

海洋沉积物孔隙水中阴阳离子含量的 离子色谱法分析方法

葛 璐^{1,2}, 杨 涛^{1,2}, 杨竞红^{1,2,3}, 蒋少涌^{1,2}

(1 南京大学 地球科学系成矿作用国家重点实验室, 南京 210093; 2 南京大学 海洋地球化学研究中心, 南京 210093;
3 南京大学 海岸与海岛开发教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要:分别采用 Metrosep A Supp4-250 型阴离子柱和 Metrosep C 2-150 型阳离子柱, 以 1.8 mmol/L Na_2CO_3 + 1.7 mmol/L NaHCO_3 和 4 mmol/L 酒石酸 + 0.75 mmol/L 吡啶二羧酸为阴阳离子淋洗液, 用离子色谱仪来测定海洋沉积物孔隙水中阴离子 Cl^- 、 Br^- 和 SO_4^{2-} 浓度和阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度。特别是针对高 Cl^- 和高 Na^+ 背景下 Br^- 和 NH_4^+ 的测定做了专门分析, 得到了较理想的结果, 建立了一套离子色谱法测定海洋沉积物孔隙水中常见的阴阳离子含量的实验方法。

关键词:离子色谱; 孔隙水; 阴阳离子; 天然气水合物

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2006)04-0125-06

海底沉积物孔隙水中阴阳离子浓度异常作为地球化学异常的一种, 已经成为重要的天然气水合物勘查识别技术^[1-3]。大量研究表明, 海洋沉积物孔隙水中 Cl^- 质量浓度异常和 SO_4^{2-} 质量浓度梯度已成为两项最为重要的识别天然气水合物的地球化学指标^[4-6]。目前, 对海洋沉积物孔隙水中常见阴阳离子含量的分析已经作为一种常规方法, 应用于中国海域天然气水合物的地球化学勘查与研究工作中。

纪峰等^[7]对 Cl^- 、 SO_4^{2-} 色谱法与理化检验方法在最低检出限和检测时间方面进行了对比。 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的离子色谱法检出限均为 0.1 mg/L, 而理化法检出限分别为 1 和 5 mg/L; 用硝酸银法检测 Cl^- 需要 5 min, 用铬酸钡法检测 SO_4^{2-} 需要 40 min, 而用离子色谱法可在 10 min 内同时检测 2 种离子。可见, 离子色谱法降低了检测限, 且大大缩短了检测时间。陆洋等^[8]用离子色谱法测定 Br^- , 检出限达到 10 $\mu\text{g/L}$ 以下。钟志雄等^[9]用离子色谱法同时测定水中的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 各离子的检出限比 ICP、等速电泳法低一个数量级^[10-11]。离子色谱法不仅操作简单, 分析速度快, 检测限低 ($\mu\text{g/L}$), 灵敏度高, 重现性好, 而且能够实现多成分同时分离定量, 特别是对阴离子的价态形态分析的

突出优点^[12], 因此, 本文选择用离子色谱法分析海洋沉积物孔隙水样品中的阴阳离子。

1 实验

仪器:瑞士 Metrohm 公司 790-1 型通用离子色谱仪, Metrosep A Supp4-250 型阴离子柱和 Metrosep C 2-150 型阳离子柱, 保护柱, 抑制器, 电导检测器, 20 μL 进样环及其配套软件。

试剂:所用试剂均为分析纯, 所有溶液均用 Mill-Q 超纯水配制, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 标准溶液浓度为 1 000 mg/L, Br^- 标准溶液浓度为 100 mg/L, NH_4^+ 标准溶液浓度为 100 mg/L。

离子色谱分析条件为:

(1) 阴离子体系: 1.8 mmol/L Na_2CO_3 + 1.7 mmol/L NaHCO_3 为淋洗液, 经 0.45 μm 滤膜过滤并脱气, 流速 1.0 mL/min, 再生液为 100 mmol/L H_2SO_4 + 水, 流速一致。

(2) 阳离子体系: 4 mmol/L 酒石酸 + 0.75 mmol/L 吡啶二羧酸为淋洗液, 经 0.45 μm 滤膜过滤并脱气, 流速 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

在上述色谱条件下对阴阳离子的混合标准样品进行分析, 色谱图如图 1 所示。阴离子组分分离很

基金项目:国家高新技术研究开发计划(“863”)天然气水合物探测技术课题(2003AA611020/02); 天然气水合物资源综合评价及勘探开发战略研究项目(GZHZ200200203-04-02)

