

青藏高原雪冰样品中低含量水溶金属离子 分析方法对比研究

高少鹏¹ 邬光剑¹ 徐柏青^{1,2} 于正良¹ 刘晓明³ 石燕云¹

(1 中国科学院青藏高原环境变化与地表过程重点实验室, 北京 100101;

2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 中国科学院大陆碰撞与高原隆升重点实验室, 北京 100101)

摘要 从采自青藏高原阿汝和古里雅冰川的两支冰芯中选取 31 个样品, 分别用三种仪器对比分析 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 四种水溶金属离子, 寻求最佳分析方案。分析结果对比发现, 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法在 K^+ 测量中存在困难, 而离子色谱(IC)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法均能够满足要求, 且分析结果具有高度的一致性, 四种离子的相关系数(R^2)均在 0.97 以上, 且并未出现 ICP-MS 法比 IC 法测量值明显偏高的现象。因此, 除 IC 法外, ICP-MS 法也是检测青藏高原雪冰样品中水溶金属离子的有效手段, 其测定速度更快, 且可以同时进行微、痕量元素检测, 适用于大批量冰芯样品的快速分析。

关键词 雪冰; 水溶金属离子; 分析方法

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)02-0028-06

Comparison of Several Methods for Determination of Low-content Water Soluble Metal Ions in Snow and Ice in Tibetan Plateau

GAO Shaopeng¹, WU Guangjian¹, XU Baiqing^{1,2}, YU Zhengliang¹, LIU Xiaoming³, SHI Yanyun¹

(1. Key Laboratory of Tibetan Environment Changes and Land Surface Processes, CAS, Beijing, 100101, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Key Laboratory of Continental Collision and Plateau Uplift, CAS, Beijing, 100101, China)

Abstract In this study, 31 samples were selected from two ice cores collected from Aru and Guriya glaciers in the TP, and four water-soluble metal ions, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} , were analyzed and compared with these three instruments to seek for the best analysis scheme. The results show that IC and ICP-MS can both meet the requirements except ICP-OES, especially in K^+ analysis. The results were highly consistent, with the correlation coefficients(R^2) all above 0.97 and there is no evidence that the measured values from ICP-MS are higher than that from IC. Therefore, in addition to IC, ICP-MS is also an effective method to

收稿日期: 2019-08-20 修回日期: 2019-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41725001, 41977397), 中国科学院前沿科学重点研究计划项目(QYZDJ-SSW-DQC037)

作者简介: 高少鹏, 男, 博士, 高级工程师, 主要从事环境分析化学研究。E-mail: gaoshaopeng@itpcas.ac.cn

本文引用格式: 高少鹏, 邬光剑, 徐柏青, 等. 青藏高原雪冰样品中低含量水溶金属离子分析方法对比研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 28-33.

GAO Shaopeng, WU Guangjian, XU Baiqing, et al. Comparison of Several Methods for Determination of Low-content Water Soluble Metal Ions in Snow and Ice in Tibetan Plateau[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 28-33.

determine water-soluble metal ions in snow and ice samples from the TP. Meanwhile, the analysis speed of ICP-MS is much faster than IC, and micro and trace elements can also be determined at the same time, which means ICP-MS is very suitable for the rapid analysis of large quantities of ice core samples.

Keywords snow and ice; water soluble metal ions; analysis method

引言

冰川是良好的气候环境变化记录载体,由多年降雪积聚而成,随降雪过程沉积到冰川内部的多种物理与化学成分被良好地保存在冰川中。冰芯是从冰川上部向下钻取的圆柱状冰体样品,通过对冰芯各层中不同气候环境指标的研究,可以重建过去不同时间尺度的气候环境事件变化^[1]。水溶性离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子以及 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子)是雪冰环境记录的主要指标之一,其中 Na^+ 主要来自于海洋和盐湖,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则主要来自于陆地壳。KREUTZ 等在南极 Siple Dome 冰芯研究中发现 Na^+ 浓度与阿蒙森海低压具有相关性^[2],MEEKER 等通过对北极格陵兰 GISP2 冰芯中 Na^+ 和 K^+ 浓度与海平面气压做相关关系,定量重建了过去 1 400 年前冰岛低压与西伯利亚高压的变化历史^[3],开创了利用冰芯记录恢复古大气环流历史的先河^[4]。青藏高原地区雪冰中水溶性离子的来源与极地不同。亚洲中部地区的微粒输入是造成春季青藏高原南部粒雪中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子浓度高的原因^[5-7],青藏高原北部的离子则主要来源于柴达木盆地或塔克拉玛干沙漠中富含矿物的微粒^[8-10]。在希夏邦马达索普冰芯研究发现,达索普冰芯中的地壳源离子组分(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})的显著季节变化还可以为粒雪芯定年和季风、非季风层位划分提供依据^[6]。因此,青藏高原地区冰芯中水溶性离子的研究在探究区域气候变化,重建千年尺度的大气环流、西风和季风活动等方面发挥着重要作用。

