

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2017.0119
WANG Xiaoxiang, XIAO Cunde, GAO Xinsheng, et al. Matters needing attention in collection and pretreatment of snow and ice samples in chemical analysis[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2017, 39(5): 1075–1083. [王晓香, 效存德, 高新生, 等. 化学分析中雪冰样品采集和预处理应注意的问题[J]. 冰川冻土, 2017, 39(5): 1075–1083.]

化学分析中雪冰样品采集和预处理应注意的问题

王晓香, 效存德, 高新生, 郭治龙, 崔晓庆, 赵雪茹, 王肖波
(中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所 冰冻圈科学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 雪冰是重建过去时段甚至几十万年尺度气候环境状况的重要载体, 其环境记录成为反演气候环境变化的重要依据。雪冰化学分析是实现这一目标的重要手段, 其中雪冰样品的采集、运输及冰芯样品的提取和分割等过程是研究冰雪环境记录的关键环节。鉴于此, 就上述过程的注意事项做了详细的阐述, 并针对目前常规冰融系统中存在 ICP-SMS 样品颗粒溶解不完全、微量元素不精确等问题, 引入了连续融解离散采样(CMDS)方法。
关键词: 冰雪样品; 化学分析; 预处理
中图分类号: O657/P343.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2017)05-1075-09

0 引言

大气成分可通过干、湿沉降到冰雪表面, 能在冰雪层中长久完整地保存。冰川是在远离人类活动的地区、大气温度极低以及空气洁净的条件下形成的, 其过程具有特殊的环境背景与气候条件。因此, 冰川雪冰中蕴藏着受后期干扰小^[1]、能反映气候环境演化的丰富信息。例如, 时间序列的主要离子(包括 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 、 CH_3SO_3^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})浓度反映了大气成分的时间变化, 记录了冰期和间冰期大气环流的突变, 并且反映了它们的作用机制。微量元素近年来备受关注, 因为它在确定气溶胶来源、了解生物地球化学循环、评估过去和现在大气中人为和火山喷发的影响、重建过去很长时段甚至几十万年尺度气候环境状况等方面发挥了重要作用^[2]。

雪冰化学分析是实现这一目标的首要环节^[3-9]。雪冰可溶性离子、微量元素等实验测试分析有以下 4 个基本特点: ①所需样品量少; ②冰雪中的化学成分含量低, 接近自然本底值, 一般在 $\text{ppb}(10^{-9} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1})$ 或 $\text{ppt}(10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1})$ 级; ③极低的化学含量要求样品不能受任何污染; ④需要特殊

的分析测试环境。如果样品的采集、运输、处理等过程中稍有不慎就会造成污染, 这将随机地放大样品中化学成分的浓度, 甚至会将样品中离子浓度放大几十倍, 最终破坏雪冰气候环境记录的真实性, 直接影响到对气候环境演化过程与机理的正确判断^[2-24]。

本文就痕量雪冰样品在采集、运输及处理等过程中可能会造成的污染做了详细分析说明, 对其可能的原因也进行了深入探讨, 并提出了相应的注意事项和具体的操作参考。

1 采样前

减少雪冰样品在采集过程中可能存在的污染, 加强污染预防对高质量的分析试验结果具有重要意义。

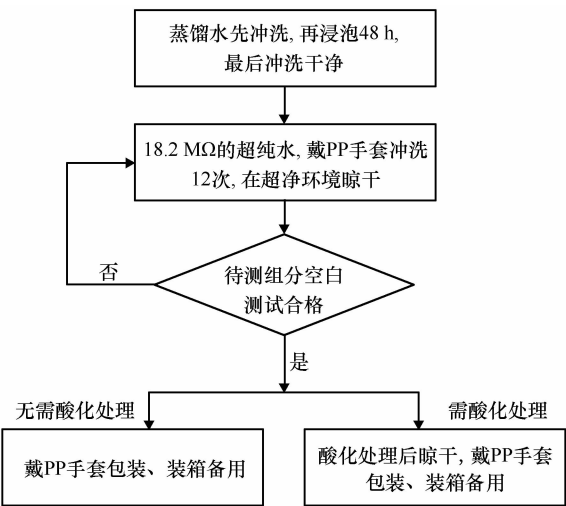
1.1 采样器具

整个采样过程中所涉及到的器具, 主要包括挖雪坑用的铲子、直尺、薄片及取样刀等, 采样前均应在实验室环境下进行严格处理, 处理程序如图 1 所示。

1.2 冰芯钻

首先要有一套性能良好、钻进速度快、便于运

输安装的机械钻机,以及一台能够提供钻机电源的发电设备。图 2 是冰冻圈科学国家重点实验室自行研制的单筒翼板式超轻型钻机。该钻机适用于山地冰川,利于高海拔地区运输携带,设计钻探能力为 300 m,已被应用于国内外以及南极的实际采样中。目前实验室所有获取的冰芯都是该型钻机所钻取的。



