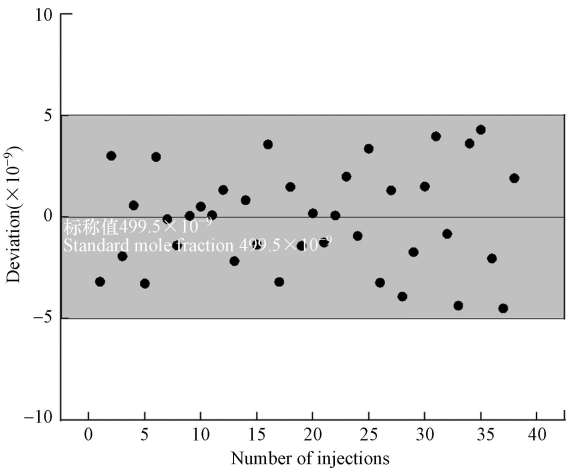


图 6 响应值与标称值之间偏差

Fig.6 Deviation between the calibrated values and the standard mole fraction

2.5 水样预处理优化测试

为优化获取水样顶空平衡预处理最佳条件, 本研究设计并针对性开展了样品的静置时间和顶空气液比测试. 取 5 组平行水样, 每组 2 瓶, 分别静置 10 min、20 min、30 min、60 min 和 120 min 后测定. 如图 7(a), 结果显示静置时间 60 min 及以上, 平行水样测试结果稳定且相近, 说明溶解 H_2 在气液两相达到准稳态分配平衡.

取 4 组平行水样, 每组 2 瓶, 每组平行水样的顶空气体体积分别为 10 mL、20 mL、30 mL、40 mL, 静置不少于 60 min 后测定. 如图 7(b)显示, 因定量环和气路死体积冲洗不足等影响, 顶空气体体积为 10 mL 和 20 mL 的平行水样测定结果离散较大, 顶空气体体积为 30 mL 以上可保证气路冲洗彻底, 测试结果相近. 为合理确定顶空用高纯氮气的使用量, 保证最优化运行成本, 本方法将 30 mL 确定为顶空气体体积.

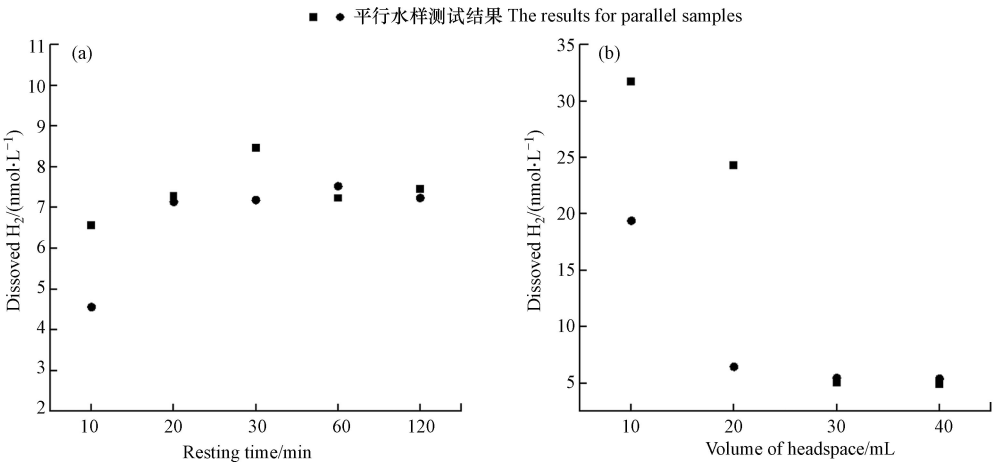


图 7 水样顶空平衡静置时间(a)和顶空气体体积(b)优化测试结果

Fig.7 Test results of equilibrium time (a) and gas volume (b) of head space pretreatment

综上,本研究自主设计集成的顶空平衡-气相色谱测定系统除了进一步提升了 H_2 测定的线性范围、精密度和准确度及稳定度水平,优化了适用的顶空平衡预处理关键参数,还实现了气相色谱主机和顶空平衡进样装置的通讯,进而实现水样顶空气体的自动化序列进样和测定,提高了自动化水平,同时降低了操作技术门槛和运行成本.

