

文章编号: 1000-0240(2001)01-0085-07

雪冰中生物有机酸的测试分析方法研究

李心清, 秦大河, 周会

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境开放研究实验室, 甘肃兰州 730000)

摘 要: 生物有机酸是构成酸雨的组分类别, 对地表环境有着重要影响。由于其来源与生物界关系密切, 因此, 对其在雪冰中记录的研究是从历史的角度认识 C、H、O 等生源元素生物地球化学循环, 认识过去生态和环境变化的途径之一。但是, 由于其含量较低、易遭受污染等原因, 雪冰中有机酸含量的定量测定一直是困扰研究人员的一个问题。在对目前有机酸测试分析现状、测试分析的难点和问题调研的基础上, 文章提出了一种利用 DX-300 离子色谱测试山地冰川雪冰中生物有机酸含量的方法。该方法利用 AS4A 分析柱, AG4A 保护柱, TAC-2 样品富集柱和 ATC-1 阴离子捕集柱, 以梯度淋洗方式, 在 14 min 内可分离检测出甲酸、乙酸、丙酮酸、甲烷磺酸、草酸等有机酸根离子及氟、氯、亚硝酸、硝酸、溴、磷酸和硫酸等常见无机阴离子。上述有机、无机离子的测试分析相对标准误差分别为: 氟(2.0%)、乙酸(4.5%)、甲酸(2.0%)、甲烷磺酸(16.9%)、氯(3.1%)、亚硝酸(3.9%), 硝酸(2.2%)、溴(4.9%)和硫酸(2.4%)

关键词: 有机酸; 降水; 冰川; 冰芯; 离子色谱

中图分类号: O656 **文献标识码:** A

有机酸对酸雨的形成存在着不容忽视的影响^[1~9]。与无机酸相比, 有机酸的酸性虽然很弱, 但它们对大气降水的酸度(尤其远离人类居住地区的酸度)、离子平衡以及对大气化学过程都具有重要作用^[1, 10, 11]。有机酸的来源与生物界密切相关^[12], 因此对有机酸的研究有助于认识 C、H、O、S、P 等生源元素的生物地球化学循环。而雪冰是记录大气中生物有机酸过去信息的良好载体。对其中生物有机酸记录的研究是认识过去大气中相应化合物的含量及其变化, 认识有机酸的生物地球化学循环, 进而恢复过去区域生态、环境乃至气候变化的一条有效的途径^[13], 也是雪冰化学研究的前沿课题之一。

1 雪冰中有机酸测试分析的现状

降水中有有机酸的测试分析过去通常采用离子排斥色谱^[14, 15]。近些年来, 具有梯度淋洗功能的离子交换色谱的发展, 为解决有机酸与无机阴离子混合样品的测试提供了有利条件, 因而离子交换色谱正

在逐渐地成为此类样品分析的主要手段^[16~18]。

Saigne *et al.* 曾利用 Dionex 2010i 离子色谱研究了南极洲雪冰中微量甲酸、乙酸的测试分析方法, 他们利用 AS4A 分离柱, AG4A 富集柱预富集 5 mL 雪冰融样, 可实现 $1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下有机酸的测定^[19]。Legrand *et al.* 利用 AS5A 分离柱, ATC-1 富集柱成功地在野外测试研究了格陵兰冰芯中微量有机酸的过去变化特征^[13, 20, 21]。最近意大利佛罗伦萨大学的 Udisti *et al.* 对南极洲维多利亚地(Victoria Land)北部的一个浅冰芯进行了生物有机酸的研究。他们所用的色谱仪为 Dionex 4000 i, 分离柱为 AS11, 保护柱 AG11, 抑制器 ASRS-I, 并采用自动再生抑制方式。四硼酸钠溶液为淋洗液淋, 流速 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测试样品的体积 1 mL。为分开有机酸, 其淋洗液浓度最低降到了 0.9 mM。但其方法并没有检测无机酸组分, 而是用 30 mM 浓度的淋洗液洗去了所有的无机阴离子^[22]。

