

加标/顶空平衡法测定实验水中甲烷亨利常数

刘广虎^{1,2,3)}, 温明明^{4)*}, 邓丽婷⁵⁾, 崔浩楠²⁾, 贾永永⁶⁾,
程思海⁴⁾, 曹珺⁴⁾, 李超²⁾

1)自然资源部海底矿产资源重点实验室, 广东广州 510760; 2)防灾科技学院, 河北三河 065201;
3)河北省地震动力学重点实验室, 河北三河 065201; 4)广州海洋地质调查局, 广东广州 510760;
5)河北地质大学, 河北石家庄 050031; 6)中国地质大学(北京), 北京 100083

摘要: 水中溶存甲烷含量是水环境与资源调查的重要指标之一。目前实验室测量该项指标时, 通常是利用甲烷在水中的理论亨利常数。而甲烷在不同类型水中的亨利常数并不相同, 若追求更高精度的测量, 需要先行测定甲烷的亨利常数。本文以实验原液水中溶解甲烷为主要研究对象, 提出测定原液水中甲烷亨利常数的加标/顶空平衡法。研制了气液平衡配液装置, 研究了5 L封闭体系的气液平衡时间。系统推导了气液等体积和非等体积情况下, 根据气相甲烷浓度和不同平衡体系的 M_{addV} 求解甲烷亨利常数的关系式。并利用该方法实测出1个大气压25℃时实验原液水的甲烷亨利常数为64 226 792 Pa·L/mol, 最后通过 $M_{\text{CH}_4\text{addV}}$ 与 M_{addV} 比较法对实验结果进行了验证。

关键词: 甲烷; 加标; 顶空平衡; 亨利常数

中图分类号: TQ021 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2020.111202

The Determination of Henry's Law Constant of Methane in Test Water by A.R.M/Headspace

LIU Guang-hu^{1,2,3)}, WEN Ming-ming^{4)*}, DENG Li-ting⁵⁾, CUI Hao-nan²⁾,
JIA Yong-yong⁶⁾, CHENG Si-hai⁴⁾, CAO Jun⁴⁾, LI Chao²⁾

1) Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Natural Resources, Guangzhou, Guangdong 510760;
2) Institute of Disaster Prevention, Sanhe, Hebei 065201;
3) Key Laboratory of Earthquake Dynamics in Hebei Province, Sanhe, Hebei 065201;
4) Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou, Guangdong 510760;
5) Hebei GEO University, Shijiazhuang, Hebei 050031;
6) China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083

Abstract: Static headspace-GC method was used to determine the concentration of methane in water. In the static headspace-GC method, Henry's law constant of methane in water has been usually thought to be the theoretical value; nevertheless, in fact, Henry's law constant of methane is not the same in different sorts of "water". For the purpose of providing the higher determination accuracy, Henry's law constant of methane in the water should be determined first before using static headspace-GC method. A method for determination of Henry's law constant of methane in water is presented in this paper. A device for gas-liquid equilibrium was developed. The time of gas-liquid equilibrium was studied. Formulas about Henry's law constant were derived systematically with the concentration of methane of only gas phase equilibrium and M_{addV} between two phase equilibriums. The experimental result is that Henry's law constant of methane in the test water is 64 226 792 Pa·L/mol under atmospheric condition of 25℃. At last the result was proved to be correct through the comparative study of $M_{\text{CH}_4\text{addV}}$ and M_{addV} .

Key words: methane; add reference; static headspace method; Henry's law constant

本文由自然资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(编号: KLMMR-2015-B-05)和国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0303902-04)联合资助。

收稿日期: 2020-08-21; 改回日期: 2020-10-26; 网络首发日期: 2020-11-13。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 刘广虎, 男, 1974年生。硕士, 高级工程师。主要从事天然气水合物流体地球化学探测及实验测试。通讯地址: 065201, 河北省三河市燕郊高新技术开发区爱民路。E-mail: 1036053925@qq.com。

*通讯作者: 温明明, 男, 1978年生。硕士, 教授级高工。主要从事天然气水合物探测及实验。通讯地址: 510760, 广东省广州市黄埔区广海路188号。E-mail: wenmm1976@qq.com。

