

介形类壳体中 Sr/Ca 及 Mg/Ca 比值的 ICP - AES 测定

朱育新 吉 磊 王苏民

(中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊沉积与环境开放研究实验室, 南京 210008)

摘要 沉积物中介形类壳体的 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值可用于湖泊古盐度和古温度的重建。本文从双通道顺序扫描式 ICP - AES 的特点出发, 对 μg 级介形类样品中的低含量元素 Sr 和 Mg 选择最灵敏谱线和最佳通道, 对各项条件进行最优化。Sr 和 Mg 的检测限分别为 $1.1\mu\text{g/L}$ 和 $1.4\mu\text{g/L}$ 。本文以此法准确测定了介形类样品中 Sr/Ca 比值和 Mg/Ca 比值, 回收率实验结果令人满意。

关键词 介形类壳体 μg 级 ICP - AES 优化条件 Sr/Ca、Mg/Ca 比值

1 前言

介形类是湖泊中常见的微体节肢动物, 因其壳体为方解石质, 所以在埋葬后易于保存为化石。由于介形类对于湖泊水体环境如温度、盐度、营养状态等非常敏感, 在古湖泊学中其化石属种和组合是用以恢复湖泊古生态、古环境的重要手段之一。近十几年来, 国内外一些学者通过野外采样和实验培养的方法, 探讨了介形类壳体中 Sr、Mg 含量与水介质中 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 以及温度的关系^[1~3]。运用这一关系, 可以对湖泊沉积物中介形类壳体的 Sr、Mg 元素进行含量测定, 用以定量或半定量恢复湖泊古盐度甚至古温度。这方面的研究实例有澳大利亚 Keilambete 湖^[1]、阿尔及利亚 Hassi el Mejna 地区全新世湖泊沉积物^[4]、美国达科他州 Devils 湖^[2]、克什米尔地区晚第四纪地层^[5]、中国青海湖^[6]等。笔者在对青藏高原东北部若尔盖 RM 孔岩心研究时发现湖泊沉积物中介形类分布丰富, 通常每百克干样中可达数瓣至数十瓣, 且连续性较好, 这为青藏高原古环境演化研究提供了良好的材料^[7]。

由于单个介形类壳体质量轻, 而且挑选和清洗较为繁琐, 不易获取足够数量的壳体进行准确称重, 所以一般均采用测定相对含量求 Sr/Ca、Mg/Ca 比值的方法, 例如 Engstrom 等^[2]采用直流等离子体发射光谱仪、Holmes 等^[5]采用同时型多通道电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP - AES)、赵泉鸿等^[3]采用质子激发 X 荧光分析(PIXE)技术测定壳体的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值。笔者采用顺序型双通道 ICP - AES^[8], 利用其灵活选择谱线和通道的优势, 优化各项条件和参数, 以最佳灵敏度同时测定了壳体的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值, 较好地满足了研究要求。

• 国家科委“八五”攀登计划项目(029 - 02 - 02)和中国科学院“八五”重大科研项目(KJ85 - 07 - 02 - 01)联合资助。

收稿日期: 1994 - 12 - 20; 接受日期: 1995 - 02 - 18。

作者简介: 朱育新, 男, 1967 年生, 助理工程师。1990 年毕业于中国科学技术大学应用化学系。现主要从事 ICP 元素分析、元素地球化学与古环境研究。

2 实验

2.1 仪器和试剂

2.1.1 仪器 美国仪器实验公司 IL PLASMA 200 型顺序扫描式双通道电感耦合等离子体原子发射光谱仪^[8]。

2.1.2 试剂 水由蒸馏水经去离子交换,再经石英亚沸蒸馏器蒸馏而得,为亚沸水。盐酸由优级纯盐酸等温蒸馏而得。Ca、Sr、Mg 标准溶液由光谱纯试剂用盐酸溶解配成储备液,用时稀释到所需浓度。