总结目前已有的雪冰中生物有机酸的测试分析

收稿日期: 2000-03-12; 修订日期: 2000-05-08

基金项目: 中国科学院“九五”重大项目(KZ951-A1-402-03); 国家自然科学基金项目(49871022; 40073035); 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所天山冰川观测试验站站长基金; 中国博士后基金会博士后基金项目资助

作者简介: 李心清(1965—), 男, 河南桐柏人, 博士, 1997 年在中国科学院地球化学研究所获地球化学博士学位, 现在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所博士后流动站从事雪冰中生物有机酸记录与古生态变化方面的研究。E-mail: Xlee@public.lz.gs.cn

方法,可发现有机酸的测试存在如下几方面的难点和问题:1)空气及常用的塑料容器等外部环境很容易造成待测样品的显著污染;2)氟与乙酸之间以及乙酸与甲酸等低分子有机酸之间不易分离;3)有机酸含量常常低于普通配制色谱仪的检测限,为其准确测定增添了难度;4)有机酸的测试分析方法对色谱仪的硬件,尤其是色谱柱的种类和状态的依赖性很强,测试方法在色谱仪之间往往不能直接移植。因此探索适用于具体色谱仪的有机酸测试分析方法尤其必要。

要实现雪冰中生物有机酸的准确测定,除常用的色谱分析柱和保护柱外,还需要具备下述条件:1)离子交换色谱仪应具有梯度泵,即能实现梯度淋洗;2)额外配备阴离子富集柱和捕集柱;3)梯度淋洗应能一次淋洗出样品中所有有机和无机组分;4)应利用极性较弱的化学物质为淋洗液并配以化学抑制方式以实现氟与乙酸之间以及乙酸与甲酸等低分子有机酸之间的分离。据此,我们利用本实验室拥有的 DX-300 探索出了一种适用于山地冰川雪冰中生物有机酸的测试分析方法。与已有的方法相比,本方法的最大优点是能够在一次进样中分离检测出溶于样品中的 13 种常见有机和无机阴离子。

2 利用 DX-300 测定雪冰中生物有机酸的方法

2.1 DX-300 仪器的硬件准备

DX-300 装配有先进的梯度泵,能实现梯度淋洗。同时具有 CDM-2 电导检测器和数据采集处理系统等。我们采用的分离柱为 AS4A-SC,保护柱为 AG4A-SC,抑制器为 ASRS-II。为准确测定微量乃至痕量有机酸,我们在通常测试方法中定量管的位置安装了一个 TAC-2(3 mm×35 mm)阴离子富集柱进行样品待测组分的预富集(图 1)^[23]。进样时阴离子在 TAC-2 的一端开始富集,分析时富集的阴离子从另一端开始淋洗。为消除测定中淋洗液杂质组分积累所形成的随机谱峰、减弱淋洗液浓度的增加所造成的基线升高和提高色谱峰保留时间的重现性,我们在梯度泵和进样阀之间安装了一个 ATC-1 阴离子捕集柱(图 1)^[16, 24, 25]。

2.2 淋洗液及淋洗方式的选取

乙酸(Ace^-)、羟基乙酸、甲酸(For^-)和氟离子(F^-)等,对常用的色谱柱(如 AS4A、AS5A 等)而言是极性相近的阴离子组分,因此,用 NaOH、

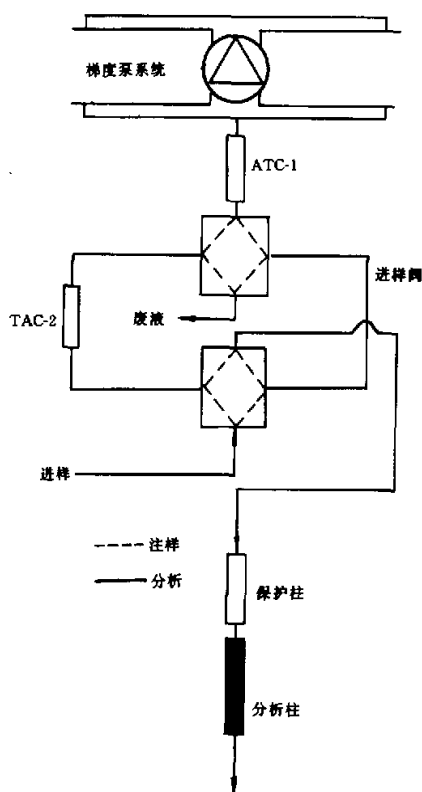


图 1 阴离子富集柱 TAC-2 和捕集柱 ATC-1 的安装位置示意图

Fig. 1 Installation of a Trace Anion Concentrator TAC-2 and a Anion Trap Column ATC-1