目前常用的水溶性多离子同时测定方法主要有离子色谱法(IC)^[11-12]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[13-15],而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)应用较少^[16]。1975 年,抑制柱(抑制器)的发明使 IC 法作为一门色谱分离技术逐渐从液相色谱法中独立出来,在水中常见阴阳离子分析中呈现出很大优势,尤其是在阴离子的分析方面,几乎无可替代。ICP-OES 法和 ICP-MS 法是元素分析的常用组合,其中 ICP-OES 法基体耐受能力强、线性范围宽,适用于常量、微量元素分析,而 ICP-MS 法抗干扰能力强、灵敏度高,适用于微量、痕量元素分

析,二者组合起来即可以满足水溶液中绝大部分金属元素(包括部分非金属元素)的分析要求。青藏高原的雪冰样品分析具有样品浓度低、难获取、数量大(一支冰芯可能分成数千样品)等特点。IC 只能分析有限的几种水溶离子,且分析速度相对较慢;ICP-OES 法分析速度快,但检出限相对较高;ICP-MS 法检出限低,可以一次完成多元素同时分析,但其检测器通常为电子倍增器,检测元素计数过高对其有损伤,而且 ICP-OES 法和 ICP-MS 法检测原理与 IC 法有较大差别,检测结果是否具有一致性也值得探讨。针对以上问题,本研究从采自青藏高原的两支冰芯中选取 31 个样品,用三种仪器进行对比分析,寻求最佳分析方案。

1 实验部分

1.1 样品采集

从阿汝冰川(采样时间 2017-09-18, $33^{\circ}59'33''N$, $82^{\circ}15'38''E$, 海拔 6 149 m)和古里雅冰川(采样时间 2017-10-14, $38^{\circ}14'N$, $81^{\circ}28'E$, 海拔 6 080 m)采集两支浅冰芯样品,冷冻运输至位于兰州的冰冻圈科学国家重点实验室,在千级净化室中进行分样并融化,分样间隔 18~40 cm 不等,随后用 LCR 亲水性 PTFE 滤膜(直径 47 mm, 孔径 0.45 μm , 密理博公司)过滤,滤液分装在 LDPE 塑料样品瓶(Nalgene 公司)中,冷冻保存,直至上机测定。

1.2 仪器设备

X-Series 单四级杆型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);Prodigy 全谱直读型电感耦合等离子体光谱仪(美国利曼公司);ICS2000 型离子色谱仪(美国戴安(Dionex)公司),配有淋洗液发生器系统。仪器工作条件见表 1。

1.3 试剂材料

硝酸,电子级,韩国德山(Duksan)公司产品;18.2 $M\Omega \cdot cm$ 超纯水,产自实验室 Milli-Q Integral 3 纯水仪;高纯氩气和高纯氮气,纯度 $>99.999\%$,购自北京氦普北分气体工业有限公司;美国 SPEX 公司多元素混合标准样品(适用于 ICP-MS 法和 ICP-OES 法);美国 Accustandard 公司单离子标准样品(适用于 IC 法)。