注:第二步骤中的晾干应在干净的工作台进行,最好是 100 级的超净工作台。

图 1 采样器具洗涤流程

Fig. 1 Cleaning procedure of the sampling implements



图 2 冰芯钻机

Fig. 2 A photo showing home-made ice core drill

钻机设备所需电源一般采用单相 2 kW 汽油发电机,由于发电机有废气排出会污染冰芯样品,安

放地点须选择在离钻探点下风方向 30 m 以外,确保排除废气污染。

就钻机设备本身而言,除装冰芯的钻筒需做洁净处理外,其他部件不会对冰芯产生污染。现场人为接触可能是最大的污染源,因此操作人员(主要指直接接触冰芯的描述、订装袋、倒取冰芯的人员)必须身穿洁净服、头戴洁净帽、戴洁净口罩、洁净手套以及洁净鞋套等,以便隔绝冰芯与外界的直接接触。

1.3 野外着装

研究表明,采样人员本身就是一个严重的污染源,因此采样人员在野外采样时必须身着洁净服、头戴洁净帽子、脚穿洁净鞋套,以避免来自头发、衣服、皮肤和鞋造成的污染。由于裸露的手接触采样器具极易造成严重的污染,所以采样者在采样过程中要始终戴着确保洁净的一次性 PE/PP 无粉手套。另外,采样人员要戴一次性医用口罩,以防止人体呼吸的气体直接吹到采样器具和样品表面,由此造成污染^[10-15]。

1.4 采样瓶

选择采样瓶时,应注意其分析成分的差异,否则会影响测试结果的准确性^[1,9-11,13-14]。所有聚丙烯 ICP-SMS 小瓶在 15% 的微量金属级硝酸中浸泡 1 周,之后在超纯水中清洗 3 次,再在超纯水中浸泡一周,再次用超纯水冲洗,然后在 100 级高效空气过滤器净化工作台上进行干燥处理,密封并保持干燥直至使用。聚丙烯 IC 样品瓶在超纯水中多次清洗后,在超纯水中浸泡一夜,在超纯水中再次清洗并进行干燥,在 100 级高效空气过滤器净化工作台加盖。经过 IC 和 ICP-MS 分别测试可溶性离子和微量金属的空白。用于稳定同位素分析的聚丙烯或高密度聚丙烯玻璃瓶在采样前无需清洗,但要确保采样前瓶子干燥^[2]。

携带样品瓶时要把每个采样点每个采样时段需要预留的空白采样瓶计划在内,在每个相应的采样点执行与样品瓶相同的操作,并和相应的样品一起包装带回实验室测试,和实验室预留的空白瓶做实验比对分析,以期达到对采样过程的全程监控。更为重要的是,如果发现样品异常可方便找出可能造成样品污染的污染源,为今后全面做好采样准备工作打下基础。

1.5 注意事项

采样过程中由采样和盛样器具所带来的污染是非常多的,将对分析结果产生严重影响。而且,一

旦采样结束回到实验室，所造成的损失将无法挽回，因此采样人员应经过认真准备后再进行样品采集。

- ①采样人员采样过程必须仔细认真、严格按照规定操作，采集好的样品必须认真包装，以防止在运输过程中产生污染，影响分析结果的可靠性。
- ②对采样点的地理位置，所采样品的雪层剖面状况、采样间距，所采样品的外观，采样时的风速、气温等气象状况均要做详细记录，以防止在采样过程中由于外在因素造成样品污染，影响测试结果的可靠性。

③需要特别强调的是，采样时要根据分析要求采集样品。分析项目所需的样品量必须足够，并预留备份样品以便核查。所采样品最好是一式两份，一份测试，另一份备用，以便必要时做核查。另外，盛样容器上的标签必须按规范填写，而且采样瓶和盖子上都应该贴有对应的标签。要特别注意标签在冻结之后是否掉落、记号笔是否掉色、记号笔在低温条件下是否可用等事项。如果样品编号掉色或样品标签掉落，会导致样品无法辨认，造成样品的混乱，并影响实验数据的准确性。

2 样品采集

2.1 新雪

采集的新雪样品必须是在每次降雪期间或降雪后不超过 12 h 的时段内^[1,3-7]尚未受沉积过程影响（最好是无风吹雪影响）的新降雪。降雪后时间太长很有可能会发生渗浸、风吹雪等作用，导致所采集的样品失去代表性^[22-24]。

2.2 雪坑

雪坑样品采样点的选择非常重要，不宜选在冰舌末端、冰川消融区等积累量难以估算的区域。采样时必须在雪坑迎风面的背面从顶部向下依次取样（图 3）。若在迎风面正面采集样品，有可能会受风吹雪影响，最终降低分析结果的可靠性。

采样时先用洁净的有机玻璃刮片或不锈钢铲子清理雪坑剖面，进行雪坑剖面描述和密度测量等，再用洁净的不锈钢直尺量取雪坑的深度及取样间隔，并用不锈钢薄片等洁净的器具在雪层中做好标记，最后以相应间距自剖面底部向上连续采样。根据容器的口径或采样袋的大小，用洁净的取样刀在深度间隔中沿纵向划出若干个长方形，取长方体雪样放入相对应的采样瓶或采样袋中，并及时做好采样时的天气状况、雪坑深度、采样间距、雪层物理