随着水环境、海洋环境与资源调查的不断升级与深入,水中溶存甲烷含量引起了许多科学家的关注(杨涛等,2009;郑昭贤等,2014;陈芳等,2016;梁前勇等,2017;梁华催等,2017;孟贵祥等,2019)。有关水中溶存甲烷含量目前主要依据GB/T13610—2014以及HY/T 262—2018所述的方法进行测量(国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会,2014;自然资源部,2018),而国家标准或行业标准中所依据的亨利常数均为水中甲烷亨利常数的理论值(国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会,2014;自然资源部,2018),未考虑所用水本身的实际亨利常数。气体在水中的溶解度主要取决于间隙填充作用及水合作用的强弱(付晓泰等,1996),溶质的组成成分不同,间隙填充和水合作用的强弱也不同,其所对应的不同温压下的亨利常数也不同(付晓泰等,1996;王凯雄和姚铭,2004)。河水、湖水、海水、蒸馏水、纯净水、超纯水、去离子水、自来水、污水等各种类型的水,水中成分并不完全相同,准确地讲,它们是不同的溶质,甲烷在其中的亨利常数并不完全相同。因此,若要高精度测量水中的甲烷浓度,需要先行测量甲烷在该类水中的实际亨利常数。亨利常数的实验测定比较复杂(王凯雄和姚铭,2004),测定挥发物在气液两相中的浓度或者根据蒸汽压和溶解度数据计算是较常用的两种方法,但这两种方法的准确度不高,且不适用浓度极低的样品;多次相平衡/气相色谱法是测定水中挥发性氯代烃的常用方法,但此法不适用高温环境(王永华等,1997);EPICS法是在两个相同体积的密闭瓶中预先装入不等体积的液体,然后向液体中加入等质量的组分,待体系达到平衡后利用顶空浓度比来测定亨利常数(Gossett,1987),该实验方法需要很精确地控制气体组分的质量和液体的体积;静态顶空法是通过改变一系列密闭瓶中气液体积比来测定亨利常数(Robbins et al.,1993),该方法不要求已知组分的精确浓度,只要求浓度保持不变,但该实验方法不适用浓度极低的样品。本文研究加标/顶空平衡法测定甲烷在实验原液水中的亨利常数,该方法不要求已知组分的精确浓度,只要求浓度保持不变,适用于甲烷浓度极低的原液水样品,实验方法简单,结果准确,解决了痕量溶解甲烷水溶液的亨利常数测定问题,同时解决了测定水中痕量溶解甲烷浓度时直接使用亨利常数理论值带来的测量误差问题,提高了测定方法的准确度,可作为国家标准或行业标准的补充。

1 基本原理

加标/顶空平衡实验设计的原理主要依据亨利定律。恒温封闭体系下,稀薄溶液中溶质的蒸气分压与溶液浓度成正比,同一温度下,该比值即亨利常数为一定值。向原始溶液中加入已知量的甲烷标准物质,测量两次平衡体系下顶空中甲烷的蒸汽分压,遵照质量守恒定律,可以求算该亨利常数。具体的推导过程如下:

恒温时,甲烷在平衡体系内的总物质的量 M 为:

$$M=M_{\text{upgas}}+M_{\text{downwater}} \quad (1)$$

式中, M 为甲烷在体系内的总物质的量, M_{upgas} 为甲烷在气相中的物质的量, $M_{\text{downwater}}$ 为甲烷在液相中的物质的量。

根据亨利定律,

$$P=H \cdot x \quad (2)$$

在 1 个大气压的平衡体系中,甲烷气体在实验水中的摩尔浓度为 x mol/L;甲烷在顶部混合气体中的分压 $P_{\text{upgasCH}_4}=C_{\text{upgas}} \times 101325$,其中, C_{upgas} 为甲烷气体在顶部混合气体中的浓度或含量,通常为 10^{-6} 或 10^{-9} 级,无量纲; H 是甲烷的亨利常数。

根据理想气体状态方程 $PV=nRT$,可知,平衡体系顶部混合气体中甲烷的物质的量为:

$$M_{\text{upgas}}=P_{\text{upgasCH}_4} \times V_{\text{upgas}}/RT \quad (3)$$

式中, M_{upgas} 代表平衡体系顶部混合气体中甲烷的物质的量, P_{upgasCH_4} 代表平衡体系顶部甲烷的气体分压, V_{upgas} 代表平衡体系中顶部混合气体的体积, R 为气体常数, T 代表体系平衡时的绝对温度。

因为, $P_{\text{upgasCH}_4}=C_{\text{upgasCH}_4} \times P_{\text{upgas}}$,所以,(3)式可变形为:

$$M_{\text{upgas}}=C_{\text{upgasCH}_4} \times P_{\text{upgas}} \times V_{\text{upgas}}/RT \quad (4)$$

$$X_{\text{CH}_4}=M_{\text{downwaterCH}_4}/V_{\text{downwater}} \quad (5)$$

式中, X_{CH_4} 代表甲烷在平衡体系下部水中的摩尔浓度, $V_{\text{downwater}}$ 代表平衡体系下部水的体积,甲烷在平衡体系下部水中的物质的量为:

$$M_{\text{downwaterCH}_4}=X_{\text{CH}_4} \times V_{\text{downwater}} \quad (6)$$

依据式(1),甲烷在原液水 0 平衡体系内的总物质的量为:

$$M_{0\text{CH}_4}=M_{0\text{upgasCH}_4}+M_{0\text{downwaterCH}_4} \quad (7)$$

所以,

$$M_{0\text{CH}_4}=C_{0\text{upgasCH}_4} \times P_{\text{upgas}} \times V_{\text{upgas}}/RT+X_{0\text{CH}_4} \times V_{\text{downwater}} \quad (8)$$

$$M_{0\text{CH}_4}=C_{0\text{upgasCH}_4} \times P_{\text{upgas}} \times V_{\text{upgas}}/RT+ \\ C_{0\text{upgasCH}_4} \times P_{\text{upgas}}/H \times V_{\text{downwater}} \quad (9)$$

