

原子吸收光谱仪对冰雪中基本 阳离子的测定^①

皇翠兰 李忠勤

(中国科学院兰州冰川冻土研究所, 730000)

提 要 本文介绍了用原子吸收光谱仪(AA)测定雪冰样品中主要阳离子浓度的技术。对比用火焰光度计和在美国用离子色谱仪测定的资料得出, 这种方法对于测定中国西部冰川雪冰样品中的 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度十分适合。提出使用正确的取样及样品运输方法以避免对雪冰样品的污染。

关键词 原子吸收光谱仪 测定 冰、雪样品

在冰盖及冰川的上空, 各种成因的大气气溶胶以干湿两种机制, 不断向下沉降, 并保存在冰雪层中。所以, 通过对冰芯中化学物质记录的恢复, 可以获得有关大气环境背景的信息, 可以揭示历史上大气环境演变过程, 这一方法在极地和山地冰川研究中, 受到广泛的运用。本文根据近年来的工作实践, 着重介绍原子吸收光谱仪对冰雪中 K, Na, Ca, Mg 的详细测定。

1 仪器介绍

本试验用美国 PE 公司研制的 PE-2380 火焰原子吸收光谱仪。本机配有北京有色金属研究院研制的 GKD-1 型高性能空心阴极灯电源和高性能空心阴极灯。雾化室装撞击球。仪器的灵敏度为 4 ppm 的铜溶液, 吸光度为 0.586。进样速度在 4—7 ml/min, 雾化效率为 16—23%。各离子的测定条件见表 1(穆家鹏, 1989)。

表 1 各离子的测定条件

Table 1 Conditions of detection for Atomic Absorption spectrophotometer

离子	狭缝 (nm)	波长 (nm)	电流 (mA)	空气	乙炔	样品量 (ml)
K^+	0.7	766.5	8	40	10	1
Na^+	0.2	589.0	8	40	7	1
Ca^{2+}	0.7	422.7	8	40	10	1
Mg^{2+}	0.7	285.2	10	40	7	1

①本文于1994年3月10日改回。

2 样品的制备与测试

(1) 测试前一天, 从低温取出样品, 在室温下解冻。

(2) 用自来水冲洗样品瓶数遍, 然后用稀盐酸泡置 30 分钟, 再用自来水冲洗多遍, 最后用蒸馏水冲洗 3 遍。把样品倒入凉干的样品瓶。

(3) 把 KCl, NaCl, CaCO₃, MgO(光谱纯药品)放在 110℃ 烘箱烘 1.5 小时, 取出放在干燥器冷却 30 分钟, 用万分之一天平称取需要的量。用去离子水配制 1 000 ppm 溶液, 放入低温备用。测定前一天取出母液在室温下解冻, 稀释一系列标准浓度, 做出工作曲线, 进行样品含量计算。

3 各离子浓度的测定范围

利用不同浓度的吸光度, 画图确定线性范围。下限为仪器能产生信号的最低浓度。上限为直线最高点的浓度。浓度超过上限, 还可通过浓度直读法测定。仪器测定离子的范围见表 2。近年来通过对上万个冰芯样品的分析, 归纳出山地冰川、冰芯样品中基本阳离子的浓度范围(表 3)。从表 2 和表 3 看出, 用原子吸收火焰法测定山地冰川、冰芯

表 2 原子吸收方法测定离子的范围

Table 2 Limits of detection estimated for atomic absorption spectrophotometer

离 子	上 限 (ppm)	下 限 (ppm)
K ⁺	16	0.018
Na ⁺	2	0.010
Ca ²⁺	25	0.025
Mg ²⁺	2	0.006

表 3 冰芯中阳离子的浓度范围

Table 3 Ranges of major cation concentrations in ice cores

离 子	浓度范围 (ppm)	备 注
K ⁺	1—0.010	小于 0.050 ppm 样品, 占总样品的 50%左右
Na ⁺	1—0.050	极少量样品高于或低于浓度范围
Ca ²⁺	2—0.050	极少量样品高于或低于浓度范围
Mg ²⁺	0.4—0.050	此离子浓度变化范围小, 样品基本上在此范围