图 3 雪坑采样
Fig. 3 A photo showing snow sampling in a snowpit

特征（如污化层、雪的粒度和硬度）等采样记录^[8-9]。

2.3 冰芯

选择最佳的钻取点，对于获取高质量的冰芯、得到高质量的分析试验结果意义重大。根据地形，选择在地势相对较高且比较平坦的地方。因为这一区域的冰川积累率高、冰川运动相对稳定、冰芯气候记录连续性强，提取到的冰芯能够较好地反映环境气候记录。

钻机塔高 3 000 mm，钻具总长 2 350 mm，装冰芯钻筒长 1 750 mm、直径 95 mm。每一钻所取冰芯长 700 ~ 800 mm 不等^[2]，钻筒内冰渣占筒内体积大约 1 m 长，其连同冰芯一起倒出筒外。在钻取过程中钻筒要保留一定的空间，不能钻满，一般留有 10 ~ 20 cm 的距离。每钻都须标记，并严格按照标记下钻，以防止冰芯提取过多，引起冰渣塞满钻筒内外空间、卡住钻机，使钻机不能顺利提升。提取冰芯时，钻筒留有一定距离的空间就可以避免钻机被卡住的现象，顺利提升钻机并取出冰芯。钻机电机运转时电流和电压的大小不能超过规定的范围，否则易产生故障，进而阻碍冰芯提取减缓钻机速度。钻机正常切冰时，电流表显示数据为 1.5 ~ 1.8 A，电压表显示数据为 100 ~ 150 V。操作控制箱的人员要注意使电流在 1.5 ~ 1.8 A 之间运行，掌握好电器控制，超过此范围时须关机停止钻取。

钻取 50 m 冰芯，需要用时 6 ~ 8 h；钻取 100 m 冰芯，用时 22 ~ 24 h。随着深度的增加，提升冰芯的时间也相应地增加。目前，该钻机实际钻探深度记录达到 190 m，钻探地点位于唐古拉山冰川。

在保证冰芯不被污染，冰芯提取、记录描述、

装袋人员均准备就绪的情况下，方可开钻钻取冰芯（图 4）。当第一钻提取后，首先分清冰芯的上端和 下端，钻筒上端也就是出口，倒在预先准备的设在地面上的塑料薄膜或者挖槽内。往外倒冰芯时要注意冰芯与钻筒始终保持平行，否则易造成冰芯破损、折断。倒出冰芯后，描述人员开始测量冰芯长度（图 5），在筒袋表面用记号笔标注箭头、长度和 序列号，同时描述记录人员也要记录冰芯剖面的物理特征（如污化层、冰芯的粒度和硬度等）。每一钻 钻取的冰芯根据以上流程重复进行，详细描述记录冰芯表面可见的一些信息，直到冰芯钻取结束。根据装冰芯容器的长度装入筒袋，然后放入准备好的 容器内。同时还要记录提取冰芯时的天气状况等， 已备后查。



图 4 冰芯的钻取
Fig. 4 A photo showing extractor of ice core

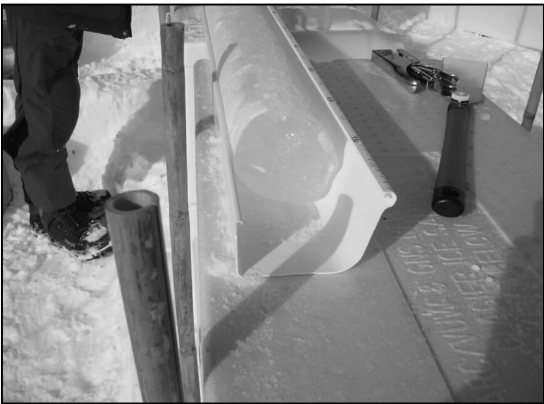


图 5 冰芯的测量
Fig. 5 A photo showing ice core measurements

放置冰芯的塑料薄膜或者挖槽、装冰芯的专用筒袋等均应在采样前经过实验室的严格处理，处理

程序与上述采样器具的处理方式相同。

3 样品运输和保存

3.1 雪冰

雪冰样品是在山地冰川、极地冰盖等地采集的。山地冰川多分布在人迹罕至的高原，常无供人类行走的路线，在运输雪冰样品时必须要有 一定的安全措施作保障，而且要保持低温状态运输。在南极冰盖采集的雪冰样品，路途遥远，所采集的样品尤其珍贵，其雪冰样品均装在特制的保温箱中，连同保温箱储藏在低温冰柜中。在运输当中要经过海洋、空中、陆地，期间转运是在离开低温环境下进行的。保温箱内装有冷冻好的蓝冰可以保证冰雪样品在 短时间内不被融化，常温状态下一般可保持 8 ~ 10 h，因此必须在 10 h 内使雪冰样品进入低温环境中。样品从野外带回实验室需要一定的时间，国内通常需要 1 ~ 3 d。运输过程中冰柜装入车辆的最底层很难打开检查，因此，在 - 18 ℃左右的冰柜中须放入温度探头，每隔 4 h 观测探头温度变化。根据情况随时监控冰柜中的温度变化，如发现温度升高，必须立即检查冰柜制冷系统有无故障，并保证冰柜正常运转，确保样品保持冻结状态运回实验室，然后储存在冷库中保存待测^[2-12,16-20]。