作者简介:葛璐(1982—), 女, 硕士, 从事海洋地球化学研究, E-mail: shyjiang@nju.edu.cn

收稿日期:2006-01-08; **改回日期:**2006-06-01. 周立君编辑

好,保留时间分别是: Cl^- 为 5.491 min, Br^- 为 7.950 min, SO_4^{2-} 为 14.969 min(图 1a)。阳离子各组分也分离得很好,保留时间分别是: Na^+ 为 5.121 min, NH_4^+ 为 5.805 min, K^+ 为 7.725 min, Ca^{2+} 为 15.177 min, Mg^{2+} 为 20.630 min(图 1b)。

2.2 校正曲线与精密度及检测限

配制阴离子 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 和阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 两个标准系列混合溶液,每个系列均是 3 种溶液。其中阴离子中 Cl^- 为 100、50、25 mg/L, Br^- 为 1、0.5、0.25 mg/L, SO_4^{2-} 为 10、5、2.5 mg/L。阳离子中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均为 5、10、20 mg/L。在上述色谱条件下测定,根据峰面积积分得到校正曲线,同时也测定了各离子的检测限和相对标准偏差,结果见表 1。从结果可以看出,各离子测量结果与标准值的相关系

表 1 校正曲线、相关系数、检测限和相对标准偏差

Table 1 Results of calibration curve equation, correlation coefficient, detection limit and relative standard deviation

离子	校正曲线	相关系数	检测限 /(mg/L) (信噪比为 3)	相对标准偏差 (RSD)
Cl^-	$Q=1.139A+120.597$	0.999 88	0.002	1.431%
Br^-	$Q=3.778A+1.261$	1.000 00	0.036	0.262%
SO_4^{2-}	$Q=2.264A+0.939$	0.999 96	0.024	0.838%
Na^+	$Q=1.372A-0.999$	0.999 97	0.018	0.753%
NH_4^+	$Q=1.394A+0.536$	0.999 96	0.042	0.811%
K^+	$Q=3.188A+0.593$	1.000 00	0.05	0.120%
Ca^{2+}	$Q=1.662A+0.646$	0.999 65	0.03	2.444%
Mg^{2+}	$Q=1.501A-0.939$	0.999 75	0.009	2.053%