NaCO_3 或(和) NaHCO_3 为淋洗液常常造成上述有机酸类和 F^- 的同时洗出,也即无法分开 F^- 与 Ace^- 和 For^- 等弱极性组分^[24]。四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)是极性较弱的试剂,可满足上述要求。不仅如此,若在分析过程中逐渐增加四硼酸钠淋洗液的浓度,即采用梯度淋洗的方式,可以在一次进样中实现样品中所有有机和无机阴离子组分的分离和定量。此外,经抑制器抑制后的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 被转换为硼酸(H_2BO_3),后者是一种很弱的酸,其背景电导较低,可以减缓基线的升高,利于梯度淋洗。因此,我们采用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为梯度淋洗中的淋洗液试剂。

2.3 抑制方式及再生液的选取

自动再生抑制是较方便的一种背景电导抑制方式,但对以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为淋洗液的有机酸测定不尽适合。较理想的方式是化学抑制。其再生液采用 25 mM H_2SO_4 ^[18, 26],流速控制为 5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 1 山地冰川雪冰中有机酸和无机阴离子的离子色谱测试分析梯度工作条件
(淋洗液流速: 2.00 mL · min⁻¹; 梯度淋洗曲线类型: 5)

Table 1 Working gradient conditions for determining organic acids and other anions in one injection for snow and ice samples from mountain glaciers (Flow rate: 2.00 mL · min⁻¹; Gradient curve type: 5)

时间 /min	淋洗液 1 /% 2 mM · Na ₂ B ₄ O ₇	淋洗液 2 /% 70 mM Na ₂ B ₄ O ₇	淋洗液 3 /% 超纯水	总淋洗液 /% mM Na ₂ B ₄ O ₇	进样阀 状态	描 述
0.0	0	0	100	0.0	进样	用超纯水冲洗色谱柱
2.0	0	0	100	0.0	进样	结束冲洗
2.1	100	0	0	2.0	注样	注入 2 mL 超纯水
3.1	100	0	0	2.0	进样	用淋洗液 1 平衡色谱柱
5.2	100	0	0	2.0	注样	注入 2 mL 雪冰融水样品, 富集组分
7.0	100	0	0	2.0	进样	用淋洗液 1 分离、测试氟、乙酸等
13.0	100	0	0	2.0	进样	开始梯度淋洗
18.0	0	45	55	31.5	进样	保持梯度
24.0	0	45	55	31.5	进样	结束分析

2.4 梯度淋洗工作条件

在上述条件下, 我们探索出了一种能一次分离和检测雪冰样品中有机、无机阴离子的测定分析方法。其梯度工作条件如表 1 所示。

表 1 所列测试分析过程共分为 5 步: 1) 用超纯水冲洗整个色谱柱系统, 以缩短后续色谱柱平衡的时间; 2) 注入超纯水以冲洗进样系统中上一次进样可能残存的样品; 3) 注入 2 mL 雪冰融水样品并在 TAC-2 中进行待测组分的富集; 4) 用第一种淋洗液分离测试 F⁻、Ace⁻、For⁻、丙酮酸(Py²⁻)及可能的甲烷磺酸(MSA); 5) 逐渐增加淋洗液浓度, 分离、测定无机阴离子和草酸根离子(Ox²⁻)等。