实验原液水 0 代表未加入任何标气时预先处理出来的低含量溶解甲烷水,实验时通过微量进样器分别向装有相同原液水 0 的不同配液装置中加入不同体积的同一种标准气体,所有加标后的平衡体系

1、2、3……*i* 均应满足:

$$M_{1CH_4} = C_{1upgasCH_4} \times P_{upgas} \times V_{upgas} / RT + C_{1upgasCH_4} \times P_{upgas} \times V_{downwater} / H \quad (10)$$

$$M_{2CH_4} = C_{2upgasCH_4} \times P_{upgas} \times V_{upgas} / RT + C_{2upgasCH_4} \times P_{upgas} \times V_{downwater} / H \quad (11)$$

$$M_{iCH_4} = C_{iupgasCH_4} \times P_{upgas} \times V_{upgas} / RT + C_{iupgasCH_4} \times P_{upgas} \times V_{downwater} / H \quad (12)$$

相对于原液水 0, 加入的标准气体的物质的量

$M_{addi} = M_{iCH_4} - M_{0CH_4}$, 即:

$$M_{add1} = M_{1CH_4} - M_{0CH_4}$$

$$M_{add2} = M_{2CH_4} - M_{0CH_4}$$

$$M_{addi} = M_{iCH_4} - M_{0CH_4}$$

所以,

$$M_{add1} = (C_{1upgasCH_4} - C_{0upgasCH_4}) \times P_{upgas} \times V_{upgas} / RT + (C_{1upgasCH_4} - C_{0upgasCH_4}) \times P_{upgas} \times V_{downwater} / H \quad (13)$$

式(13)中, M_{add1} 、 $C_{1upgasCH_4}$ 、 $C_{0upgasCH_4}$ 、 P_{upgas} 、 V_{upgas} 、 T 、 $V_{downwater}$ 等全部可以通过实验数据获得, 所以:

$$H = (C_{1upgasCH_4} - C_{0upgasCH_4}) \times P_{upgas} / [M_{add1} - (C_{1upgasCH_4} - C_{0upgasCH_4}) \times P_{upgas} \times V_{upgas} / RT] / V_{downwater} \quad (14)$$

计算出 H 值后, 即可计算 0-i 所有平衡体系中溶解甲烷的浓度。为了方便计算, 实验时所有平衡体系中顶部空气与水的体积均设置为 2.5 L。

式(14)为依据加标/顶空平衡实验法, 求解甲烷在实验水中亨利常数的基本关系式。该方法适合顶空甲烷浓度在 10^{-6} 级及以下的稀薄水。若待测溶液中甲烷浓度低于仪器检测限, 可以通过调节 M_{addv} 的量使甲烷浓度达到仪器检测范围, 同时以平衡体系 1 的数据替代平衡体系 0 的数据、以平衡体系 2 的数据替代平衡体系 1 的数据, 利用该方法进行计算。

2 实验部分

2.1 仪器装置

CH₄ 分析仪: 美国, Picarro-G2301 型。仪器的主要工作条件: Warm Box Temp 45℃, Cavity Tem-

perature 45℃, Cavity Pressure 148 Torr, 甲烷测量的最大漂移峰值 3×10^{-9} , 测量误差小于 0.5×10^{-9} , 测量前及测量过程中每间隔 5 个样品用标气校正一次, 室温 25℃。

气液平衡配液装置: 自主研制, FZKJPYP-L4 型。装置主要由仓体和盖体组成(图 1)。内部容积为 5 L, 盖体和仓体下部配置了多个锥形密封式的控制阀。底部水阀主要用于进出水(图 1 右图)。侧面的进气口针头阀, 内置了可用于微量进样器进出的密封垫, 当微量进样器进出时, 该密封垫能自动密封。盖体顶部的排气阀是一单向阀(图 1 左图), 当压力超过 101 325 Pa 时单向阀会自动打开卸压, 该阀可以保证装置内压力始终为 1 个大气压。盖体顶部的气体连通阀, 用于控制仓体内部的气体进出, 外端连接真空泵或气袋。仓体内部设置了充气可膨胀的气球, 盖体顶部的双向阀用于控制气球与外界气体的连通。打开顶空外接真空气袋, 同时向气球注入气体, 气球膨胀, 则仓内顶空气体被转移到了气袋。

恒温水槽: 自主研制, FZKJSC-P4 型, 可同时放置 4 个气液平衡配液装置, 水温控制精度 0.1℃。

微量进样器: 美国, HAMILTON-825RN, 最大量程 250 μL。

真空泵: 日本藤原 2PCV-2MSV, 极限真空: 2 Pa, 功率: 188 w, 50 L/min。

2.2 材料试剂

实验原液水: 是经过过滤、抽提、吹扫等多项处理的原液水(贾永永等, 2020)