注:Q 表示浓度(mg/L),A 表示峰面积。

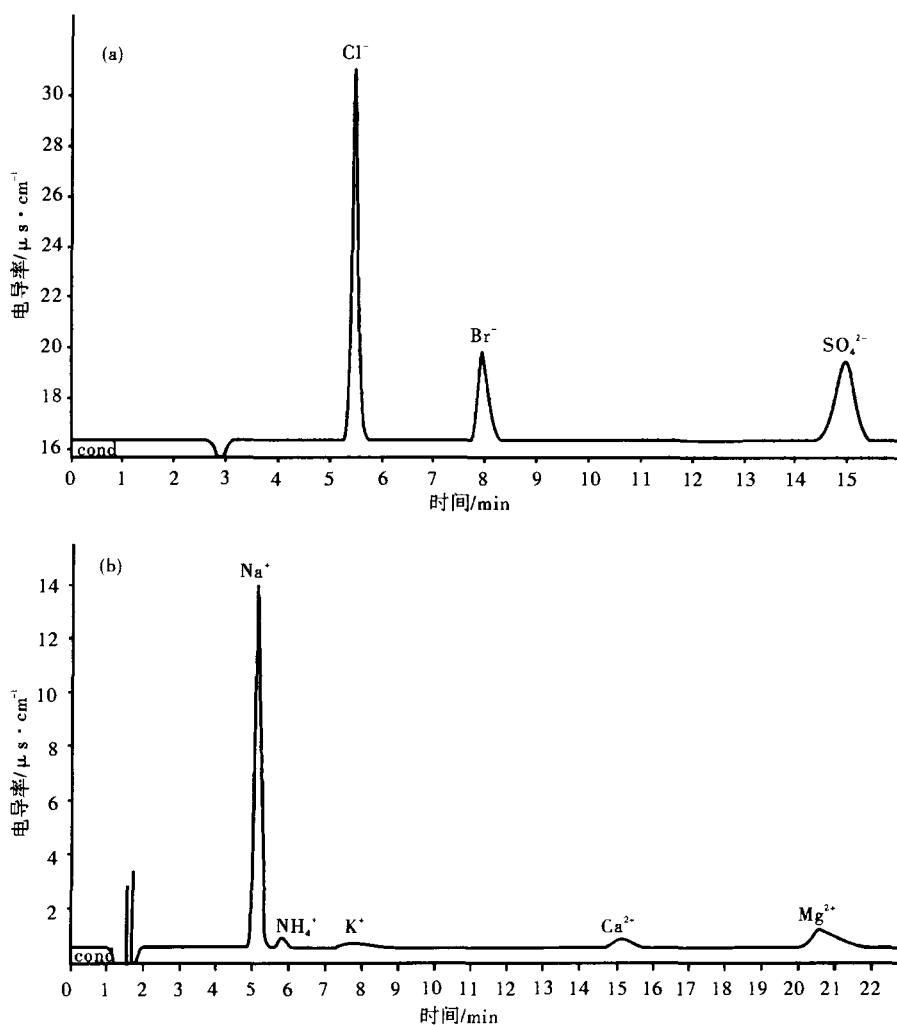


图 1 标准样品阴离子色谱图(a)和阳离子色谱图(b)

Fig.1 · Anion chromatogram(a) and cation chromatogram(b) of the standard solutions

数均大于0.999,相对标准偏差都小于3%,表明该方法线性良好,精密度高,检测限低。

2.3 孔隙水样品的测定

海洋沉积物孔隙水提取采用真空负压抽提法。岩心取上船后,对欲取孔隙水的一段,仔细刮去表面可能受到的污染,将干净的沉积物放入负压真空抽提装置中,一般可获得10 mL以上的孔隙水样品,放入干净的聚丙烯塑料瓶中,并在低温下冷藏。由于孔隙水从沉积物中获得,不可避免地混有杂质,测量前先用0.45 μm 微膜过滤样品。

2.3.1 阴离子测定

将过滤后的孔隙水样品稀释100倍后进行测定。可以看到,在高 Cl^- 背景下,与 Cl^- 出峰相近的 Br^- 仍可不受其干扰而准确测定(图2)。

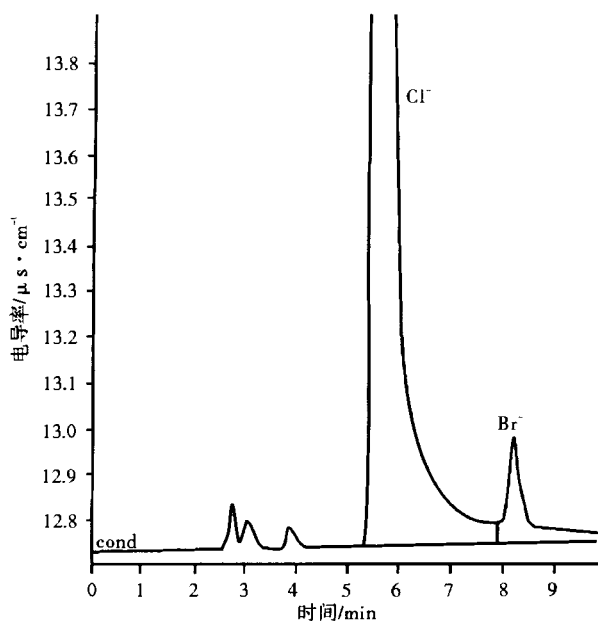


图2 孔隙水样品的阴离子图谱

Fig. 2 Anion chromatogram of pore water sample

2.3.2 阳离子测定

由于阳离子交换树脂对钠离子和铵离子的选择性相近,当一种离子大量存在时,另一种离子难以被测定^[13]。我们尝试了多种不同组合配比的淋洗液,找出分析时间短且分离效果好的淋洗液,测定孔隙水样品^[14]。

将过滤后的孔隙水样品用2 mmol/L硝酸稀释100倍,防止碱性条件下 Na^+ 与玻璃瓶反应,同时控制溶液的pH值,保证二价离子的重现性。

共配制了4种淋洗液,分别是:(1)4 mmol/L酒石酸;(2)4 mmol/L酒石酸+0.125 mmol/L冠

醚;(3)4 mmol/L酒石酸+0.75 mmol/L吡啶二羧酸+0.125 mmol/L冠醚;(4)4 mmol/L酒石酸+0.75 mmol/L吡啶二羧酸。