2.5 测试分析样品的制备

测试样品的制备包括雪冰样品的分样和融化, 此过程的关键问题是样品中待测组分污染的防止。

冰芯的钻取过程中会在其外围造成绝大部分阴离子组分的污染^[20]。空气污染和塑料瓶、塑料袋的污染也会对雪冰融化样品造成显著的影响^[19, 27, 28]。15 mL 的超纯水盛于量筒之中在实验室的环境条件下放置足够时间(45 d), 使其中化学组分与大气中相应组分达到化学平衡, 其污染前后色谱图的对比和有关组分含量的对比分别如图 2 和表 2 所示。从中可见, 在实验室条件下, 受空气污染影响的组分为 F⁻、Ace⁻、For⁻、Py²⁻、氯(Cl⁻)、亚硝酸(NO₂⁻)和硝酸(NO₃⁻)等。其中污染最大的是 For⁻和 Ace⁻, 它们的污染量高达 8~27 μg · g⁻¹, 其次是 Cl⁻、NO₂⁻ 和 Py²⁻。NO₃⁻ 和硫酸根(SO₄²⁻)的污染非常微弱, 在分析误差范围内可以略而不计。

鉴于上述原因, 用于生物有机酸测定的样品都选在冰芯的中部(图 3)。该部分待测样品被切割成 3 cm × 3 cm × 2 cm 的方块后即置于 50 mm × 30 mm 的称量瓶中融化。这种玻璃瓶的磨口封闭作用

在较短的一段时间内可以有效地防止外部空气对样

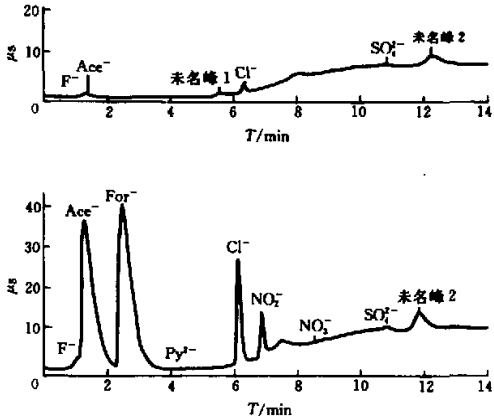


图 2 实验室条件下空气对超纯水污染前后的色谱图对比
上图为污染前的色谱图; 下图为污染后的色谱图

Fig. 2 Comparison of chromatograms before (upper) and after (lower) contamination from air to ultrapure water in the laboratory

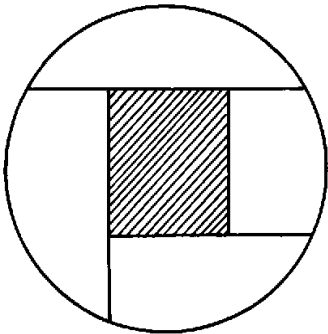


图 3 用于生物有机酸分析的冰芯样品取样位置
(阴影部分所示)

Fig. 3 Sampling site (in shallow dark) in an ice core for analyzing organic acids

表 2 实验室条件下空气对超纯水污染的阴离子种类和含量对比

Table 2 Species and quantitation of contamination of air to ultrapure water in the laboratory

阴离子	F ⁻	Ace ⁻	For ⁻	Py ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
污染前测试结果	0.4	179.6	0.0	0.0	20.3	0.0	0.0	8.8
充分污染后测试结果	107.9	26 402.4	8 330.2	50.1	1 350.5	52.6	1.7	9.8

品的污染。样品融化后即用玻璃注射器抽取 2 mL 进行有机酸和其它阴离子组分的分析。

2.6 标准样品

测试中, For⁻、Ace⁻ 和 Ox²⁻ 的标准样品分别采用由 Aldrich 化学公司生产的 AccuLion™ IC-FORM-1X-1, IC-ACET-1X-1, IC-OXAL-1X-1 国际标样, 其余组分的标样采用中国国家技术监督局发放的相关组分一级标准。