表 1 仪器参数和工作条件

Table 1 Instrument parameters and operating conditions

ICP-MS		ICP-OES		IC	
RF 功率/W	1 350	RF 功率/W	1 100	色谱柱	CS12
雾化室温度/℃	4	雾化气压力/kPa	234	MSA 淋洗液浓度/(mmol·L ⁻¹)	18
采样深度/mm	100	观测方式	垂直	进样量/mL	2
辅助气流速/(L·min ⁻¹)	0.95	辅助气流速/(L·min ⁻¹)	0.1		
冷却气流速/(L·min ⁻¹)	14	冷却气流速/(L·min ⁻¹)	18		
样品提升速率/(mL·min ⁻¹)	1.0	样品提升速率/(mL·min ⁻¹)	1.2		

1.4 实验方法

将冷冻保存的样品融化后,分装三个预先清洗的塑料样品瓶中,立即用 IC、ICP-OES 和 ICP-MS 法进行测定。样品测定前对仪器硬件进行维护,尽量降低仪器本底;同时,优化分析条件,提高测定灵敏度和准确性。测定完成后,将三种仪器的检出限等技术指标及分析结果进行对比,评估分析效果和效率,寻求最佳分析方案。

2 结果与讨论

2.1 仪器本底控制与分析条件选择

ICP-MS 和 ICP-OES 法不仅可以用于水样中元素分析,也常用于土壤、岩石等样品的消解液测定^[17],由于长时间接触此类高浓度样品,造成仪器进样系统残留较高的常量元素本底(见表 2 标准曲线截距),因此,水样测定前,需要全面清洁进样系统,包括更换蠕动泵管、清洗雾化室、炬管,以及 ICP-MS 的采样锥和截取锥等部件,尽量降低仪器本底。点火后,

超纯水在线清洗仪器半小时以上,直至仪器本底稳定。测样时每隔 10 个样品复测超纯水,并在线扣除超纯水空白,减少测量期间仪器本底变化对低含量样品检测结果的影响。ICP-MS 法标准曲线配制浓度范围 10~500 ng/mL,选用³⁹K、²³Na、⁴⁴Ca、²⁴Mg 同位素进行测定,ICP-OES 法标准曲线配制浓度范围 100~2 500 ng/mL,选用相对高灵敏度的 766.491 nm(K)、589.592 nm(Na)、393.366 nm(Ca)、279.553 nm(Mg)谱线进行测定,标准曲线均通过试剂空白点。

研究中所用的 IC 为雪冰样品分析专用,避免了高浓度样品对仪器的污染。采用 CS12 4 mm 色谱柱,并配备甲基磺酸(MSA)淋洗液发生系统,降低背景噪音,该仪器测定超纯水时背景接近 0(进样量 2 mL)。标准曲线配制浓度范围为 K⁺和 Mg²⁺:5~500 ng/mL,Na⁺和 Ca²⁺:25~2 500 ng/mL。标准曲线拟合时将超纯水空白点纳入计算,可以有效地降低由高浓度标准样品测量值系统误差形成的标准曲线截距,减少对低浓度样品测定结果产生的影响。

表 2 校正曲线及相关系数

Table 2 Calibration curves and correlation coefficient

测定方法	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
ICP-MS	y=4 863.60x+931 615.06	y=5 305.48x+812 163.20	y=198.12x+18214.42	y=3 509.21x+3 174.33
	R ² >0.999	R ² >0.999	R ² >0.999	R ² >0.999
ICP-OES	y=61.46x+1 658.29	y=211.29x+4 127.91	y=27 044.57x+1 122 944.61	y=2 370.62x+6 606.22
	R ² >0.999	R ² >0.999	R ² >0.999	R ² >0.999
IC	y=0.002x-0.004 6	y=0.002 7x-0.005 4	y=0.003 1x+0.016 4	y=0.004 7x-0.011 1
	R ² >0.999	R ² >0.999	R ² >0.999	R ² >0.999

2.2 检出限对比

由于 ICP-MS 法和 ICP-OES 法空白样品本底不为 0,因此通过空白样品的 11 次测定值的 3 倍标准偏差所对应的分析物浓度作为检出限,IC 则通过逐级稀释法获得检出限(S/N=3)。从表 3 可以看出,ICP-MS 法的 Mg²⁺检出限很低,其它三种元素略高,K⁺和 Na⁺检出限稍高的原因主要是仪器较高本底的波动造成的,Ca²⁺检出限高的原因主要是为避免载气⁴⁰Ar 的干扰,无法采用其同位素中丰度最高的⁴⁰Ca 进行测定,而只能选择低丰度的⁴⁴Ca 进行测定所