3.2 冰芯

冰芯样品也是在山地冰川、极地冰盖等地采集的。在运输冰芯时，将样品装入特制的圆筒内，防止冰芯摔落破损，并保持低温状态运输到安全位置。

现场储存冰芯时，在远离钻机十几米处挖一雪坑埋入其中，根据当地的气温情况可酌情处理，等待后期运输期间低温保存。临时储存冰芯地点必须避开阳光照射、风口等可能会污染冰芯表面的地方。最大限度地保护好冰芯样品不被污染，以保证分析结果的可靠性。

由于冰芯样品都是在高山偏远地区采集，从野外到实验室有较远的距离，为了保证冰芯样品的原始性，在运输当中必须保持储存冰芯的空间温度的稳定性，一般保持低温在 - 18 ℃左右。通常将提取的冰芯样品放置在 - 18 ℃左右的冰柜中，让冰芯样品保持冻结状态运回实验室，然后储存在冷库中，等待分割（图 6）。



图 6 冰芯的保存运输

Fig. 6 A photo showing ice cores' storage and transportation

4 实验分析前的处理

4.1 冰芯样品的分割

4.1.1 环境

冰芯样品必须在低温、超净的环境中分割。如果环境温度不足以使冰芯样品保持冻结状态，则样品融化时会发生淋溶作用，使得分割的样品失去代表性，不具备测试的必要性。如果分割环境不是超净环境，在分样过程中，空气中的杂质会对样品中所测组分造成一定程度的污染，影响测试结果的准确度。

4.1.2 器具

冰芯样品分割器具的洁净与否，对冰芯样品分析测试结果的影响非常大。分割台面最好是耐酸碱的，或选择玻璃、PE 等材质，冰芯锯条等要保证洁净。在分割冰芯前，应先找几个经过空白测试证明是洁净的、和冰芯直径相近并可密封的塑料瓶（要足够深）或塑料桶，装入 18.2 MΩ 的超纯水冻成冰柱。注意超纯水不宜装得太满，以免冻破容器。在做过清洁处理之后，建议先锯几个空白冰柱，此过程可以对锯条和台面做进一步的清洁。最后，对所分割的样品测试其本底，再次确保锯条和台面的洁净，才进行冰芯的分割。

4.1.3 室内着装

分割人员的穿着要保暖，最重要的是必须身穿洁净服，头戴洁净帽，戴洁净口罩、手套，洁净 PE/PP 手套必须是经空白测试证明过的产品。

4.1.4 注意事项

样品的预处理工作应在 100 级冰雪样品处理室（室内温度应不高于 -15 ℃）内完成。首先纵向剖

取冰芯的 1/2，以相应长度进行连续分割，得到相应数量的样品。每一个样品用洁净的不锈钢手术刀片均匀刮取 0.5 cm 的外层后，用作氧同位素比率的分析 and beta 活化度分析。该样品的内层则放入预先清洗洁净的广口聚乙烯塑料瓶密封，用于可溶性无机离子浓度的分析。测试 Hg 的样品则需在手术刀刮去外层之后，用陶瓷刀再刮一遍。需要特别注意的是，测试有机酸的雪冰样品需在玻璃板上用手术刀将四周刮去 1 cm，只留中心部分存放于玻璃瓶中待测^[9]。同样，刮下的碎冰用作氧同位素比率的分析 and beta 活化度分析。整个处理过程严格控制污染，每个处理日的开始和结束均要采用 18.2 MΩ 的超纯水设计空白样。

4.1.5 实例

以冰芯样品分割前对操作台面及所用锯子的清洁过程为例，对化学成分的污染进行测试。首先用洁净的可密封的塑料盒装入 18.2 MΩ 的超纯水冷冻成冰柱。接着，把操作台和所用锯子用洁净的专用毛巾擦拭后，再用餐巾纸擦拭。在确保去除尘埃的情况下，依次在冰柱的不同位置锯 8 次，每次把两个切面刮下来，分别取 8 个空白样品测试可溶性阴离子，样品编号依次为空白 1，空白 2，……，空白 8，融化后立刻测试。为了确保分析结果不被污染，测试过程是按照空白 8，空白 7，……，空白 1 顺序进行的[图 7(a) ~ (h)]。

可以看出，在冰芯分割过程中，只对操作台面和锯子做简单的洁净处理是不够的，第一次锯得的空白 1 样品[图 7(h)]污染非常严重，所能测到的可溶性离子浓度峰值均存在，而且含量较高。随着分割次数的增加，空白样品中离子的含量逐步降低，直到第 8 次分割所得的空白 8 样品[图 7(a)]才不含任何离子。这说明在冰芯分割中，除了必须对操作台面和锯子做必要的洁净处理外，还需锯 8 次以上空白样品方可分割冰芯样品。