2.7 空白样品的测试

由于样品制备、测试过程中不可避免地要与空气接触, 其微量污染可能存在。空白样品的测试可以定量地评估这种污染的种类和大小。将新制超纯水快速冷冻成圆柱状冰, 然后完全按冰芯分样、融化和测试程序进行分析。12 次重复实验的统计结果如表 3 所示。从中可见, 空白中主要有三种阴离子: Ace⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻。其中含量最高的是 Ace⁻, 达到 32 ng · g⁻¹。SO₄²⁻ 的空白不是来自样品操作过程中空气的污染, 而是淋洗液梯度的变化正好在 SO₄²⁻ 的色谱峰位置出现了一个拐点。在雪冰样品的 Ace⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的测试结果值中应扣除表 3 中所列的相应空白值。

表 3 空白样品中检测到的离子种类及其含量
和标准偏差(空白样品实验次数 N=12)

Table 3 Determined means and standard deviations of Ace⁻, Cl⁻ and SO₄²⁻ in blaaks (the replication number is 12)

阴离子	Ace ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
平均值/(ng · g ⁻¹)	31.7	6.4	2.9
标准偏差(1σ)	23.7	3.4	2.4

2.8 测试分析结果

2.8.1 样品色谱图

上述方法对标准样品的分离色谱图如图 4 所

示, 其中下图是对上图的放大。从图 4 可见, 该方法可在 14 min 时间内在一次进样中分离、检测出从 F⁻ 到 Ox²⁻ 等 10 多种有机、无机阴离子组分。它们是 F⁻、Ace⁻、For⁻、Py²⁻、MSA、Cl⁻、NO₂⁻、溴离子(Br⁻)、NO₃⁻、磷酸根离子(PO₄³⁻)、SO₄²⁻ 和 Ox²⁻。雪冰样品的实际测试也验证了该方法的可行性(图 5)。其差别是后者不含甲磺酸。

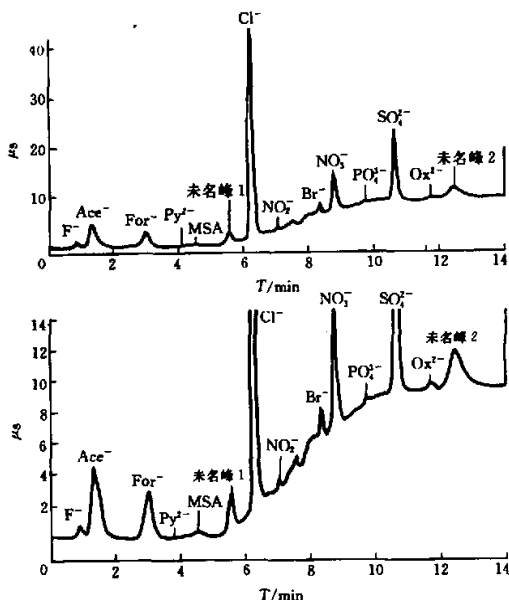


图 4 标准样品色谱图(下图是上图的放大显示)

Fig. 4 Chromatogram of standard solution(The lower graph is an enlargement of the upper one)

F⁻(7.6 ng · g⁻¹); Ace⁻(371.87 ng · g⁻¹); For⁻(125.59 ng · g⁻¹); Py²⁻(50.3 ng · g⁻¹); MSA(51.44 ng · g⁻¹); Cl⁻(481.25 ng · g⁻¹); NO₂⁻(20 ng · g⁻¹); Br⁻(50.98 ng · g⁻¹); NO₃⁻(217.5 ng · g⁻¹); PO₄³⁻(18.2 ng · g⁻¹); SO₄²⁻(281.25 ng · g⁻¹); Ox²⁻(20.87 ng · g⁻¹)

表 4 测试分析精度和误差

Table 4 The accuracy, reproducibility and relative error for analysis of standard solutions prepared

阴离子种类	F ⁻	Ace ⁻	For ⁻	Py ²⁻	MSA	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
标准液离子含量/(ng · g ⁻¹)	7.6	400	200	10.3	14.3	385	20	8.2	217.5	375
实测含量平均值/(ng · g ⁻¹)	7.8	379	207	4.3	18.5	387	22	8.9	224.8	398
标准偏差(1σ)	0.2	17	4	2.9	3.1	12	0.9	0.4	5	10
相对标准偏差/%	2.6	4	2	67.4	16.8	3	4	4.5	2.2	2