甲烷标准气: 有证标准物质, 甲烷含量 10%, 平衡气为氩气。

2.3 加标量 M_{addv} 的确定

按照 25℃ 甲烷在水中的亨利常数理论值 64 483 230 Pa·L/mol, 计算两次平衡时顶空甲烷

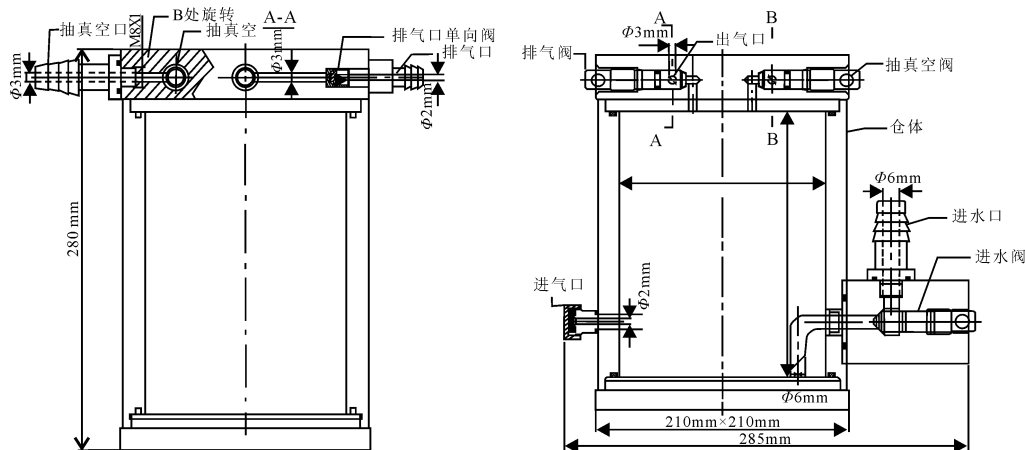


图 1 气液平衡配液装置结构示意图

Fig. 1 Configuration drawing of the device for gas-liquid equilibrium

含量的梯度变化量,并使该量值在 Picarro-G2301 CH₄ 分析仪的线性范围(0~20) × 10⁻⁶ 以内,以确保顶空混合气体中甲烷含量检测的准确性。预估使用的实验原液水中甲烷浓度为 0.3 nmol/L,顶空及水体积均为 2.5 L,确定预设的 M_{addV} 为 10%的甲烷标气 50 μL、100 μL、150 μL 和 200 μL。实验时,采用同一只容量为 250 uL 的微量进样器,同一瓶 10% 的甲烷标气,规避因标气和进样器可能造成的实验误差。

2.4 亨利常数实验步骤

取 5 个气液平衡配液装置①②…⑤,用 99.999%的高纯氩气清洗 6 次,并用真空泵将配液装置内部抽成真空负压,至真空压力表显示为 2 Pa。通过仓体底部的水阀吸入预先处理好的实验水 2.5 L。从顶部盖体的气体联通阀向①②…⑤配液装置仓内分别注入高纯氩气,至仓内压力表显示为 101 325 Pa。用微量进样器抽取 50 μL、100 μL、150 μL 和 200 μL 体积浓度为 10%的甲烷标气,从装置底部针头阀分别注入②…⑤号装置的实验水中,①号装置除顶部高纯氩气以外,不加入任何气体。将 5 个气液平衡配液装置振荡 30 min,然后置于 25℃的恒温水槽中静置,使之达到气液平衡。最后将顶空外接真空气袋,同时向气球内注入空气,将仓内顶空气体转移至气袋。最后连接气袋至 Picarro-G2301 的进样口,测量混合气中的甲烷含量。

本实验方案中,气液平衡配液装置具有以下特点:①非常好的密封性,②可以方便地气洗仓体内部,③可以即时监测仓内的顶空压力,④可以方便地加入定量的标气,⑤可以在不改变顶空气体压力和整体体积的前提下实现顶空气体的转移,而不破坏封闭体系中气液的平衡。Picarro-G2301 型 CH₄ 分析仪针对同一气袋混合气体样品,可以连续测量数十至数千次,测量时选取其中最稳定数据部分的平均值作为该样品的测量值,相对于气相色谱法,具有更高的准确度和更低的检测限,适用于甲烷含量低于 1 × 10⁻⁶ 的混合气体样品。

3 结果与讨论

3.1 体系气液平衡时间实验

平衡时间的不同,会影响平衡体系中顶空气液平衡的效果(王凯雄和姚铭,2004;范泓澈等,2011),同时会影响气体在气相混合气体中的浓度(杨先武等,2018;黄冰等,2019)。时间太短,目标气不能有效挥发至气相中,达不到稳定平衡,时间太长则会延长实验分析时间与误差(岳丽和李焕峰,2017;杨先武等,2018;兰红军等,2019)。取 6 个已作真空处理的气液平衡配液装置①②…⑥,均导入 2.5 L 的

实验水,并充入 99.999%的高纯氩气,至内部压力为 101 325 Pa,振荡 30 min,然后同时放入 25℃的恒温水槽中静置,每间隔 1 h,从一个配液装置中提取顶空气体样品作甲烷含量测试(表 1)。结果显示,1~2 h 范围内顶空甲烷含量变化幅度较大(图 2),说明该时间内,封闭体系内甲烷气体尚未达到气液平衡,而 2 h 以后,封闭体系中顶空甲烷浓度基本保持不变,说明 2 h 后体系已达到平衡,所以,25℃一个大气压下,封闭体系内甲烷气体达到气液平衡至少需要 2 h。