导致。ICP-OES 法的 K⁺、Na⁺离子检出限较高,Ca²⁺检出限很低,明显优于 ICP-MS 法。而 IC 法各离子检出限比较均衡,均等于或低于 1 ng/mL。

表 3 三种仪器检出限对比

Table 3 Comparison of the detection limits of

three different instruments /(ng·mL⁻¹)

测定方法	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
ICP-MS	4.22	2.57	3.23	0.03
ICP-OES	61.70	18.00	0.10	0.50
IC	≤1.00	≤1.00	≤1.00	≤1.00

2.3 样品分析效果与效率对比

根据IC法的分析结果,阿汝冰川和古里雅冰川雪冰样品中 K^+ 浓度在 $5.83 \sim 65.92 \text{ ng/mL}$, Na^+ 浓度在 $25.25 \sim 1\,366.61 \text{ ng/mL}$, Ca^{2+} 浓度在 $59.04 \sim 6\,994.09 \text{ ng/mL}$, Mg^{2+} 浓度在 $8.30 \sim 617.15 \text{ ng/mL}$ 。从图1可以看出,除 K^+ 以外,其余离子在三种仪器上的测定值均有良好的吻合度,ICP-MS法和IC法测得的 K^+ 结果吻合度也较好,说明ICP-OES法在测量如此低浓度雪冰样品

中的 K^+ 时存在较大误差,对比表2的检出限数值也很容易发现,误差的原因主要是样品中 K^+ 浓度太低,已经接近甚至低于ICP-OES法的 K^+ 检出限。由此可见,虽然ICP-OES法是应用最广的常量元素测量仪器,但其相对较高的检出限并不能完全满足青藏高原雪冰样品中低含量水溶性离子的检测要求,而IC法和ICP-MS法均能够满足要求,且样品浓度低,不会对ICP-MS法的检测器产生明显影响。