注: For⁻、Ace⁻、Ox²⁻ 和 MSA 酸的标准样品采用 Aldrich 化学公司生产的国际标样(IC-FORM-1X-1, IC-ACET-1X-1, IC-OXAL-1X-1 和 98% 的甲磺酸钠), 其余标样利用国家技术监督局发放的相关组分一级标样。重复实验次数为 12 次。

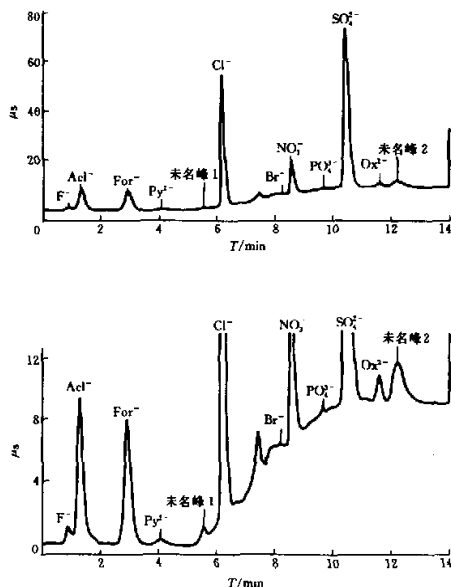


图5 冰芯样品色谱图(下图是上图的放大显示)

Fig. 5 Chromatogram of ice core sample(The lower graph is an enlargement of the upper one)

F⁻ (13.8 ng · g⁻¹); AcI⁻ (1 513.7 ng · g⁻¹); For⁻ (264.9 ng · g⁻¹); Py²⁻ (56.3 ng · g⁻¹); Cl⁻ (611.2 ng · g⁻¹); NO₃⁻ (0 ng · g⁻¹); Br⁻ (3.7 ng · g⁻¹); NO₂⁻ (377 ng · g⁻¹); PO₄³⁻ (21.5 ng · g⁻¹); SO₄²⁻ (1 267.5 ng · g⁻¹); Ox²⁻ (44.4 ng · g⁻¹)

2.8.2 测试分析结果的准确度及误差分析

标准样品的12次重复实验显示(表4),上述方法的测试分析误差绝大部分都在5%以下。由于采用了样品富集技术,该方法的精度优于常规色谱的给定误差(10%)。同时与已有的降水或雪冰中有机酸的测试技术相比^[19, 20, 22, 29, 30],本测试分析方法的精度也达到或超过了其相应值。

3 讨论和结论

在本方法的测试分析误差研究中,我们发现标准样品配制时若同时具有Py²⁻和MSA,则前者的测试分析误差很大。从本文的研究看,其相对误差达67.4%(表4)。但是,实验研究显示当仅有Py²⁻而无MSA时其相对误差为6%。到目前为止,内陆地区山地冰川雪冰中尚未见有MSA含量的报道。我们对天山乌鲁木齐河源1号冰川冰芯中有机酸的测试分析同样没有发现有MSA的存在,也证实了

上述事实。因此,本项研究虽然给出的Py²⁻的测试分析误差很大,但对不具有MSA的山地冰川雪冰样品,其Py²⁻的测试结果是可信的。

前已述及,色谱测试分析方法对具体硬件(尤其是色谱柱的种类和状态)具有很强的依赖性。因此,如把本方法直接应用到其它类型的色谱系统,可能不会得到与本文研究完全相同的结果。但是尽管如此,其测试分析的途径是可行的,只要结合具体的系统对工作条件稍加变动就可实现有机酸组分的分离与测定。

参考文献(References):