4.2 离子和微量元素分析前的自动溶解处理

主要离子和微量元素分析的冰芯取样传统技术，主要包括在极其干净的环境下逐渐地亏蚀潜在的受污染冰芯的外部分。当前开拓性的研究是利用这项技术首次提供了来自于冰雪样品中准确的化学成分的时间序列，并且建立了它们作为古环境变量的价值。但这必须提供低分辨率(10 ~ 20 cm)的样品，而且往往是不连续的数据集，用该方法耗时耗力。最近，冰芯融解技术已经发展到包括连续的数据集，在冰芯融水中在线测量氧和氢的稳定同位

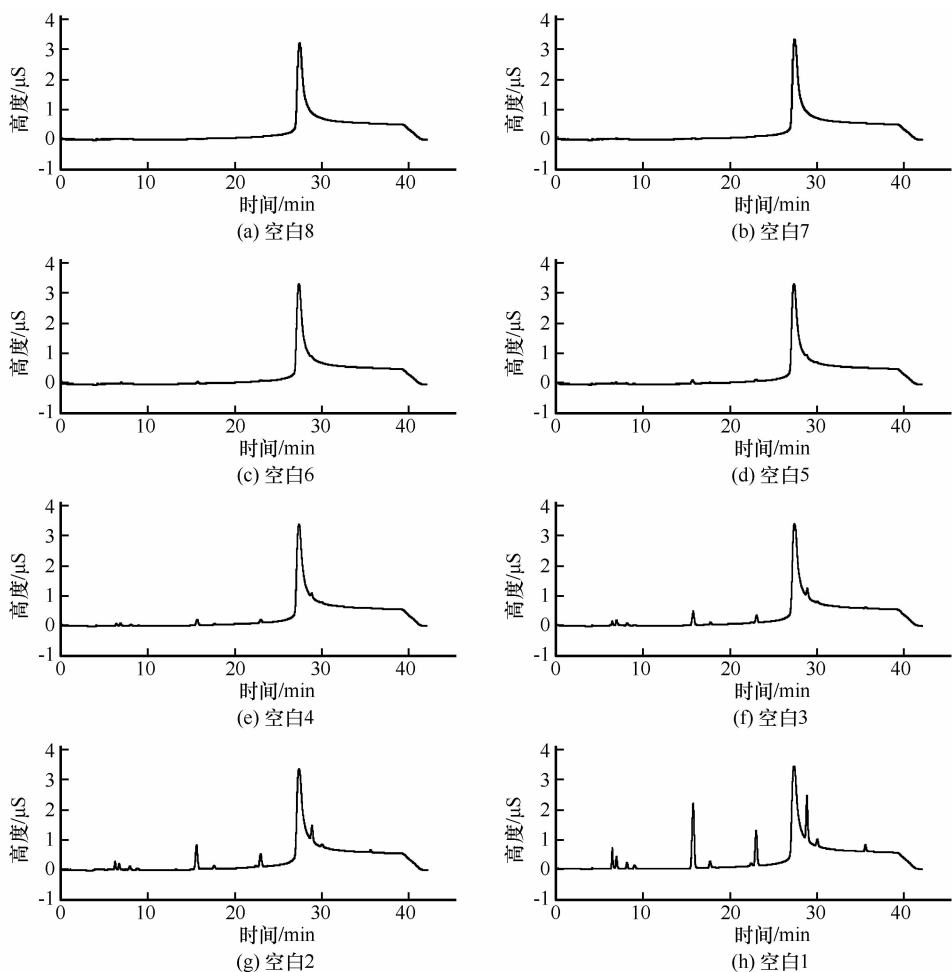


图7 冰芯分割过程中的空白测试

Fig. 7 A living example of blank test during ice core segmentation process

素, 以及被包裹于冰芯气泡中的气体氧、氮、氩等同位素^[2]。

4.2.1 融解系统

目前有一种新颖的冰芯融解系统, 结合了传统的离散采样的灵活性和高分辨率的采样连续融解。这种新方法被称为连续融解离散采样 (CMDS)。即, 用分馏收集器收集离散的、高分辨率的 (< 1 cm 的核心/样品)、连续的、配准融水样品的冰/积雪融化装置。这些收集的样品用于分析 8 大离子的离子色谱 (IC)、 > 32 微量元素 ICP-SMS、氧和氢同位素的水同位素比值质谱 (IRMS), 而且通过 CMDS 分析的时间序列指定没有差异。

系统的融解磁头可将融水分离成双通道。来自于冰芯外侧部分潜在污染的融水, 即“外部通道”融水用于稳定同位素分析; 来自于从未被污染的、最里面的冰芯融水, 即“内部通道”融水用于主要离子和微量元素分析^[24]。

4.2.2 溶解离散采样

整个 UMaine CMDS 系统被安置在一个专用的高效过滤器 (HEPA) 过滤空气的洁净室。在融解冰样准备等过程中, 须穿上洁净服、洁净鞋套, 戴洁净口罩及与手腕长度一致的洁净聚丙烯 (PP) 手套。融解磁头由两个 250 W 的筒式加热器加热到恒定温度, 温度为 $15 \sim 25$ °C (取决于冰/粒雪密度), 使融解速率保持在 $1.5 \sim 3.0$ cm · min⁻¹。