2.6 试观测研究

2022 年 8 月京杭运河杭州段各采样点观测结果显示,溶解 H_2 浓度范围为 $216.9\text{--}409.4\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $(293.9\pm66.6)\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 与 Lilly 等测定加拿大萨尼奇峡湾中表层水体溶解 H_2 的研究结果 $(1.3\text{--}9.5\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1})$ 相比较大^[9], 与 Michener 等测量纽约长岛卡曼斯河口溶解 H_2 浓度的研究结果 $(14.8\text{--}152\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1})$ 相似^[33]. 同时,京杭运河杭州段溶解 H_2 的饱和度范围为 $45733\%\text{--}118353.9\%$, 平均值为 $(72926.6\%\pm15298.3\%)$, 与 Conrad 等^[8] 研究康斯坦斯湖水中溶解 H_2 呈过饱和状态的结果一致. 本研究进一步计算了京杭运河杭州段水-气 H_2 通量浓度范围为 $172.1\text{--}20513.1\text{ }\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均值为 $(5932\pm6288.2)\text{ }\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. 根据京杭运河杭州段河道长度、河面宽度及平均水深可得杭州段河道容积约为 $1.248\times10^{10}\text{ L}$, 面积约为 $3.12\times10^6\text{ m}^2$, 估算京杭运河杭州河段溶解 H_2 浓度约为 $3.7\times10^3\text{ mol}$, 水体向大气释放 H_2 的月均量约为 $5.7\times10^5\text{ mol}$.

如图 8, 城区溶解 H_2 平均浓度较郊区高约 $29.6\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 显示城区河道环境中 H_2 源可能均比郊区更强. 一方面, 城区河段较郊区河段受人为活动影响更大, 水中有机质等较多, 有利于沉积物环境中 H_2 和 CH_4 的厌氧生化产生^[34]; 另一方面, 如式 (12), 水环境中 H_2 和 CH_4 存在源汇相关性, H_2 的含量将进一步影响的 CH_4 产生, 因此二者时空分布存在一定的一致性. 同时, 在城区流域中呈现出越靠近钱塘江汇入口, 溶解 H_2 浓度越小的分布特征, 主要原因可能为钱塘江水汇入运河的稀释效应, 且该采样点人为活动等较市中心有所减弱.

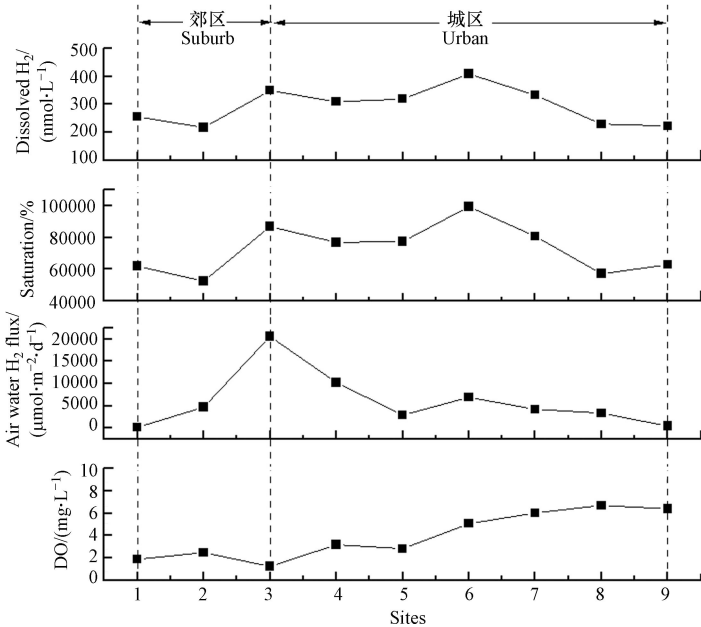
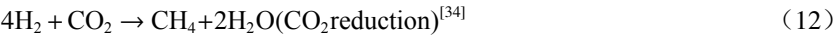


图 8 溶解 H_2 浓度、饱和度、通量和 DO 浓度分布

Fig.8 Concentration, saturation and flux of dissolved hydrogen, and DO concentration at each site

3 结论(Conclusion)

- 1) 本研究基于亨利定律和道尔顿分压定律推导出更简便易行的适用于顶空平衡法的溶解 H_2 浓度计算公式.
- 2) 基于气相色谱-脉冲氦离子化检测器法与顶空平衡法相结合, 自主集成研发了可自动化序列测

定水体中溶解 H_2 浓度的顶空平衡-气相色谱系统与方法.