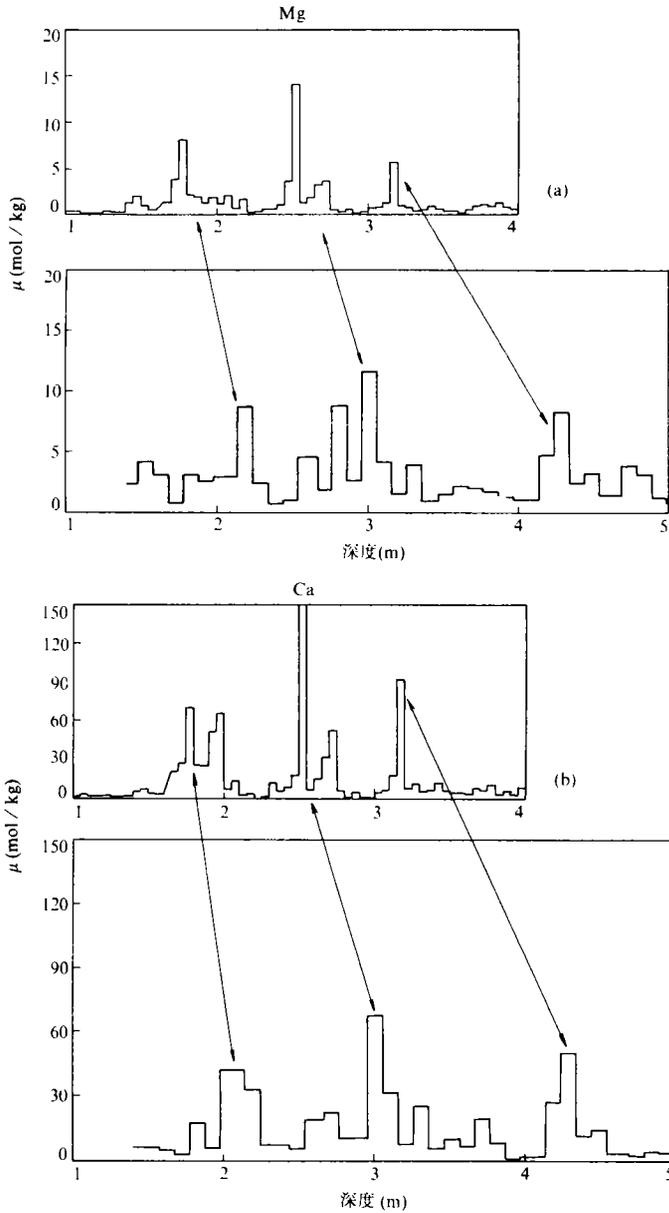
样品中 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ 三种离子是较成熟的方法, K⁺测试方法需要改变。

4 测试结果

1992 年我们对海拔 6 300 m 的希夏邦玛平顶冰川两根冰芯进行分析, 同时美国新罕布什尔大学地球、海洋、空间研究所用离子色谱也分析了这两根冰芯的各种离子, 分析精度在 1 ppb 之内(Buck *et al.*, 1992)。把中美两方分析的结果进行对比(图 1)。图 1

中中方冰芯深度是经过电缆校正之后的深度，与美方略略有差异，同时分析过程中中方样品取样间隔为 10 cm，美方为 5 cm。由图 1 可知，在消除深度和取样长度的影响下，中美两方分析的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 很吻合。 Na^+ 两条浓度曲线的趋势相似，但浓度值有较大差异，可能是样品在分析前存放时间上的差异所致，具体原因尚需进一步探讨。表 4 是 1992 年原子吸收光谱仪和火焰光度计测定 Na^+ 的对比。

从表 4 看出，结果是令人满意的。 K^+ 误差较大，由表 2, 3 看出冰芯中 K^+ 含量极少，许多低于仪器测定下限。测定过程中，仪器显示系统必须扩大 2—4 倍，才能显示出信号，这样仪器稍有不稳，或样品稍有污染，测得结果便会出现很大误差。利用火