3.2 甲烷亨利常数的测定

按照实验部分所述实验方案进行实验,每个配液装置平衡体系各收集两袋 300 mL 的顶空混合气体进行检测,将测得的顶空甲烷含量按照基本原理部分所述方法计算,得出相应的甲烷亨利常数以及甲烷在水中的浓度数据(表 2)。其中,顶空甲烷浓度为 Picarro 测定的 300 mL 气袋中连续稳定的 10~50 个数据的平均值,Std dev 为这 10~50 个数据的标准偏差。表 2 中 151 号配液装置仓体内盛装的是实验原液水,对应的 C_{upgasCH_4} 值即为公式(14)中的 $C_{0\text{upgasCH}_4}$,表 2 中的 M_{addV} 列的各组数据均为相对于 151 号原液水样品加入的甲烷标气的体积,将各组 M_{addV} 及对应的顶空甲烷浓度 C_{CH_4} 分别代入式(14),计算出四组甲烷在水中的摩尔浓度亨利常数 H_1 ~ H_4 ,分别为 65 109 977、64 697 850、63 520 358

表 1 25℃时,体系气液平衡时间的实验数据表
Table 1 Experimental data table of gas-liquid equilibrium time of the system at 25℃

样品号	测定的时间 间隔/h	顶空甲烷浓度 /10 ⁻⁶	Std dev
01	1	2.860 6	0.005 3
02	2	3.681 1	0.004 6
03	3	3.680 8	0.002 3
04	4	3.681 2	0.001 1
05	5	3.681 0	0.002 4
06	6	3.680 9	0.001 1

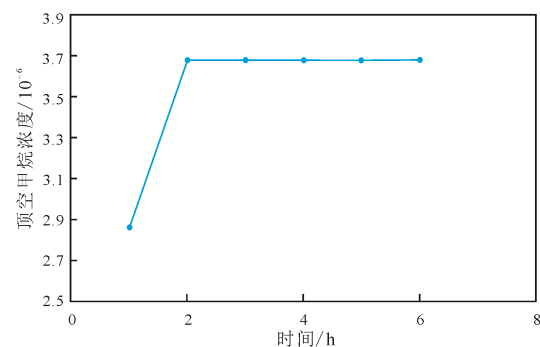


图 2 平衡时间对顶空甲烷浓度的影响
Fig. 2 Effect of equilibrium time on the concentration of methane in the headspace

和 63 578 985 Pa·L/mol, 取其算数平均值为 64 226 792 Pa·L/mol。该常数与 1 大气压下 25℃时甲烷在水中的理论值 64 483 230 Pa·L/mol 的校正系数为 0.3980%。

按照 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$ 计算四组数据的标准偏差为

692 931.165 8, 相对偏差为 1.08%, 算数平均差为 677 121.037 3, 相对平均差为 1.05%。由图 3 可以看出, 甲烷在实验原液水中的亨利常数值比甲烷在理想水溶液中的理论亨利常数略低。亨利常数的大小与溶质的组分密切相关(付晓泰等, 1996; 王凯雄和姚铭, 2004), 本实验所使用的实验原液水, 是制作痕量溶解甲烷水溶液标准物质时, 经过碳纤维分子筛过滤、真空抽提以及吹扫置换等过程处理后制得的原液水(贾永永等, 2020), 该原液水中溶解甲烷含量极低。推断原液水中离子及气体组成不同是造成甲烷亨利常数略低于理想水溶液中亨利常数的主要原因。

3.3 水中甲烷浓度的计算方法

水中甲烷气体浓度的测量主要依据 GB/T13610—2003 或 HY/T 262—2018 所述的方法, 若追求更高的精确度和准确度, 避免直接使用亨利常数理论

值带来的测量误差, 可以应用加标/顶空平衡法先行测定目标水中甲烷的实际亨利常数, 进而再将亨利常数代入国标或行标所示的公式中进行计算。按照该方法计算了各样品水中甲烷的浓度(表 2), 水中甲烷的浓度与顶空中甲烷含量变化明显呈线性相关(图 3)。

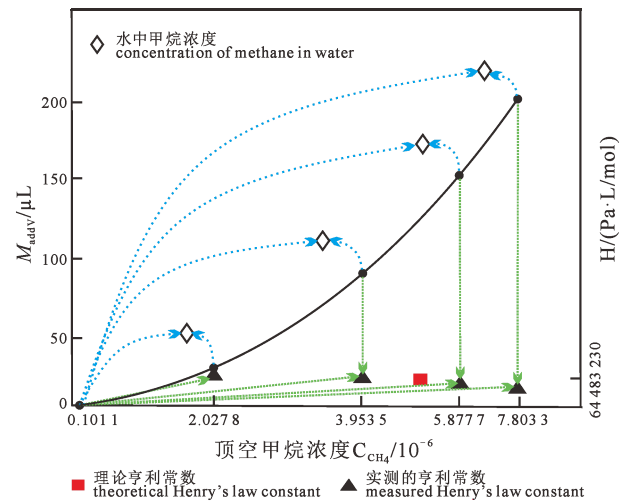


图 3 加标量与顶空甲烷浓度及甲烷亨利系数关系图
Fig. 3 Effect of M_{addv} on the concentration of methane in the headspace and Henry's law constant