来自于内部通道的融水在两个 Gilson 分馏收集器之间被分离收集 (在 100 级超净工作台内进行), 一个被收集在经过酸预清洗的 PP 瓶内作为 ICP-SMS 样品, 另一个被分馏收集在用超纯水预清洗过的 20 ~ 30 ml 聚丙烯小瓶中作为 IC 样品。潜在受污染的外部通道的融水被收集在 20 ~ 50 ml 的聚丙烯或高密度聚乙烯 (HDPE) 小瓶, 由第三吉尔森分馏收集器收集, 用于稳定同位素分析。通过计数滴剂“最好的”分馏收集器测量 IC 样品, 当达到

预定的收集数量时,触发的 ICP-SMS 和稳定同位素分馏收集器同时推进到下一个样品。

收集的各分馏样品的数量取决于溶解磁头和冰芯的尺寸、分析物的数量和所需的采样分辨率。IC 分析一般需要最少 4 ml,而 2 ml 适用于 ICP-SMS 分析。当一个内部通道直径为 30 mm 的镍溶解板被使用时,假设 IC 和 ICP-SMS 数据是适用的,这些要求导致 1 cm 冰样品(2 cm 粒雪样品)成为最大深度。通常情况下,收集较大的样本进行归档以维持后续分析。较高的采样分辨率,可能适用于不同的溶解磁头尺寸或限制内的样品 IC 或 ICP-SMS 分析。然而,冰的自然不均匀性可能会限制 <1 cm 分辨率的用处。IC 和 ICP-SMS 的样品可以被收集在小瓶中进行分析,因此减少了潜在污染。分馏收集器也可以通过编程来实现将样品收集在不同尺寸的小瓶,可根据需要提供进一步的直接分析^[2]。

4.2.3 样品处理

利用融解系统可排除需要物理净化核心两侧,但是每一块积雪或冰的两端必须进行净化处理。在融化前,在 100 级超净工作台内,用预清洗的陶瓷刀将每一块的两端立即从冰或积雪最外层 3~6 mm 处移走,并且装入一个预先清洗过的树脂玻璃容器中。融化后,在 100 级超净工作台内立即把所有 ICP-SMS 样品用双蒸硝酸酸化至 1%,并且在被冻结至 20℃之前,能够和酸反应大约 24 h。对于来自于环境恶劣区域的冰芯含有当地来源的粉尘(如喜马拉雅山、南极洲的干谷),硝酸不能完全溶解大的硅酸盐颗粒。如果需要的话,它们可以和 HF、HCl 消化充分溶解所有的粒子。

4.3 雪冰样品

在分析之前,样品在 100 级超净工作台内室温下解冻 24~48 h,完全融化并摇匀。否则,很有可能只测试到瓶内某点的样品,使得所测结果不能代表整个样品的化学成分含量。此外,样品需放置到室温后立刻测试,因为没有放置到室温测试的结果会存在一定的偏差。而在室温状态放置时间太长,样品内所含组分会发生变化,将影响测试结果的准确性。对留下的解冻样品或 5 天时间内微量元素浓度没有明显变化的酸化样品进行重复测量。

5 结语

根据以上分析,总结如下:

(1) 样品采集前,采样器具、样品瓶必须进行清洁处理,且保证空白测试合格。采样人员着装必

须从头到脚都是保证洁净的装束,并佩戴一次性口罩。采样时,采样点的选择、雪层剖面状况、采样间距、样品的外观,采样时的风速、气温等气象状况均要做详细记录。样品包装应规范,标签要清晰且瓶、盖均有标注,且保证不褪色、不掉落。必须要有备份样品和空白样品。

(2) 在运输冰芯及雪冰样品时必须要有有一定的安全措施作为保障,如将冰芯样品装入特制的圆筒内,防止摔落破损,并保持低温状态运输到安全位置。南极的雪冰样品,由于路途遥远,运输耗时长,而且会经过多次转运,所以保温箱内一定要装有冷冻好的蓝冰以保证冰雪样品在短时间内不被融化,并快速转运到低温环境中。样品从野外带回实验室需要一定的时间,运输过程中冰柜内须放入温度探头,定时观测探头温度变化,保证冰柜正常运转,确保样品保持冻结状态运回实验室储存在冷库中保存待测。

(3) 性能良好的钻机是提取冰芯的保障,钻机的发电机安放地点应在离钻探点下风方向 30 m 以外,防止废气污染。钻取人员必须从头到脚都是保证洁净的装束,包括口罩。冰芯提取时首先需选择合理的钻取点,应选择较高且平坦、积累率高、冰川运动相对稳定、冰芯气候记录连续性强的地点钻取冰芯。钻取时,筒内要保留一定的空间,一般长 10~20 cm。每钻都须严格标记,并按标记下钻,防止冰芯提取过多、卡钻。钻取时要监测电流,保证其在 1.5~1.8 A 之间运行。冰芯包装时要防止冰芯破损、折断,标注箭头、长度和序列号,冰芯剖面的物理特征,记录提取冰芯时的天气状况等。现场储存冰芯时,在远离钻机十几米处挖一雪坑埋入其中,低温保存。必须避开阳光照射、风口等。冰芯样品运输必须低温、稳定保证冻结状态运回实验室。