3) 该系统对 550.2×10^{-9} — 4000×10^{-9} H_2 标气的线性测试相关系数(R^2)为 0.9995, 精密度优于 0.07%, 准确度优于 1.09%, 且仪器重复性测试结果优于 WMO/GAW 的拓展质控范围, 表明该系统精密度、准确度及重复性较好.

4) 京杭运河杭州段表层河水中溶解 H_2 浓度及水-气 H_2 通量范围分别为 216.9 — $409.4 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 172.1 — $20513.1 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 是大气 H_2 的排放源, 估算京杭运河杭州段溶解 H_2 浓度约为 $3.7 \times 10^3 \text{ mol}$, 向大气释放 H_2 的月均量约为 $5.7 \times 10^5 \text{ mol}$.

参考文献 (References)

- [1] CONSTANT P, POISSANT L, VILLEMUR R. Tropospheric H_2 budget and the response of its soil uptake under the changing environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(6): 1809-1823.
- [2] DERWENT R, SIMMONDS P, O'DOHERTY S, et al. Global environmental impacts of the hydrogen economy[J]. *International Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications*, 2006, 1(1): 57.
- [3] WALTER S, KOCK A, RÖCKMANN T. High-resolution measurements of atmospheric molecular hydrogen and its isotopic composition at the West African coast of Mauritania[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(5): 3391-3403.
- [4] PRATHER M J. An environmental experiment with H_2 ?[J]. *Science*, 2003, 302(5645): 581-582.
- [5] SCHULTZ M G, DIEHL T, BRASSEUR G P, et al. Air pollution and climate-forcing impacts of a global hydrogen economy[J]. *Science*, 2003, 302(5645): 624-627.
- [6] WARWICK N J, BEKKI S, NISBET E G, et al. Impact of a hydrogen economy on the stratosphere and troposphere studied in a 2-D model[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(5): 1-4.
- [7] PRICE H, JAEGLÉ L, RICE A, et al. Global budget of molecular hydrogen and its deuterium content: Constraints from ground station, cruise, and aircraft observations[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D22): 1-16.
- [8] SCHMIDT U, CONRAD R. Hydrogen, carbon monoxide, and methane dynamics in Lake Constance[J]. *Limnology and Oceanography*, 1993, 38(6): 1214-1226.
- [9] LILLEY M D, BAROSS J A, GORDON L I. Dissolved hydrogen and methane in Saanich inlet, British Columbia[J]. *Deep Sea Research Part A Oceanographic Research Papers*, 1982, 29(12): 1471-1484.
- [10] PUNSHON S, MOORE R M, XIE H X. Net loss rates and distribution of molecular hydrogen (H_2) in mid-latitude coastal waters[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 105(1/2): 129-139.
- [11] LIN H T, COWEN J P, OLSON E J, et al. Dissolved hydrogen and methane in the oceanic basaltic biosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 405: 62-73.
- [12] DONVAL J P, GUYADER V. Analysis of hydrogen and methane in seawater by "Headspace" method: Determination at trace level with an automatic headspace sampler[J]. *Talanta*, 2017, 162: 408-414.
- [13] ROBINSON J A, STRAYER R F, TIEDJE J M. Method for measuring dissolved hydrogen in anaerobic ecosystems: Application to the rumen[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981, 41(2): 545-548.
- [14] MATSUURA H, YAMAWAKI Y, SASAKI K, et al. Coulometric determination of dissolved hydrogen with a multielectrolytic modified carbon felt electrode-based sensor[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6): 1077-1082.
- [15] SEO T, KUROKAWA R, SATO B. A convenient method for determining the concentration of hydrogen in water: Use of methylene blue with colloidal platinum[J]. *Medical Gas Research*, 2012, 2: 1.
- [16] 戴成华, 吴海霞, 张洪荣. 京杭运河(杭州城区段)水环境现状及整治措施[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(9): 73-77.
DAI C H, WU H X, ZHANG H R. Current water environment of Hangzhou section of Beijing-Hangzhou grand canal and its improvement measures[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(9): 73-77 (in Chinese).
- [17] MAGEN C, LAPHAM L L, POHLMAN J W, et al. A simple headspace equilibration method for measuring dissolved methane[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, 12(9): 637-650.
- [18] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, 12(6): 351-362.
- [19] SWEENEY C, GLOOR E, JACOBSON A R, et al. Constraining global air-sea gas exchange for CO_2 with recent bomb ^{14}C measurements[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(2): 1-10.
- [20] WIESENBERG D A, GUINASSO N L Jr. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1979, 24(4): 356-360.
- [21] SAXENA S C, NARAYANAN T K S. Schmidt number for normal hydrogen and para-hydrogen[J]. *Canadian Journal of Physics*, 1962, 40(4): 527-530.