通过对比我们可以看出,4种淋洗液均可将 NH_4^+ 分离出来,但4 mmol/L酒石酸条件下的分析时间较长(36 min)(图3a),加入0.125 mmol/L冠醚后,分离效果加强(图3b),这是因为冠醚分子中有一定的空穴,金属离子可以钻到空穴中与醚键结合。 NH_4^+ 可与冠醚形成较稳定的配合物,因而 Na^+ 和 NH_4^+ 间的分离度大大提高^[14],但时间依旧过长(41 min)。再加入0.75 mmol/L吡啶二羧酸,大大缩短了2价离子的出峰时间,但却与 Na^+ 发生了部分重叠,影响了分离效果(图3c)。在4 mmol/L酒石酸+0.75 mmol/L吡啶二羧酸的淋洗液条件下,不仅 Na^+ 和 NH_4^+ 的分离效果好,而且分析时间也缩短到21 min,达到了目的(图3d)。

3 地质应用

目前,我们已成功地将这套离子色谱法应用到海洋沉积物孔隙水中阴阳离子含量的测量中^[14-15],并在中国南海北部海区的样品中发现了与天然气水合物相关的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度异常,表明该地区具有存在天然气水合物的极大可能,同时,进一步缩小了找矿靶区,指出在某些站位附近是最有可能赋存天然气水合物的靶区,值得进一步开展详查工作。

参考文献 (References)

- [1] 蒋少涌,凌洪飞,杨競红,等.同位素新技术方法及其在天然气水合物研究中的应用[J].海洋地质动态,2001,7:24-29. [JIANG Shao-yong, LING Hong-fei, YANG Jing-hong, et al. Isotope new technology and its application to researching gas hydrates[J]. Marine Geology Development, 2001, 7: 24-29.]
- [2] 蒋少涌,凌洪飞,杨競红,等.海洋浅表层沉积物和孔隙水的天然气水合物地球化学异常识别标志[J].海洋地质与第四纪地质,2003,23:87-94. [JIANG Shao-yong, LING Hong-fei, YANG Jing-hong, et al. Gas hydrate geochemical anomaly from shallow sediments and pore waters[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2003, 23: 87-94.]
- [3] 凌洪飞,蒋少涌,倪培,等.沉积物孔隙水地球化学异常:天然气水合物存在的指标[J].海洋地质动态,2001,7:34-37. [LING Hong-fei, JIANG Shao-yong, NI Pei, et al. Geochemical anomaly of pore waters from marine sediments: An indicator for gas hydrate[J]. Marine Geology Development, 2001, 7: 34-37.]
- [4] Hesse R, Harrison W. Gas hydrates (Clathrates) causing pore water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-wa-