表 2 加标/顶空平衡法测定实验水溶解甲烷亨利常数实验数据表

Table 2 Experimental data for determination of Henry's law constant of dissolved methane in experimental water by A.R.M/headspace equilibrium method

配液装置序号	顶空气袋号	$M_{addv}/\mu\text{L}$	顶空甲烷浓度 $C_{\text{CH}_4}/10^{-6}$	Std dev	亨利常数/(Pa·L/mol)	水中甲烷浓度 $C_{\text{downwaterCH}_4}/(\text{nmol/L})$
151	151-1/2	0	0.100 1	0.002 4		0.159 4
	151-2/2		0.102 1	0.005 3		
152	152-1/2	50	2.027 4	0.006 3	65 109 977	3.199 0
	152-2/2		2.028 1	0.008 4		
153	153-1/2	100	3.950 3	0.001 1	64 697 850	6.237 0
	153-2/2		3.956 7	0.009 4		
154	154-1/2	150	5.871 9	0.002 4	63 520 358	9.269 6
	154-2/2		5.879 6	0.002 2		
155	155-1/2	200	7.798 5	0.003 9	63 578 985	12.306 7
	155-2/2		7.803 3	0.003 7		

25℃时甲烷在实验原液水中的亨利常数平均值 64 226 792 Pa·L/mol

表 3 实验水溶解甲烷亨利常数验证实验数据表

Table 3 Experimental data for verification of Henry's constant of dissolved methane in experimental water

平衡体系顶空气样品编号	顶空甲烷浓度/ 10^{-6}	实验水中甲烷浓度/(nmol/L)	$M_{\text{upgasV}}/\text{L}$	$M_{\text{downwaterCH}_4\text{V}}/\text{L}$	$M_{\text{HICH}_4\text{V}}/\text{L}$	$M_{\text{CH}_4\text{addV}}/\text{L}$	$M_{\text{addV}}/\mu\text{L}$
151-1/2	0.100 1	0.159 4	$2.527 5 \times 10^{-7}$	$9.754 8 \times 10^{-9}$	$2.625 0 \times 10^{-7}$	0	0
151-2/2	0.102 1						
152-1/2	2.207 4	3.199 0	$5.069 3 \times 10^{-6}$	$1.956 5 \times 10^{-7}$	$5.265 0 \times 10^{-6}$	$5.002 5 \times 10^{-6}$	50
152-2/2	2.208 1						
153-1/2	3.950 3	6.237 0	$9.883 7 \times 10^{-6}$	$3.814 6 \times 10^{-7}$	$1.026 5 \times 10^{-5}$	$1.000 3 \times 10^{-5}$	100
153-2/2	3.956 7						
154-1/2	5.871 9	9.269 6	$1.468 9 \times 10^{-5}$	$5.669 3 \times 10^{-7}$	$1.525 6 \times 10^{-5}$	$1.499 4 \times 10^{-5}$	150
154-2/2	5.879 6						
155-1/2	7.798 5	12.306 7	$1.950 2 \times 10^{-5}$	$7.526 9 \times 10^{-7}$	$2.025 4 \times 10^{-5}$	$1.999 2 \times 10^{-5}$	200
155-2/2	7.803 3						

3.4 实测亨利常数的验证— M_{CH_4addV} 与 M_{addV} 比较法

假设依据①②…⑤各组平衡体系顶空中甲烷浓度, 计算出来的甲烷在实验原液水中的亨利常数 $64\ 226\ 792\ Pa\cdot L/mol$ 是正确的, 我们按 GB/T13610—2003 及 HY/T 262—2018 所述的方法反向求解每一组平衡体系中甲烷的物质的量总体积 M_{AllCH_4V} , 并计算每一组 M_{AllCH_4V} 相对于实验原液水平衡体系而言增加的甲烷的物质的量体积 M_{CH_4addV} 。其中,

$$M_{upgasV} = C_{CH_4} \times 2.5/1000000$$

$$M_{downwaterCH_4V} = C_{downwaterCH_4} \times 2.5/1000000000 \times 8.314 \times 298.15/101325 \times 1000$$

$$M_{AllCH_4V} = M_{upgasV} + M_{downwaterCH_4V}$$

$$M_{CH_4addV} = M_{AllCH_4V1} - M_{AllCH_4V0}$$

比较 M_{CH_4addV} 与实际加入量 M_{addV} 之间的差异大小(表 3), 计算甲烷回收率, 由此确定实测的亨利常数的可信度。反向计算出来的四组平衡体系相对于实验原液水平衡体系增加的甲烷的物质的量体积 M_{CH_4addV} 分别为 $5.0025\ \mu L$ 、 $10.003\ \mu L$ 、 $14.994\ \mu L$ 和 $19.992\ \mu L$, 与实验实际加入的 M_{addV} 甲烷 $50\ \mu L \times 10\%$ 、 $100\ \mu L \times 10\%$ 、 $150\ \mu L \times 10\%$ 、 $200\ \mu L \times 10\%$ 几乎完全吻合, 甲烷回收率在 $992\% \sim 1003\%$ 之间, 相对标准偏差为 1.079% 。 M_{CH_4addV} 与 M_{addV} 比较法证实了实验结果的准确性。加标/顶空平衡法是测定甲烷在原液水中亨利常数的科学方法, 适用于甲烷浓度超低溶液亨利常数的测定。该方法可以推广用于多种微溶气体在不同溶液中亨利常数的测定。