- [1] Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in precipitation of North America [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, 18 (11): 2 491—2 497.
- [2] Galloway J N, Gaudry A. The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, 18: 2 649—2 656.
- [3] Likens G E, Keene W C, Miller J M, *et al.* Chemistry of precipitation from a remote, terrestrial site in Australia [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92: 13 299—13 314.
- [4] Grosjean D. Aldehydes, Carboxylic Acids and Inorganic Nitrate during NSMCS [J]. *Atmospheric Environment*, 1988, 22: 1 637—1 648.
- [5] Ferek R J, Eynon B P, Endlich R M. Statistical analysis of precipitation chemistry measurements over the Eastern United States. Part III: The Ionic balance among chemical constituents [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1988, 27: 1 344—1 351.
- [6] Grosjean D, van Neste A, Williams E L, II. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air[A]. 196th ACS National Meeting, Los Angeles, Division of Environmental Chemistry, paper No. 39; Prepr. Pap. Natl. Meet. — Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem. [C], 1988, 28: 59.
- [7] Solomon P A, Fall T, Salmon L G, *et al.* Chemistry of precipitation in the coastal region of Tasmania [A]. 196th ACS National Meeting, Los Angeles, Division of Environmental Chemistry, paper No. 42; Prepr. Pap. Natl. Meet. — Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem., 1988, 28: 72.
- [8] Senhueza E, Elbert W, Rondon A, *et al.* Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savannah [J]. *Tellus*, 1989, 41(B): 170—176.
- [9] CSIRO. Division of Atmospheric Research, Research Report 1985—1988 [R]. Aspendale, 1989. 27.
- [10] Backman S R, Peden M E. Determination of organic acid anions in precipitation by Ion Chromatography exclusion [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1987, 33: 191—198.
- [11] Wang Meirong. Chemistry of acidic precipitation in the mountain area of Southern China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1992, 12(1): 37—47. [王美蓉. 华南地区高山酸沉降化学研究[J]. *环境科学学报*, 1992, 12(1): 37—47.]
- [12] Lee Xinqing, Qin Dahe, Ren Jiawen, *et al.* Organic acids: A review for their sources and measurement [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2000, 22(3): 270—277. [李心

- 清, 蔡大河, 任贾文, 等. 生物有机酸的来源及其测试分析方法[J]. 冰川冻土, 2000, 22(3): 270-277.]
- [13] Legrand M, De Angelis M. Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(D2), 4 129-4 145.
- [14] Tanak K, Fritz J S. Separation of aliphatic carboxylic acids by Ion-exclusion Chromatography using a weak-acid fluent [J]. *Journal of Chromatography*, 1986, 361: 151-160.
- [15] Daoud H G, Biacs P A, Dekar M A, *et al.* Ion-pair chromatography and photodiode-array detection of vitamin C and organic acids [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1994, 32: 481-487.
- [16] Rocklin R D, Pohl C A, Schibler J A. Gradient elution in ion chromatography [J]. *Journal of Chromatography*, 1987, 411: 107-119.
- [17] Jenke D R. Prediction of retention characteristics of multiprotic anions in ion chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66, 4 466-4 470.
- [18] Ammann A A, Ruttimann T B. Simultaneous determination of small organic and inorganic anions in environmental water samples by ion-exchange chromatography [J]. *Journal of Chromatography*, 1995, 706: 259-269.
- [19] Saigne C, Kirchner S, Legrand M. Ion-chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methanesulphonate ions at very low levels in Antarctic ice [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1987, 203: 11-21.
- [20] Legrand M, De Angelis M, Maupetit F. Field investigation of major ions along Summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography [J]. *Journal of Chromatography*, 1993, 640 (1-2): 251-258.
- [21] Legrand M, De Angelis M. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(D1): 1 445-1 462.
- [21] Udisti R, Becagli S, Traversi R, *et al.* Preliminary evidence of a biomass-burning event from a 60 year-old firn core from Antarctica by ion chromatographic determination of carboxylic acids [J]. *Annals of Glaciology*, 1998, 27: 391-397.
- [23] TAC-2. Installation instructions and troubleshooting guide for the IONPAC trace anion concentrator (TAC-2) column (3 × 35 mm) [R]. *Dionex Corporation, Document No. 034467, Revision 01, 1991, 7 March.*
- [24] Cheam V. Determination of organic and inorganic acids in precipitation samples [J]. *Journal of Chromatography*, 1989, 482: 381-392.
- [25] ATC-1. Installation instructions and troubleshooting guide for the IONPAC anion trap column (ATC-1) [R]. *Dionex Corporation, Document No. 034467, Revision 01, 1991, 7 March.*
- [26] ASRS - II. Installation Instructions and Troubleshooting Guide for the Anion self-Regenerating suppressor- II (4 mm) [R]. *Dionex Corporation, Document NO. 031141, Revision 01, 1997, 14 March.*
- [27] Legrand M, DE Angelis M, Delmas R J. Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1984, 156: 181-192.
- [28] Lee Xinqing, Qin Dahe, Ren Jiawen, *et al.* Contamination of acetic and formic acids in water and its implications for the study of carboxylic acids in snow and ice [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2000, 22(1): 36-42. [李心清, 蔡大河, 任贾文, 等. 超纯水中甲酸、乙酸污染的实验研究及其对雪冰有机酸测定的意义[J]. 冰川冻土, 2000, 22(1): 36-42.]
- [29] Legrand M, Feniet - Saigne C. Formate, Acetate and methanesulphonate in Antarctic ice: Some geochemical implications [J]. *Atmospheric Environment*, 1988, 22: 1 011-1 017.
- [30] Osada K, Langway C C Jr. Background levels of formate and other ions in ice cores from inland Greenland [J]. *Geophys Res. Lett.*, 1993, 20(23): 2 647-2 650.