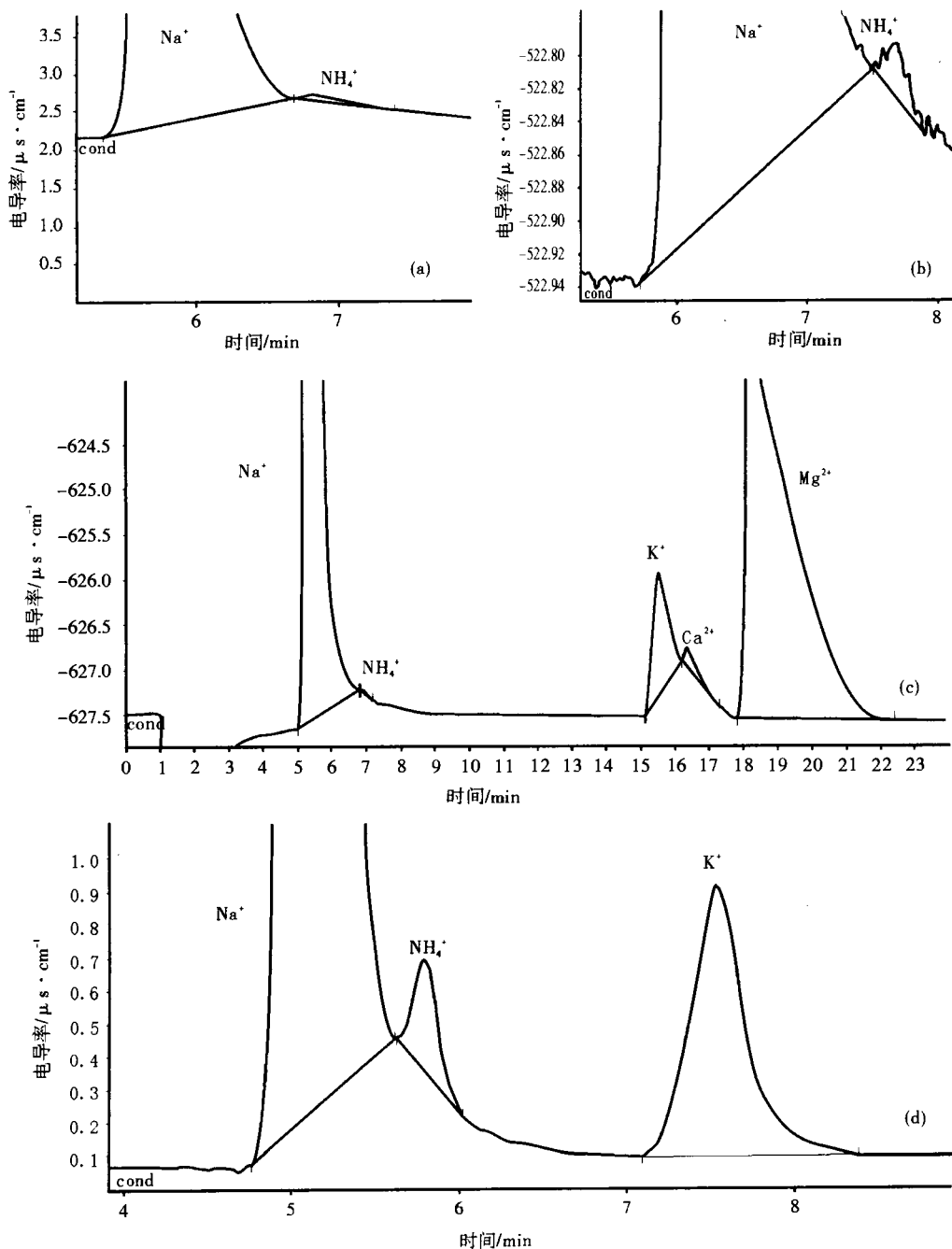


图 3 孔隙水样品在不同淋洗液条件下的阳离子图谱

a. 4 mmol/L 酒石酸; b. 4 mmol/L 酒石酸+0.125 mmol/L 冠醚; c. 4 mmol/L 酒石酸+0.75 mmol/L 吡啶二羧酸+0.125 mmol/L 冠醚; d. 4 mmol/L 酒石酸+0.75 mmol/L 吡啶二羧酸

Fig. 3 Cation chromatogram of pore water sample in different elutions

a. 4 mmol/L tartaric acid; b. 4 mmol/L tartaric acid+0.125 mmol/L $C_{12}H_{24}O_6$; c. 4 mmol/L tartaric acid+0.75 mmol/L $C_7H_5NO_4$ +0.125 mmol/L $C_{12}H_{24}O_6$; d. 4 mmol/L tartaric acid+0.75 mmol/L $C_7H_5NO_4$

ter sedimentary sections of terrigenous continental margins [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1981, 55: 453-462.

- [5] Borowski W S, Paul C K, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates[J]. Marine Geology, 1999, 159: 131-154.

- [6] Ussler III W, Paul C K. Ion exclusion associated with gas hy-

drate deposits[C]//Paul C K, Dillon W P. Natural Gas Hydrates: Occurrences, Distribution, and Detection. Geophysical Monograph. Washington: American Geophysical Union, 2001. 124: 41-52.

- [7] 纪峰, 邢艳, 马强, 等. DX-120 型离子色谱仪在水质检测中的应用[J]. 化学工程师, 2001, 6(3): 40-41. [JI Feng, XING Yan, MA Qiang, et al. Application of ion chromatograph in water