2.2 样品前处理

取沉积物约 100g 用水浸泡,过 100 目筛网,烘干后在双目镜下人工挑选出介形类化石壳体。从介形类化石样品中挑选 *Ilyocypris bradyi* 成年体各 15~20 瓣,置于蒸馏水中再次浸泡,并滴入少量 5% H_2O_2 溶液以除去壳体表面有机质并分散表面粘土,最后在双目镜下用细毛刷蘸亚沸水仔细清洗直至表面干净后晾干,不称重放入预先用 6 mol/L HCl 浸泡后洗净并干燥的小试管中。测定前加入 3.0mL 0.5 mol/L HCl 溶液,等溶解完全后摇匀待测。

2.3 选择分析线及通道

由于样品中 Sr 和 Mg 的含量很低,有的甚至接近检测限,所以均选用最灵敏线。Sr 为 407.77 nm, Mg 为 279.55 nm,而 Mg 279.55 nm 线可用真空通道检测,以减少空气中氧的吸收而提高灵敏度^[9]。由图 1 中(a)和(b)比较可看出,同一浓度的 Mg 在真空通道比在空气通道中发射强度大(Ca 选择 317.93 nm 线)。

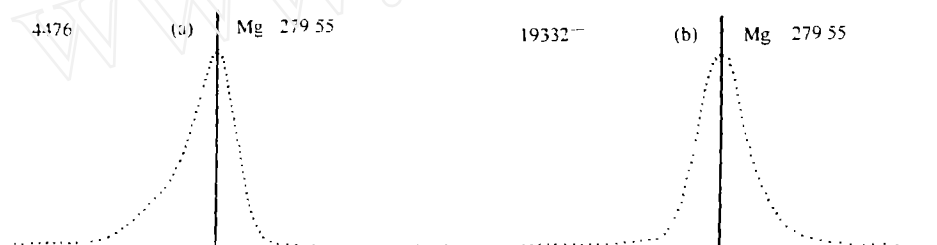


图 1 610 μ g/L Mg 标准在空气通道和真空通道中 279.55nm 线的发射光谱(左上角数值为发射强度)
(a)空气通道;(b)真空通道

Fig. 1 Emission spectrum near 279.55 nm of Mg under air and vacuum channels
for a 610 μ g/L Mg standard in (a) air channel; and (b) vacuum channel

2.4 选择观测高度

对待测定元素进行观测高度最佳化程序,以选择最佳观测高度。Sr407.77nm 和 Ca317.93nm 的最佳观测高度分别为 18mm 和 16mm(图 2)。

2.5 选择积分时间

一般说来,延长积分时间,既能提高精密度,又能降低检测限。由图 3^①可看出,随着积

① Danton D N. Inductively coupled plasma methods manual. Instrumentation Laboratory (Far East) Ltd. One Burt Road, MA 01810, USA. January, 1984