Determination of Organic Acids in Snow and Ice from Mountain Glaciers

LI Xin-qing (LEE Xin-qing), QIN Da-he, ZHOU Hui

(Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREERI, CAS, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: Organic acids are major chemical species in acidic precipitation. This is especially true for light carboxylic acids in precipitation in remote areas. Thus, they play a significant part in acidification of environment. Because organic acids are closely related to the biosphere in terms of their sources, their records in snow and ice provide ways for learning changes of paleoenvironment and paleoecosystem, as well as biogeochemical cycles of C, H, O or S. However, they are very difficult to determine for their trace concentration and susceptibility to contamination.

For samples from a specific place and with a specific Ion Chromatography (IC), use of the conventional instrument must take into consideration the following aspect: 1) The IC used should have advanced pump system that enables gradient elution; 2) Pre-concentrator columns and anion trap columns should be added to the system; 3) The gradient elution should eluent and separate both organic and inorganic anions present in a sample in a single run; 4) Weak chemical reagent should be used for separation of monovalent analyses with similar affinity.

Accordingly, a method for determining organic acids together with inorganic anions in snow and ice from mountain glaciers is provided in this paper. Based on a DX-300 Ion-chromatography, the method uses AS4A-SC and AG4A-SC as separator and guard column, respectively, TAC-2 as a concentrator column, which is installed in place of

sample loop, and ATC-1 as a contaminant trap column that is installed before injection valve. ASRS-II suppressor column and chemical suppression mode is employed. The suppression solution is 25 mM H_2SO_4 with a flow rate of $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The eluent is prepared from $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 18.2 M Ω water. In order to analyze like species Fluoride, Acetate, Formate, Pyruvate and Methanesulfonate that are closely related in affinity thus prone to be co-eluted, and to separate and quantitate in the same run all anions present in samples, gradient elution is adopted with a constant eluent rate of $2.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. In the first 6 min, the eluent is kept in 2.0 mM for elution of F^- , monovalent organic acids and Pyruvate; in the next 5 min, the concentration increases from 2 mM to 31.5 mM for elution and separation of Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- and PO_4^{3-} ; and in the last 3 min, the eluent is hold at 31.5 mM until SO_4^{2-} and $(\text{CO})_2^{2-}$ is eluted.

The method resolves and quantitates in a single run over 10 analyses both organic and inorganic species from Fluoride, Acetate to Phosphate, Sulfide and finally Oxalate. The relative standard errors for some anions are: 2.0% for Fluoride, 4.5% for Acetate, 2.0% for Formate, 16.9% for Methanesulfonate, 3.1% for Chloride, 3.9% for Nitrite, 2.2% for Nitrate, 4.9% for Bromide and 2.4% for Sulfate.

Key words: organic acids; precipitation; glaciers; ice core; Ion-Chromatography