3.5 结论

本文设计了测定原液水中甲烷亨利常数的加标/顶空平衡法, 推导出应用加标/顶空平衡法求解甲烷亨利常数的关系式为:

$$H = (C_{1upgasCH_4} - C_{0upgasCH_4}) \times P_{upgas} / [M_{add} - (C_{1upgasCH_4} - C_{0upgasCH_4}) \times P_{upgas} \times V_{upgas} / RT] / V_{downwater}$$

并利用该方法实测出甲烷在实验原液水中的摩尔浓度亨利常数为 $64\ 226\ 792\ Pa\cdot L/mol$ 。另外, 实验证明, 常压 $25\ ^\circ C$ 时甲烷在 $5\ L$ 气液平衡装置内达到气液平衡至少需要 $2\ h$ 。加标/顶空平衡法可推广用于测定其他微溶挥发气体在不同溶液中的亨利常数, 可以作为国家标准或行业标准的补充。

Acknowledgements:

This study was supported by the Open Fund of Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Natural Resources (No. KLMMR-2015-B-05), and National Key Research & Development Program of China (No. 2016YFC0303902-04).

参考文献:

- 陈芳, 陆红锋, 刘坚, 庄畅, 吴聪, 曹珺, 周洋, 刘广虎. 2016. 南海东北部陆坡天然气水合物多期次分解的沉积地球化学响应[J]. 地球科学, 41(10): 1619-1629.
- 范泓澈, 黄志龙, 袁剑, 高岗, 童传新, 冯冲. 2011. 高温高压条件下甲烷和二氧化碳溶解度实验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 35(2): 6-11, 19.
- 付晓泰, 王振平, 卢双舫. 1996. 气体在水中的溶解机理及溶解度方程[J]. 中国科学(B辑 化学), 26(02): 124-130.
- 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 2014. GB/T13610-2014 天然气的组成分析气相色谱法[S]. 北京: 标准出版社.
- 黄冰, 李熠, 韩占涛, 桂建业. 2019. 顶空-气相色谱法测定经纳米材料降解处理的水样中的多种氯代烃[J]. 理化检验-化学分册, 55(6): 661-667.
- 贾永永, 刘广虎, 谭覃, 王星月. 2020. 定值痕量溶解 CH_4 标准实验溶液的配制试验研究[J]. 科技创新导报, 17(05): 113-116.
- 兰红军, 吴雪梅, 冯耀基, 黎少映. 2019. 顶空-气相色谱-串联质谱法同时测定饮用水中 8 种挥发性氯代烃类有机物[J]. 中国食品卫生杂志, 31(2): 121-125.
- 梁华催, 梁前勇, 胡钰, 罗敏, 曹运诚, 张文进, 陈多福. 2017. 南海东沙海域浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征及对冷泉流体活动的指示[J]. 地球化学, 46(04): 333-344.
- 梁前勇, 赵静, 夏真, 杨胜雄, 康建华, 林进清, 雷知声, 邓义楠, 滕德强. 2017. 南海北部陆坡天然气水合物区海水甲烷浓度分布特征及其影响因素探讨[J]. 地学前缘, 24(04): 89-101.
- 孟贵祥, 吕庆田, 严加永, 邓震, 祁光, 薛融晖. 2019. “穿透性”探测技术在覆盖区地质矿产调查中的应用研究[J]. 地球学报, 40(5): 637-650.
- 王凯雄, 姚铭. 2004. 亨利定律及其在环境科学与工程中的应用[J]. 浙江树人大学学报, 4(06): 90-94, 98.
- 王永华, 陶澍, 李新云, 张军华, 时杰, 时廷秀, 刘瑞华. 1997. 两次相平衡/气相色谱法测定水中挥发性氯代烃[J]. 环境化学, (01): 68-72.
- 杨涛, 蒋少涌, 葛璐, 杨競红, 吴能友, 张光学, 刘坚. 2009. 南海北部神狐海域浅表层沉积物中孔隙水的地球化学特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 中国科学, 54(20): 3231-3240.
- 杨先武, 陈先进, 李杰, 侯昭胤. 2018. 顶空气相色谱法测定氢氟酸废水中挥发性有机物[J]. 分析实验室, 37(08): 968-972.
- 岳丽, 李焕峰. 2017. 顶空-气相色谱法同时测定水中 30 种氯代烃[J]. 中国环境管理干部学院学报, 27(6): 69-73.
- 郑昭贤, 苏小四, 王翊, 康博. 2014. 浅层地下水中氯代烷烃生物降解的地下水化学响应规律研究[J]. 地球学报, 35(02): 230-238.