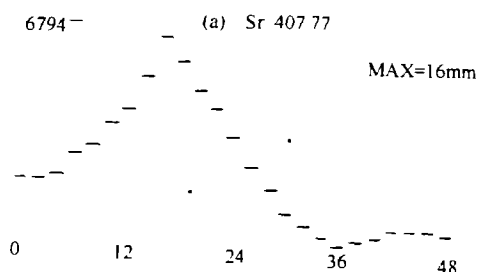


图 2 631 µg/L Sr 标准在 407.77nm 的炬管轮廓扫描

Fig. 2 Torch profile at the 407.77nm Sr for a 631 µg/L Sr standard

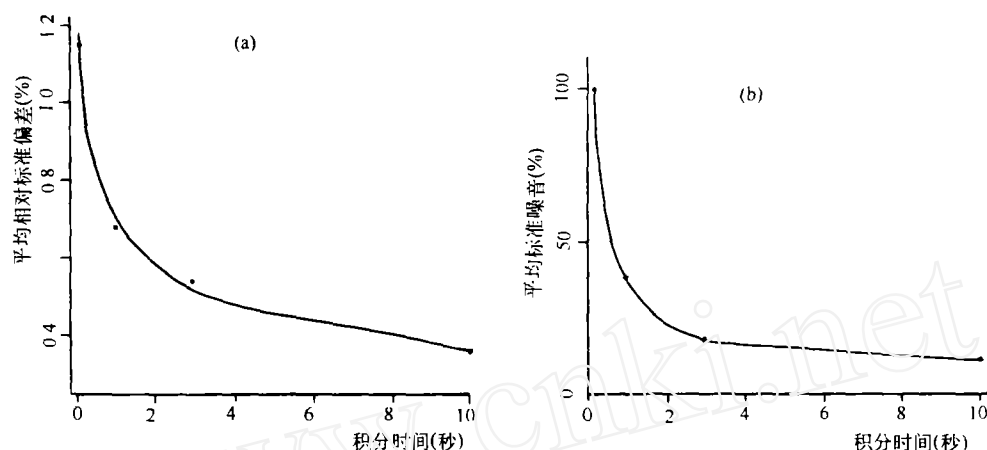


图 3 以积分时间为函数的平均相对标准偏差(a)和背景平均标准噪音(b)

Fig. 3 Average relative standard deviation (a) and average normalized noise in the background (b), shown as a function of integration time

分时间的延长,平均标准噪音和平均相对标准偏差都降低,也就是检测限降低同时精密度提高。但是两者在 0.1~3.0s 之间均有最显著的改善,在以后较长时间里,改善都很少,况且积分时间的增加,会导致分析时间的增加,从而增加样品消耗量。因此,本法选定 Sr 和 Mg 的积分时间均为 3.0s, Ca 的积分时间为 1.0s,这样既满足了测定要求,又不至于消耗过多的样品量。

2.6 检测限测定及比较

本方法的检测限以 0.5 mol/L HCl 空白溶液测定值的三倍标准偏差来计算,并与通常采用的 Mg 279.55nm (空气通道)和 Mg 285.21nm(空气通道)及 Sr 421.55nm 比较(表 1),可见本法的检测限有较大改善,较好地满足了测定要求。

表 1 各元素在不同波长和不同通道的检测限(*指本法采用的波长和通道)

Tab.1 Determination limits of every elements under various wavelengths and channels

元 素	Mg*	Mg	Mg	Sr*	Sr	Ca*
波 长(nm)	279.55	279.55	285.21	407.77	421.55	317.93
通 道	真空	空气	空气	空气	空气	空气
检测限(µg/L)	1.4	2.1	4.0	1.1	1.8	16

3 结果与讨论

3.1 测定结果

采用以上选定的参数测定两个介形类样品溶液(1号样品和2号样品),同时测定了蒸馏水和0.5 mol/L 优级纯 HCl 溶液(表2)。由于样品不称重,故无法计算绝对含量,但不影响计算 Sr/Ca 和 Mg/Ca 的比值。

3.2 精密度测定

选择2号样品进行9次测定,结果表明,Ca、Sr 和 Mg 的相对标准偏差(RSD)分别为0.47%、3.36%和1.18%(表3)。

表3 2号样品9次测定结果

Tab. 3 Nine determination results of sample 2

次 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值	RSD(%)
Ca (mg/L)	17.14	17.20	17.24	17.24	17.25	17.25	17.29	17.46	17.28	17.26	0.47
Sr ($\mu\text{g/L}$)	12.5	13.9	13.0	13.7	13.7	13.8	13.5	12.9	13.5	13.4	3.36
Mg ($\mu\text{g/L}$)	55.0	55.8	56.1	56.2	56.8	57.2	56.9	55.6	55.8	56.2	1.18

表4 各元素的回收率

Tab. 4 Recovery of every elements

元素	原测定值	加入量	测定值	回收率(%)
Ca (mg/L)	5.10	5.00	4.91	97
Sr ($\mu\text{g/L}$)	14.2	12.6	14.5	108
Mg ($\mu\text{g/L}$)	29.9	30.5	32.0	106