(4) 冰芯样品室内分割操作环境要求低温、超净。分割器具如分割台面等必需是耐酸材质,或是玻璃、不锈钢等材质,且必需确保洁净。操作人员穿着要保暖、洁净。根据样品的用途分割处理样品,如外层用于同位素比率分析,中心部位用于可溶性无机离子分析。

(5) 连续融解离散采样(CMDS)是一种新的冰芯融解系统,结合了传统的离散采样的灵活性和高分辨率的采样连续融解。即,用分馏收集器收集离散的、高分辨率的(<1 cm 的核心/样品)、连续的、配准融水样品的冰/积雪融化装置,用于分析 8 大

离子的离子色谱(IC), >32 微量元素 ICP-SMS, 氧和氢同位素的水同位素比值质谱(IRMS)。而且, 通过 CMDS 分析的时间序列指定没有差异。

致谢: 冰冻圈科学国家重点实验室康世昌、焦克勤、李传金、李全莲、郭军民等老师对本文提出了宝贵的修改意见, 王莱和姚平博士在冰芯空白样品的分割中给予了很大的帮助, 在此一并表示感谢。

参考文献 (References):

- [1] Wang Xiaoxiang, Xiao Cunde, Cui Xiaoqing, et al. The selection and pretreatment of bottle as a container for snow and ice specimen for ion chromatography analysis[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2010, 32(5): 948–953. [王晓香, 效存德, 崔晓庆, 等. 雪冰样品离子色谱分析对样品瓶选择及前处理的要求[J]. 冰川冻土, 2010, 32(5): 948–953.]
- [2] Osterberg E C, Handley M J, Sneed S B, et al. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10): 3355–3361.
- [3] Zhang Xiaowei, Kang Jiancheng, Zhou Shangzhe. Environmental geochemical index in polar snow and ice and its significance[J]. *Chinese Journal of Polar Research*, 2002, 14(3): 213–225. [张小伟, 康建成, 周尚哲. 极地冰雪环境地球化学指标及其指示意义[J]. 极地研究, 2002, 14(3): 213–225.]
- [4] Liu Leibao, Kang Jiancheng, Wen Jiahong, et al. Chemical composition analysis of Antarctic ice and snow: a comparison between capillary ion analysis and ion chromatography[J]. *Antarctic Research*, 1996, 8(1): 65–72. [刘雷保, 康建成, 温家洪, 等. 极地冰雪化学组成分析: 毛细管离子分析与离子色谱的比较[J]. 南极研究, 1996, 8(1): 65–72.]
- [5] Zhang Yulan, Kang Shichang, Zhang Qiangong, et al. Snow ice records on Mt. Geladandong in the central Tibetan Plateau[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2007, 29(5): 686–693. [张玉兰, 康世昌, 张强弓, 等. 青藏高原中部各拉丹冬峰雪冰记录特征[J]. 冰川冻土, 2007, 29(5): 686–693.]
- [6] 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*, 2008, 53(3): 418–425. [王朋玲, 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, 52(21): 2549–2555.]
- [7] Qin Xiang, Qin Dahe, Huang Cuilan, et al. Chemical characteristics of waters in Rongbu Glacier on Mount Everest[J]. *Environmental Sciences*, 1999, 20(1): 1–6. [秦翔, 秦大河, 皇翠兰, 等. 珠穆朗玛峰北坡绒布冰川区水体的化学特征[J]. 环境科学, 1999, 20(1): 1–6.]
- [8] Zhang Dongqi, Qin Dahe, Hou Shugui, et al. Chemical characteristic study of snow and snow pit in Mount Qomolangma region[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2002, 38(4): 119–124. [张东启, 秦大河, 侯书贵, 等. 珠穆朗玛峰地区的新降雪和雪坑样品的化学特征研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2002, 38(4): 119–124.]
- [9] Kang Shichang, Qin Dahe, Mayewski P, et al. The ice core $C_2O_4^{2-}$ records in recent 200 years and its environmental significance in Mount Qomolangma region[J]. *China Environmental Science*, 2000, 20(3): 203–206. [康世昌, 秦大河, Mayewski P, 等. 珠穆朗玛峰地区近 200 年冰芯草酸根记录及其环境意义[J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 203–206.]
- [10] Cui Xiaoqing, Ren Jiawen, Liu Weigang. Organic acid in snow and ice determined with gradient elution[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2006, 28(3): 360–363. [崔晓庆, 任贾文, 刘伟刚. 梯度淋洗法在雪冰样品有机酸测试分析中的应用[J]. 冰川冻土, 2006, 28(3): 360–363.]
- [11] Long Jiangping, Qin Dahe. Progresses in the researches of environmental and climatic records from trace organic compounds in snow and ice[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1997, 19(2): 186–192. [龙江平, 秦大河. 雪中痕量有机污染物的环境气候变化记录研究进展[J]. 冰川冻土, 1997, 19(2): 186–192.]
- [12] Li Xinqing, Qin Dahe, Ren Jiawen. Biogeochemistry of organic acids in snow and ice: a review[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2001, 23(4): 442–450. [李心清, 秦大河, 任贾文. 雪中生物有机酸研究的历史与现状[J]. 冰川冻土, 2001, 23(4): 442–450.]
- [13] Sun Junying, Qin Dahe, Yao Tandong, et al. Preliminary analyses of biogenic organic acids in Guliya ice core[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1998, 20(2): 163–166. [孙俊英, 秦大河, 姚檀栋, 等. 古里雅冰芯中生物有机酸的初步分析[J]. 冰川冻土, 1998, 20(2): 163–166.]
- [14] Li 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, 秦大河, 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.]
- [15] Li Xinqing, Qin Dahe, Ren Jiawen, et al. Organic acids: a review for their sources and measurements[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2000, 22(3): 270–277. [李心清, 秦大河, 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.]
- [16] Li Xinqing, Qin Dahe, Zhou Hui. Determination of organic acids in snow and ice from mountain glaciers[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2001, 23(1): 85–91. [李心清, 秦大河, 周会. 雪中生物有机酸的测试分析方法研究[J]. 冰川冻土, 2001, 23(1): 85–91.]
- [17] Ren Jiawen, Qin Dahe, Liu Chen. Crystal fabrics of firn ice cores from shallow boreholes on Nelson ice cap, Antarctica[J]. *Antarctic Research*, 1994, 6(3): 20–24. [任贾文, 秦大河, 刘琛. 南极洲纳尔逊冰帽浅层粒雪/冰的晶体结构特征[J]. 南极研究, 1994, 6(3): 20–24.]
- [18] Huang Cuilan, Li Zhongqin. Determination of major cations in snow and ice samples by atomic absorption spectrophotometer[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1994, 16(4): 346–350. [皇翠兰, 李忠勤. 原子吸收光谱仪对雪冰中基本阳离子的测定[J]. 冰川冻土, 1994, 16(4): 346–350.]
- [19] Qin Dahe. Outline of the workshop on the study of global biogeospheric chemical cycling record in Arctic and Antarctic ice cores[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1993, 15(3): 431–434. [秦大河. 南北极冰芯内的全球生物地球化学循环记录研究讨论会[J]. 冰川冻土, 1993, 15(3): 431–434.]
- [20] Pu Jianchen, Wang Ping, Huang Cuilan. Chemical characteristics of glacier ice, snow and water in the headwaters of the Yangtze River[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1988, 9(4): 14–19. [蒲健辰, 王平, 皇翠兰. 长江江源地区冰川冰、雪、水的化学特征[J]. 环境科学, 1988, 9(4): 14–