- quality testing[J]. Chemical Engineer, 2001, 6(3): 40-41.]
- [8] 陆洋,林奇. 离子色谱法测定水中微量卤化物及卤素含氧酸盐[J]. 净水技术, 2002, 21(2): 41-43, 47. [LU Yang, LIN Qi. Determination of trace amount of halides and salts of haloid oxyacid in water by ion chromatographic method[J]. Water Purification Technology, 2002, 21(2): 41-43, 47.]
- [9] 钟志雄,杜达安,梁旭霞,等. 离子色谱法同时测定样品中的 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(6): 645-650. [ZHONG Zhi-xiong, DU Da-an, LIANG Xu-xia, et al. Simultaneously determination of Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} in samples by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2000, 10(6): 645-650.]
- [10] 胡荣宗,郑金建,刘文远,等. 等速电泳法同时检测 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ [J]. 分析仪器, 1999, 12: 47-50. [HU Rong-zong, ZHENG Jin-jian, LIU Wen-yuan, et al. Simultaneous determination of K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} and NH_4^+ by isotachopheresis[J]. Analytical Instrumentation, 1999, 12: 47-50.]
- [11] 袁雪芬,郑俊荣,唐忠宁,等. ICP-AES 法同时测定天然饮用矿泉水中 Li 等 19 种元素[J]. 中国公共卫生, 1999, 15(8): 727-728. [YUAN Xue-fen, ZHENG Jun-rong, TANG Zhong-ning, et al. Simultaneous determination of 19 elements in mineral water by ICP-AES[J]. China Public Health, 1999, 15(8): 727-728.]
- [12] 牟世芬,刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 化学工业出版社, 2003: 6-8. [MOU Shi-fen, LIU Ke-na. Method and application of ion chromatography[M]. Chemistry Industry Publishing Company, 2003: 6-8.]
- [13] 吴涤尘,阎炎,韩恒斌. 低压离子色谱法测定水和酸雨样品中的 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子[J]. 环境化学, 1996, 15(5): 441. [WU Di-chen, YAN Yan, HAN Heng-bin. Determination of cations (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} and Mg^{2+}) in water and acid rain by low pressure ion chromatography[J]. Environmental Chemistry, 1996, 15(5): 441.]
- [14] 杨涛,蒋少涌,杨竞红,等. 孔隙水中 NH_4^+ 和 HPO_4^{2-} 浓度异常: 一种潜在的天然气水合物地球化学勘查新指标[J]. 现代地质, 2005, 19(1): 55-60. [YANG Tao, JIANG Shao-yong, YANG Jing-hong, et al. Anomaly of ammonia and phosphate concentration in pore waters: A potential geochemical indicator for prospecting marine gas hydrate[J]. Geoscience, 2005, 19(1): 55-60.]
- [15] 蒋少涌,杨涛,薛紫晨,等. 南海北部海区海底沉积物中孔隙水的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度异常特征及其对天然气水合物的指示意义[J]. 现代地质, 2005, 19(1): 45-54. [JIANG Shao-yong, YANG Tao, XUE Zi-chen, et al. Chlorine and sulfate concentrations in pore waters from marine sediments in the north margin of the South China Sea and their implications for gas hydrate exploration[J]. Geoscience, 2005, 19(1): 45-54.]

ION CHROMATOGRAM METHOD FOR ANALYZING ANIONS AND CATIONS IN PORE WATER FROM MARINE SEDIMENTS

GE Lu^{1,2}, YANG Tao^{1,2}, YANG Jing-hong^{1,2,3}, JIANG Shao-yong^{1,2}

(1 State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2 Center for Marine Geochemistry Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

3 Ministry of Education Key Laboratory for Coastal and Island Development, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: We use ion chromatogram technique to determine the anion and cation ion concentrations in pore waters. Metrosep A Supp4-250 type column and 1.8 mmol/L Na_2CO_3 + 1.7 mmol/L NaHCO_3 mixed solution in anion system are used to determine concentrations of Cl^- , Br^- and SO_4^{2-} in pore water, and Metrosep C 2-150 type column and 4 mmol/L tartaric acid + 0.75 mmol/L $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ mixed solution in cation system are used to determine concentrations of Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} . The results indicate that correlation coefficient between measured and standard values for each ion in standard solutions preponderates over 0.999. The detection limit is less than 0.5 mg/L, and the relative standard deviation is better than 3%. In particular, we carried out special experiment to measure Br^- concentration under high Cl^- concentration background as well as NH_4^+ concentration under high Na^+ concentration background. Right now, a tentative ion chromatograph method for analyzing concentrations of cations and anions in pore water from marine sediments has been established in our lab. This method has been proved to be rapid, simple, sensitive, and accurate.

Key words: ion chromatograph; pore water; cation; anion; gas hydrate