含量,计算回收率(表4)。

4 结论

利用顺序型双通道 ICP-AES 的优点,对介形类壳体的痕量元素 Sr、Mg 进行测定。通过选择最灵敏谱线和最佳通道,并适当延长积分时间,降低了检测限。利用本法能测定 μg 级介形类样品的 Sr/Ca、Mg/Ca 比值,本研究不仅为青藏高原 RM 孔古环境分析提供一项重要的古环境指标,而且可以推广到其它地区沉积环境的研究,有着广阔的应用前景。

致谢 中国科学院南京地质古生物研究所勾韵娴研究员帮助鉴定介形类属种,中国科学院贵阳地球化学研究所王世杰副研究员提供实验帮助,在此深表谢意。

表2 样品测定结果("<"指低于检测限)

Tab. 2 Determination results of samples

样品	Ca(mg/L)	Sr($\mu\text{g/L}$)	Mg($\mu\text{g/L}$)
1号样品	5.10	14.2	29.9
2号样品	17.25	13.5	56.2
蒸馏水	0.05	<	19.5
0.5 mol/L HCl	0.17	<	<

3.3 标准回收实验

从所测定的1号样品溶液中准确吸取1.0 mL 溶液加入到试管中,加入1.0 mL 标准溶液,此标准溶液中 Ca、Sr 和 Mg 的浓度分别为 5.00 mg/L、12.6 $\mu\text{g/L}$ 和 30.5 $\mu\text{g/L}$,摇匀后重测其

参 考 文 献

- 1 Chivas A R, De Deckker P and Shelley J M G. Magnesium content of non-marine ostracod shells: a new palaeosalinometer and palaeothermometer. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1986, **54**: 43~61
- 2 Engstrom D R and Nelson S R. Paleosalinity from trace metals in fossil ostracods compared with observational records at Devils Lake, North Dakota, USA. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1991, **83**: 295~312
- 3 赵泉鸿,戴中宁,任炯刚等. 活介形虫壳体中 Mg/Ca 比值与温度和盐度关系的实验. *科学通报*, 1994, **39**: 1409~1412
- 4 Gasse F, Fontes J C, Plaziat J C, *et al.* Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from north Sahara. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1987, **60**: 1~46
- 5 Holmes J A, Hales P E and Street-Perrott F A. Trace-element chemistry of non-marine ostracods as a means of palaeolimnological reconstruction: An example from the quaternary of Kashmir, North India. *Chemical Geology*, 1992, **95**: 177~186
- 6 张彭熹,张保珍,钱桂敏等. 青海湖全新世以来古环境参数的研究. *第四纪研究*, 1994, (3): 225~238
- 7 吉 磊,朱育新,王苏民. 介形类微量元素分析应用于若尔盖盆地 RM 孔的古环境解释. 见:青藏高原形成演化、环境变迁与生态系统研究学术论文年刊(1995). 北京:科学出版社,1996(印刷中)
- 8 钱君龙,朱育新. IL PLASMA 200 独特的半定量分析程序的应用. *分析测试技术与仪器*, 1993, (4): 47~53
- 9 Danton D N and David A L. Inductively coupled plasma emission lines in the vacuum ultraviolet. *Applied Spectroscopy*, 1985, **39**(6): 968~976

DETERMINATION OF SR/CA AND MG/CA RATIOS IN OSTRACOD SHELLS WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

Zhu Yuxin Ji Lei Wang Sumin

(Lake Sediment and Environment Laboratory, Nanjing Institute of Geography & Limnology, CAS, Nanjing 210008)

Abstract

Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ostracod shells in lacustrine sediments can be used to reconstruct the palaeotemperature and palaeosalinity of lakes. According to the characteristics of the double channel sequential scan inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP - AES), the most sensitive emission lines and optimum channels are chosen to determine trace Sr and Mg of gamma grade ostracod shells sample, while all determined conditions are optimized. The detection limits of Sr and Mg are 1.1 $\mu\text{g/L}$ and 1.4 $\mu\text{g/L}$ respectively. In this paper, Sr/Ca and Mg/Ca ratios are accurately determined, and the recovery test is satisfactory.

Key Words Ostracod shells, gamma grade, ICP - AES, optimum condition, Sr/Ca and Mg/Ca ratios