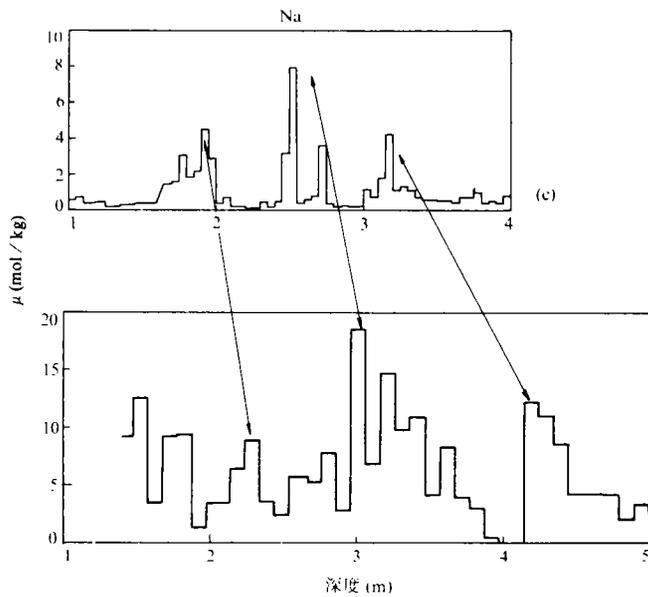


图1 中美双方对希夏邦玛冰芯上部离子浓度的测定对比

(a) Mg^{2+} 离子浓度; (b) Ca^{2+} 离子浓度; (c) Na^{+} 离子浓度

Fig. 1 Comparisons between major cation concentrations determined by Chinese scientists and u.s. co-workers in ice core collected in Mt. Xixabangma

表4 原子吸收和火焰光度计测钠离子的对比

Table 4 Comparison between the Na^{+} concentrations determined by Atomic Absorption spectrophotometer and by flame spectrophotometer

样 品	原子吸收对原液测定 (%)	火焰光度计对原液稀释测定 (%)
1	0.143	0.146 稀释 2 倍
2	0.125	0.129 稀释 2 倍
3	0.104	0.116 稀释 2 倍
4	0.732	0.748 稀释 2 倍
5	1.48	1.49 稀释 12.5 倍

焰法测定冰芯的 K^{+} , 多数情况达不到精度, 因此, 改用原子吸收石墨炉测定, 其效果会更好一些。

样品中 K^{+} 的污染可能存在于样品采集、运输和分析测试各个环节。最终分析数据质量取决于各个环节对样品污染的程度。除了在实验室尽可能将污染减少到仪器误差范围之内以外, 还要对野外样品的采集与运输应给予足够重视。采样程序及样品分割、贮存都应按照标准化方法(Buck *et al.*, 1992)。针对 K^{+} , Cl^{-} , Na^{+} 等元素易受污染的特点, 应采取特殊防治污染的手段。从近来的实验分析对比资料来看, 雪坑及降水样品比冰芯样品更容易受到采样和运输过程中的污染, 应予以高度重视。

参 考 文 献

穆家鹏, 1989. 原子吸收分析方法手册. 北京: 原子能出版社, 36—95

Buck C F, Mayewski P A *et al.*, 1992. Determination of major in snow and ice cores by ion chromatography. *Journal of Chromatography* 594: 225—228

Determination of Major Cations in Snow and Ice Samples by Atomic Absorption Spectrophotometer

Huang Cuilan and Li Zhongqin

(*Lanzhou Institute of Glaciology and Geocryology, Chinese Academy of Sciences*)

Abstract

A determination of major cations in snow and ice cores by employing atomic absorption spectrophotometer (AA) is presented. Comparisons between the results and the data measured using flame optical instrument and ion chromatography (ZC in United States) strongly the instrument have done a good job to determine the concentrations of indicate Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} in the snow and ice cores collected in the mountains of western China. Proper sampling and sample transportation techniques are suggested to avoid contamination of the snow and ice samples.

Key words: atomic absorption spectrophotometer, determination, snow and ice samples