

微量生物碳酸盐 ICP-OES 元素分析中的仪器优化

路波^{1,2}, 于心科¹, 常凤鸣¹, 仇晓华^{1,2}, 南青云¹

(1. 中国科学院 海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 为优化电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试微量生物碳酸盐中元素含量的工作条件, 在 Thermo-Fisher 公司生产的 iCAP 6300 Radial 型 ICP-OES 上, 对 1 050 组仪器条件、32 种不同组成的标准溶液、36 个谱线对和两种仪器校正工作曲线进行了测试; 借助开源科学计算软件 Scilab 数据插值和可视化技术对测试数据进行了比较分析。结果表明, 该仪器测试微量生物碳酸盐中 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值的最佳条件为: 雾化器, 0.1 mL/min 同心雾化器; 冷却气流量, 缺省设置 12 L/min; 辅助气流量, 0.5 L/min; 雾化气压力, 0.24 MPa; 蠕动泵速, 16 r/min; RF 功率, 1 000 W; 观察高度, 15 mm; 谱线, Ca 373.690 nm, Mg 279.553 nm {121}, Sr 407.771 nm; 仪器校准工作曲线为强度-浓度工作曲线。

关键词: ICP-OES; Scilab; 生物碳酸盐; 仪器优化

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)06-0001-07

生物碳酸盐(珊瑚、贝壳、有孔虫、钙质超微化石和介形虫等)广泛存在于海洋沉积物中, 其主要化学成分为 CaCO_3 , 并含有微量 Mg、Sr 等元素。近年来, 生物碳酸盐中的元素比值 Mg/Ca、Sr/Ca 已被广泛应用于古海洋环境的重建^[1-10]。在生物碳酸盐微量元素分析中, 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)因成本相对低廉、维护简单、操作方便和可对多个元素快速同时测定等特点而被广泛应用^[2, 5, 11-14]。通常, 在对生物碳酸盐进行 ICP-OES 分析时, 所获得的样品量一般很少, 使得分析溶液中微量元素的浓度很低, 这对分析灵敏度提出了很高的要求; 同时由于生物碳酸盐的样品量常变化很大(以有孔虫为例, 常见固体样品量约 $10\sim 10^3 \mu\text{g}$), 使得分析溶液的浓度也变化不一, 形成明显的 Ca 元素基体效应^[2, 15]。虽然 de Villiers 等^[15]提出可通过使用强度比-浓度比工作曲线的方式消减, 但对此方法的实验论证还很少, 需进行更多的评估。

除此之外, 由于 ICP-OES 仪器间性能的差异和选择测试项目的不同, 分析之前常需优化仪器参数(雾化气压力、蠕动泵速、RF 功率和观察高度, 谱线选择等)以求取得最佳分析结果^[16-17]。但是, 针对生物碳酸盐 ICP-OES 分析, 如何优化分析仪器参数的报道尚不多见。本文就仪器参数变化对分析性能的影响进行了实验, 并利用开源科学运算软件 Scilab 三维数据插值和可视化技术进行了直观展示, 确定了最佳仪器参数组合。同时, 对影响分析结果的谱线

对组合、工作曲线类型也进行了考察。实验结果对生物碳酸盐的微量元素分析有重要帮助, 对其他类型样品的分析也有重要参考价值。

1 材料和方法

1.1 试剂和溶液

存放溶液的容器皆为 Nalgene 公司生产的高密度聚乙烯(HDPE)瓶。使用前用 1 mol/L 分析纯硝酸浸泡 1 周以上, 重蒸馏水冲洗 5 遍, 去离子水(由重蒸馏水经 Pall® Purelab Classic 型纯水机制得, 电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega$)冲洗一遍, 60 °C 烘干或冻干备用。

标准溶液均按重量法配置。先将高纯固体药品 CaCO_3 、 SrCO_3 、 MnCO_3 、 Fe_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (美国 Sigma 公司生产)溶解于高纯硝酸(质谱纯级, 江苏晶玻试剂有限公司)溶液中配置成高浓度单元素标液, 再按需要配置成不同组成的溶液系列(表 1)。

收稿日期: 2010-06-10; 修回日期: 2010-12-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2007CB815903); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-221); 中国科学院海洋研究所知识创新工程青年人才领域前沿项目(No. 2007-10); 国家自然科学基金青年科学基金项目(40906038); 海洋地质国家重点实验室开放基金项目(MG0903)

作者简介: 路波(1982-), 男, 江苏沛县人, 博士研究生, 主要从事地球化学和古海洋学研究, 电话: 0411-84783433, E-mail: luboemail@gmail.com; 于心科, 通信作者, 电话: 0532-82898533, E-mail: xyu@ms.qdio.ac.cn