- [22] HERR F L, BARGER W R. Molecular hydrogen in the near-surface atmosphere and dissolved in waters of the tropical North Atlantic[J]. *Journal of Geophysical Research:Oceans*, 1978, 83(C12): 6199-6205.
- [23] HERR F L. Dissolved hydrogen in Eurasian Arctic waters[J]. *Tellus B:Chemical and Physical Meteorology*, 1984, 36(1): 55.
- [24] CONRAD R, SEILER W. Exchange of CO and H₂ between ocean and atmosphere[M]//BUAT-MÉNARD P., Ed. *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986: 269-282.
- [25] VITENBERG A G, IOFFE B V, BORISOV V N. Application of phase equilibria to gas chromatographic trace analysis[J]. *Chromatographia*, 1974, 7(10): 610-619.
- [26] FIELD T G, GILBERT J B. Quantitation of methanethiol in aqueous solution by head-space gas chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 1966, 38(4): 628-629.
- [27] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters[M]. [2d ed.]. New York: Wiley, 1981.
- [28] WEISS R F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater[J]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 1970, 17(4): 721-735.
- [29] 栾天, 方双喜, 周凌晔, 等. 气相色谱-脉冲氦离子化检测法 (GC-PDHID) 分析大气中分子氢 (H₂) 浓度 [J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 34-39.
- LUAN T, FANG S X, ZHOU L X, et al. Gas chromatography with a pulsed discharge helium ionization detector for measurement of molecular hydrogen(H₂) in the atmosphere[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 34-39 (in Chinese).
- [30] 夏卫星, 徐天昊, 汪新, 等. GC-HID 法测定氩气中微量氢气和氮气 [J]. *分析仪器*, 2010(6): 39-42.
- XIA W X, XU T H, WANG X, et al. Determination of micro hydrogen and nitrogen in argon by gas chromatography with helium detector[J]. *Analytical Instrumentation*, 2010(6): 39-42 (in Chinese).
- [31] 吴烈钧. 气相色谱检测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- WU L J. Gas chromatographic detection method[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005(in Chinese).
- [32] 方华, 周朋云, 庄鸿涛. 氦离子化检测器 (PDHID) 与火焰离子化检测器 (FID) 在高纯气体分析中的性能比较 [J]. *低温与特气*, 2011, 29(1): 33-42.
- FANG H, ZHOU P Y, ZHUANG H T. Comparison of performances on flame ionization detector and pulsed discharge helium ionisation detector in high purity gas analysis[J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 2011, 29(1): 33-42 (in Chinese).
- [33] MICHENER R H, SCRANTON M I, NOVELLI P. Hydrogen (H₂) distributions in the carmans river estuary[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1988, 27(2): 223-235.
- [34] ZANG K P, ZHANG G, XU X M, et al. Methane emission via sediment and water interface in the Bohai Sea, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 114: 465-474.