19.]

[21] Li Yuefang, Yao Tandong, Huang Cuilan. Spatial variations of chemical species in Guliya ice cap[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1993, 15(3) : 467 –473. [李月芳, 姚檀栋, 皇翠兰. 古里雅冰帽中化学成分的空间变化[J]. 冰川冻土, 1993, 15(3) : 467 –473.]

[22] Huang Cuilan, Pu Jianchen. The features of captions within glacier ice, snow and river water in the district of Xidatan Meikuang Glacier[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1995, 17(3) : 283 –288. [皇翠兰, 蒲健辰. 西大滩煤矿冰川区冰川冰、雪和河水的阳离子特征[J]. 冰川冻土, 1995, 17(3) : 283 –288.]

[23] Li Zongxing, He Yuanqing, Pang Hongxi, et al. Source of major anions and captions of snowpacks in the typical monsoonal temperate glacial region of China[J]. Acta Geographica Sinica, 2007, 62(9) : 992 –1001. [李宗省, 何元庆, 庞洪喜, 等. 我国典型季风海洋性冰川区雪坑中主要阴、阳离子的来源[J]. 地理学报, 2007, 62(9) : 992 –1001.]

[24] Gao Xinsheng, Zhu Guocai, Ren Jiawen, et al. Development and application of light-weight core drills for ice coring of glaciers in high mountains in China[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2012, 34(6) : 1364 –1370. [高新生, 朱国才, 任贾文, 等. 我国轻型高山机械钻机的发展和应用[J]. 冰川冻土, 2012, 34(6) : 1364 –1370.]

Matters needing attention in collection and pretreatment of snow and ice samples in chemical analysis

WANG Xiaoxiang, XIAO Cunde, GAO Xinsheng, GUO Zhilong,
CUI Xiaoqing, ZHAO Xueru, WANG Xiaobo
(State Key Laboratory of Cryospheric Science, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Snow and ice can be served as an important indicator to retrieve the past climate and environment conditions, which even covers hundreds of thousands of years. Its environmental record has become an important basis for studying climate and climate change. The chemical analysis of snow and ice samples is an important means to achieve this goal. Snow and ice chemical analysis, including snow and ice samples collection, transportation, ice core sample extraction and segmentation processes, are the key links. In this paper, the above key links are pointed out. In addition, due to a big issue of the current conventional ice-melting system (ICP-SMS), a new method continuous melting of discrete samples (CMDS) is presented, which can be used to analyze the incomplete particle dissolution and trace elements accurately.

Key words: snow and ice samples; chemical analysis; pretreatment

(本文编辑：武俊杰)