自然资源部. 2018. HY/T 262-2018, 海水中溶解甲烷的测定: 顶空平衡-气相色谱法[S]. 北京: 自然资源部.

References:

- CHEN Fang, LU Hong-feng, LIU Jian, ZHUANG Chang, WU Cong, CAO Jun, ZHOU Yang, LIU Guang-hu. 2016. Sedimentary geochemical response to gas hydrate episodic release on the northeastern slope of the South China Sea[J]. *Earth Science*, 41(10): 1619-1629(in Chinese with English abstract).
- FAN Hong-che, HUANG Zhi-long, YUAN Jian, GAO Gang, TONG Chuan-xin, FENG Chong. 2011. Experiment on solubility of CH₄ and CO₂ at high temperature and high pressure[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 35(2): 6-11, 19(in Chinese with English abstract).
- FU Xiao-tai, WANG Zhen-ping, LU Shuang-ting. 1996. Dissolving mechanism and equation of solubility of gas in water[J]. *China Science (Volume B-Chemistry)*, 26(02): 124-130(in Chinese with English abstract).
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration. 2014. Analysis of natural gas composition-gas chromatography. GB/T13610-2014[S]. Beijing: Standard Press(in Chinese).
- GOSSETT J M. 1987. Measurement of Henry's Law Constants for C1 and C2 Chlorinated Hydrocabons[J]. *Environ. Sci. Technology*, 21: 202
- HUANG Bing, LI Yi, HAN Zhan-tao, GUI Jian-ye. 2019. Headspace-GC determination of halogenated hydrocarbons in water after degradation treatment by nanomaterial[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 55(6): 661-667(in Chinese with English abstract).
- JIA Yong-yong, LIU Guang-hu, TAN Tan, WANG Xing-yue. 2020. Study on the preparation of standard solution of trace dissolved methane[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 17(05): 113-116(in Chinese with English abstract).
- LAN Hong-jun, WU Xue-mei, FENG Yao-ji, LI Shao-ying. 2019. Simultaneous determination of eight volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 31(2): 121-125(in Chinese with English abstract).
- LIANG Hua-cui, LIANG Qian-yong, HU Yu, LUO Min, CAO Yun-cheng, ZHANG Wen-jin, CHEN Duo-fu. 2017. Pore water geochemistry in Dongsha Area of the South China Sea[J]. *Geochimica*, 46(4): 333-344(in Chinese with English abstract).
- LIANG Qian-yong, ZHAO Jing, XIA Zhen, YANG Sheng-xiong, KANG Jian-hua, LIN Jin-qing, LEI Zhi-sheng, DENG Yi-nan, TENG De-qiang. 2017. Distribution characteristics and influential factors of dissolved methane in sea water above gas hydrate area on the northern slope of the South China Sea[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(4): 89-101(in Chinese with English abstract).
- MENG Gui-xiang, LÜ Qing-tian, YAN Jia-yong, DENG Zhen, QI Guang, XUE Rong-hui. 2019. The Research and Application of Explorational Technology of "Penetrating" to Geology and Mineral Investigation in Overburden Area[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 40(5): 637-650(in Chinese with English abstract).
- Ministry of Natural Resources. 2018. HY/T 262-2018, Determination of dissolved methane in seawater-Headspace equilibrium gas chromatography method[S]. Beijing: Ministry of Natural Resources(in Chinese).
- ROBBINS G A, WANG S, STUART J D. 1993. Using the Static Headspace Method to Determine Henry's Law Constants[J]. *Anal. Chem.*, 65: 3113
- WANG Kai-xiong, YAO Ming. 2004. A Critical Review of Henry's Law and Its Application in Environmental Science and Engineering[J]. *Journal of Zhejiang Shuren University*, 4(06): 90-94, 98(in Chinese with English abstract).
- YANG Tao, JIANG Shao-yong, GE Lu, YANG Jing-hong, WU Neng-you, ZHANG Guang-xue, LIU Jian. 2009. Geochemistry of pore waters from hq-1pc of the shenhu basin, northern south China Sea, and its implications for gas hydrate exploration[J]. *Science China: Earth Sciences*, 54(20): 3231-3240(in Chinese with English abstract).
- YANG Xian-wu, CHEN Xian-jin, LI Jie, HOU Zhao-yin. 2018. Determination of volatile organic compounds in hydrofluoric acid wastewater by headspace gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 37(8): 968-973(in Chinese with English abstract).
- YUE Li, LI Huan-feng. 2017. Determination of 30 Kinds of Halogenated Hydrocarbon in Water by Headspace Gas Chromatography[J]. *Journal of Environmental Management College of China*, 27(6): 69-73(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Zhao-xian, SU Xiao-si, WANG Ding, KANG Bo. 2014. Groundwater chemistry response regularity of natural biodegradation of chloralkane solvents in shallow groundwater[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 35(02): 230-238.