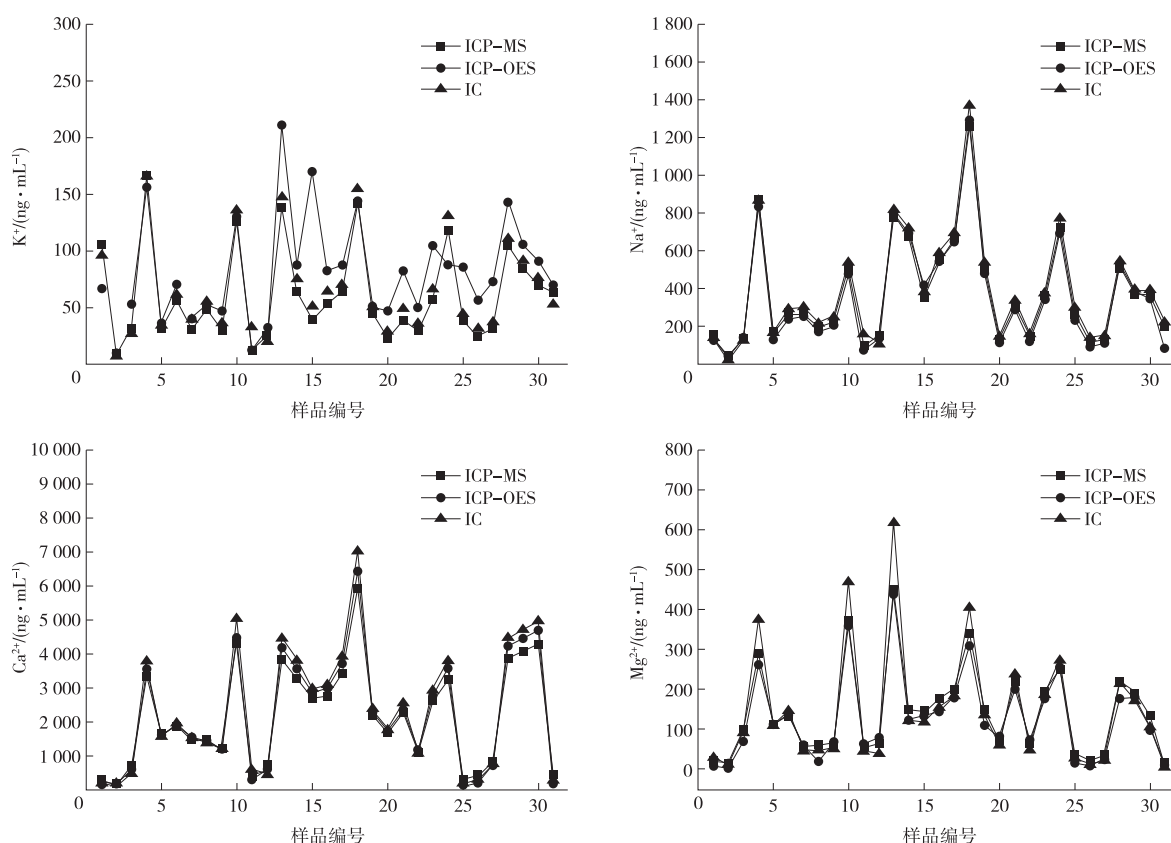


图1 三种仪器分析结果对比

Figure 1 Comparison of the results of three different instruments.

ICP-MS法和ICP-OES法的电感耦合等离子体(ICP)部分是相同的,ICP分别用作二者的电离源和光源。ICP炬管产生的Ar等离子体火焰可达 $8\,000 \text{ K}$,由雾化器喷雾带入的元素无论是离子态还是颗粒态,均会经过去溶—原子化—电离(发光)的过程,ICP-MS法直接检测元素在ICP中电离产生的单电荷离子,而ICP-OES法则检测原子激发和电离过程中发出的特征光谱,IC法则直接检测离子的仪器,对颗粒态元素无响应。因此,理论上讲,ICP-MS法和ICP-OES法对水溶金属离子(元素)的测定值相对IC法会略微偏高。然而,从图1可以看出,除 K^+ 外,ICP-MS法和ICP-OES法的测量值

吻合度很高,而IC法的测定结果却略微偏高。图2绘制了IC法和ICP-MS法测试结果的相关关系图,可以看出四种离子的相关系数(R^2)均在0.97以上,代表两种仪器测量结果的趋势高度一致。其中 K^+ 和 Na^+ 的拟合曲线斜率在1.1以内,说明其测量数值也非常接近,而二价离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的IC法测量值却略微偏高(斜率 >1.2)。分析原因,一方面雪冰样品经过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后,滤液中的四种元素绝大部分以离子形式存在,颗粒态占比极低,完全可以忽略;另一方面,IC法对二价离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的测量值略微偏高,可能来自不同仪器和方法带来的系统误差,另外也不排除轻微的基体效应的影响。

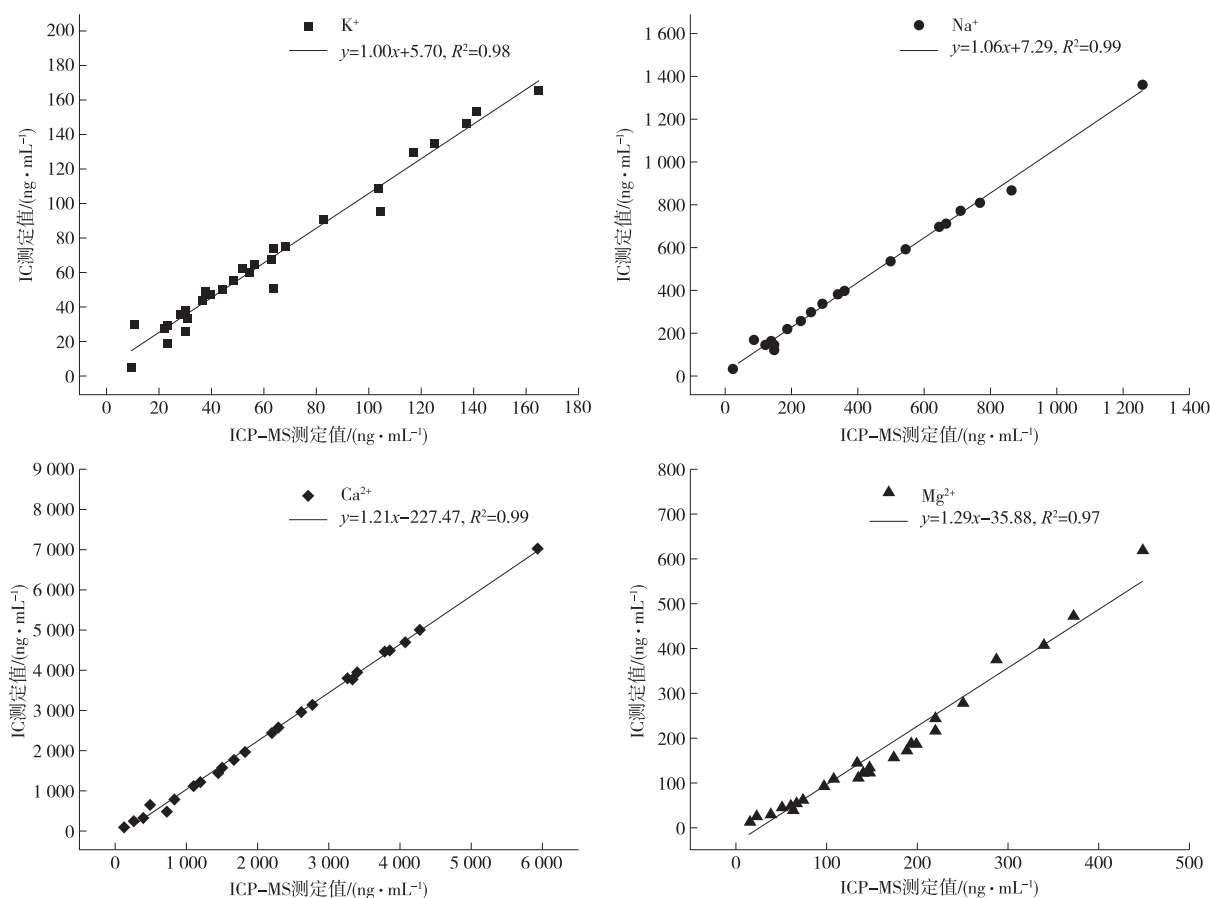


图2 IC法和ICP-MS法分析结果的相关关系

Figure 2 Correlation coefficient of the results between IC and ICP-MS.

3 结论

研究了从采自青藏高原阿汝和古里雅冰川的两支冰芯中选取 31 个样品,分别用 ICP-MS、ICP-OES 和 IC 法对比分析 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 四种水溶金属离子,对比结果发现,由于对 K⁺ 较高的检出限,ICP-OES 法不能完全满足青藏高原雪冰样品中低含量水溶金属离子的检测要求,而 IC 和 ICP-MS 法均能够满足要求,且分析结果具有高度的一致性。因此,除 IC 法外,ICP-MS 法也是检测青藏高原雪冰样品中水溶金属离子的有效手段,其测试速度更快,且可以同时进行微量元素检测,适用于大批量冰芯样品的快速分析。

参考文献

- [1] 田立德,姚檀栋. 青藏高原冰芯高分辨率气候环境记录研究进展[J]. 科学通报,2016,61(9):926-937.
TIAN Lide, YAO Tandong. High-resolution climatic and environmental records from the Tibetan Plateau ice cores [J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(9): 926-937.

- [2] KREUTZ K J, MAYEWSKI P A, PITTALWALA II, et al. Sea level pressure variability in the Amundsen Sea region inferred from a West Antarctic glaciochemical record[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2000, 105(D3): 4047-4059.
- [3] MEEKER L D, MAYEWSKI P A. A 1400-year high-resolution record of atmospheric circulation over the North Atlantic and Asia[J]. Holocene, 2002, 12(3): 257-266.
- [4] 康世昌,秦大河,任贾文,等. 青藏高原南部冰芯记录与大气环流的关系[J]. 第四纪研究,2006(2):153-164.
KANG Shichang, QIN Dahe, REN Jiawen, et al. Relationships between an ice core records from southern Tibetan Plateau and atmospheric circulation over Asia[J]. Quaternary Sciences, 2006(2): 153-164.
- [5] 康世昌,秦大河,姚檀栋,等. 喜马拉雅山中段达索普粒雪芯中夏季风和尘埃信号记录研究[J]. 科学通报,1999(20):2230-2235.
KANG Shichang, QIN Dahe, YAO Tandong, et al. Summer monsoon and dust signals recorded in the Dasuopu firn core, central Himalayas[J]. Chinese Science Bulletin, 1999(20): 2230-2235.

- [6] 王朋岭,姚檀栋,田立德,等.喜马拉雅山中段达索普最新粒雪芯高分辨率化学记录[J].科学通报,2007(21):2549-2555.
WANG Pengling, YAO Tandong, TIAN Lide, et al. Recent high-resolution glaciochemical record from a Dasuopu firn core of middle Himalayas[J]. Chinese Science Bulletin, 2007(21):2549-2555.
- [7] WAKE C P, MAYEWSKI P A, XIE Z C, et al. Regional distribution of monsoon and desert dust signals record in Asian glaciers[J]. Geophysical Research Letters, 1993, 20(14):1411-1414.
- [8] 李向应,刘时银,韩添丁,等.天山东部冰川雪坑离子浓度特征的对比研究——以奎屯河希勒根51号冰川和哈密庙尔沟平顶冰川为例[J].地球科学进展,2008, 23(12):1268-1276.
LI Xiangying, LIU Shiyin, HAN Tianding, et al. Ion concentration in snow pit on glaciers in eastern Tianshan Mountain—Take Haxilegen glacier No. 51 of Kuitun River and Hami Miaoergou flat-topped glacier as an example[J]. Advances in Earth Science, 2008, 23(12):1268-1276.
- [9] 王明明,李忠勤,魏静,等.祁连山典型冰川雪冰主要化学离子特征及其环境意义[J].环境科学研究,2016, 29(10):1459-1470.
WANG Mingming, LI Zhongqin, WEI Jing, et al. Major ion characteristics and environmental significance of snow and ice on typical glaciers in Qilian Mountains [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(10):1459-1470.
- [10] 姚檀栋,邬光剑,蒲建辰,等.古里雅冰芯中钙离子与大气粉尘变化关系[J].科学通报,2004(9):888-892.
YAO Tandong, WU Guangjian, PU Jianchen, et al. Relationship between calcium and atmospheric dust recorded in Guliya ice core[J]. Chinese Science Bulletin, 2004(9):888-892.
- [11] EICHLER A, SCHWIKOWSKI M, GAGGELER H W. Meltwater-induced relocation of chemical species in Alpine firn[J]. Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology, 2001, 53(2):192-203.
- [12] 尹雪梅,曾敏洁,王文佳,等.YS-50阳离子色谱柱抑制电导法测定河水中阳离子[J].中国无机分析化学, 2012, 2(3):18-21.
YIN Xuemei, ZENG Minjie, WANG Wenjia, et al. Determination of cations in river water with suppressed conductivity detection by YS-50 cation chromatographic column [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(3):18-21.
- [13] MIHAILOVIC A, VASIC M V, NINKOV J, et al. Multivariate analysis of the contents of metals in urban snow near traffic lanes in Novi Sad, Serbia[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2014, 79(2):265-276.
- [14] 蒲雪萍.复合熔剂熔融-ICP-AES法测定萤石中钾钠硅铁磷[J].中国无机分析化学,2019,9(3):28-32.
PU Xueping. Determination of K, Na, Si, Fe and P in fluorite by ICP-AES with compound flux fusion sample preparation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3):28-32.
- [15] REIMANN C, BJORVATN K, FRENGSTAD B, et al. Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I- data and health aspects[J]. Science of the Total Environment, 2003, 311(1-3):65-80.
- [16] WU G J, LI P L, ZHANG X L, et al. Using a geochemical method of dissolved and insoluble fractions to characterize surface snow melting and major element elution [J]. Journal of Glaciology, 2018, 64(248):1003-1013.
- [17] WU G J, XU B Q, ZHANG C L, et al. Geochemistry of dust aerosol over the Eastern Pamirs [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2009, 73(4):977-989.