表 1 实验中用到的标准溶液

Tab. 1 The standard solutions in experiments

溶液	Ca($\mu\text{g/g}$)	Mg (ng/g)	Sr (ng/g)	Mg/Ca (mmol/mol)	Sr/Ca (mmol/mol)
空白	0	0	0	—	—
1	8.19	9.91	22.66	1.99	1.27
2	10.24	12.38	28.32	1.99	1.27
3	12.01	14.52	33.22	1.99	1.27
4	14.28	17.27	39.5	1.99	1.27
5	16.41	19.84	45.39	1.99	1.27
6	20.39	24.65	56.39	1.99	1.27
7	30.65	37.06	84.77	1.99	1.27
8	40.91	49.46	113.15	1.99	1.27
9	61.58	74.45	170.32	1.99	1.27
10	102.01	123.34	282.14	1.99	1.27
11	123.32	149.1	341.07	1.99	1.27
12	15.88	9.61	25.75	1	0.74
13	15.84	11.95	28.98	1.24	0.84
14	15.91	14.37	35.09	1.49	1.01
15	15.9	16.81	40.38	1.74	1.16
16	15.97	24.11	57.97	2.49	1.66
17	15.98	38.39	86.6	3.96	2.48
18	15.97	49.28	115.93	5.09	3.32
19	15.98	73.2	174	7.55	4.98
20	15.93	121.5	288.76	12.58	8.29
21	15.94	144.95	346.83	14.99	9.95
22	7.89	19.15	46.07	4	2.67
23	9.94	19.24	46.41	3.19	2.14
24	11.9	19.25	46.3	2.67	1.78
25	13.77	19.05	46.28	2.28	1.54
26	19.83	19.19	46.69	1.6	1.08
27	30.63	19.26	46.37	1.04	0.69
28	40.82	19.28	46.66	0.78	0.52
29	60.61	19.22	46.42	0.52	0.35
30	100.77	19.16	46.68	0.31	0.21
31	121.13	19.28	46.51	0.26	0.18
33	16.20	19.39	45.04	1.97	1.27
52	0	0	0	—	—
54	28.44	54.52	71.21	3.16	1.15
55	43.11	83.17	107.88	3.18	1.14
56	94.86	181.95	238.92	3.16	1.15
57	29.64	0	0	0	0
58	28.44	24.71	40.98	1.43	0.66
59	28.61	54.23	72.69	3.13	1.16
60	28.66	93.83	109.14	5.4	1.74
61	28.45	191.64	299.44	11.11	4.81
62	28	56.55	73.46	3.33	1.2
63	15.56	30.93	40.04	3.28	1.18

1.2 仪器介绍

实验中所用 ICP-OES 系赛默飞世(Thermo-Fisher)公司生产的 iCAP 6300 Radial 型。仪器为径向观测方式, 配备中阶梯光栅和电荷注入式固体检测器(CID), 检测波长为 166 ~ 847 nm。27.12 MHz 高频固态发生器的功率在 750 ~ 1 500 W 范围内连续可调, 蠕动泵在 0 ~ 125 r/min 范围内连续可调。分析时选用 Ar 气为工作气体, 冷却气固定为 12 L/min, 辅助气 0.5 L/min, 雾化器为 GE 公司生产的 0.1 mL/min 的微量玻璃同心雾化器。

1.3 Scilab 介绍

Scilab 软件由法国国立信息与自动化研究院(INRIA)和法国国立桥梁学院(ENPC)开发, 于 1994 年开始向外界提供完全开放的源代码, 于 2001 年起由中法联合实验室在中国推广, 具有矩阵运算、数值运算、程序设计和丰富的绘图功能等。本研究使用该软件完成了仪器参数优化环节中对测试数据的数据插值和三维图示。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数优化

在利用 ICP-OES 分析时, 雾化气压力(NP)、观察高度(VH)、高频发生器功率(RF)和蠕动泵速(PS)的变化对分析性能影响显著, 可以用谱线强度(INT)和信背比(IBR)来考察。

INT 指谱线的强度, INT 越高, 说明对分析元素浓度变化的响应越灵敏, 检测限也低; 但 INT 太高也意味着对其他谱线的干扰增强, 有时过高将出现溢出检测器检测能力而使分析失败的现象, 即信号过饱和问题。IBR 为谱线强度和背景强度的比值, 值越高, 则背景相对影响越小, 越有利于分析的准确

性和精确性; 反之, 则分析的准确性和精确性越低。

雾化气在雾化器处和分析溶液一起形成气溶胶, 随后经雾室、矩管进入等离子体。当 NP 增大时, 单位时间内被携带进入等离子体的气溶胶增多, 分析元素相应谱线的 INT 增强, IBR 升高。但当 NP 过高时, 气溶胶将很快穿过等离子体, 会因停留时间过短来不及被充分激发; 另一方面则因气溶胶的冷却作用进一步降低被激发的比例, 从而造成谱线 INT 升高到一定峰值后下降, 但是 IBR 却会一直增大。

VH 为分析谱线在等离子体上的采集位置。随 VH 增加, 谱线 INT 将减小, 但 IBR 增大。

高频发生器为等离子体提供能量。RF 越大, 元素被激发的比例越高, 谱线 INT 越高; 但是增高到一定值后, INT 随 RF 增加而增加的幅度将逐渐减小, 直至几无变化。同时由于干扰谱线强度增加、背景辐射增强等原因, IBR 将持续减小。

蠕动泵将分析溶液提升至雾化器处, 当 PS 增大时, 溶液提升量增加, 气溶胶中液滴浓度将增加, 此时的谱线 INT 增强, IBR 升高。但 PS 过大, 雾化效率降低, 气溶胶对等离子体的冷却作用增强。此时, INT、IBR 随 PS 升高的幅度将减小。如果继续增大 PS, INT、IBR 将不增反降。

为考查 NP、VH、RF、PS 对 INT 和 INT、IBR 的影响, 并针对生物碳酸盐的元素组成特点, 配置了 Ca 浓度为 16.20 $\mu\text{g/g}$ 、Mg 浓度 19.39 ng/g 、Sr 浓度 45.04 ng/g 的标准溶液(33)(表 1)考察了不同 NP、VH、RF、PS 条件下 INT 和 IBR 的变化情况。实验中选择了谱线 Mg27951(279.553 nm, 121 级次)、Sr4077(407.771 nm)^[11]和 Ca3736(373.693 nm)为分析谱线, 共考察了 NP 在 0.16~0.24 MPa 之间、PS 在 8 ~ 24 r/min 之间、RF 在 1 000~1 300 W 之间、VH 在 9~19 mm 之间的仪器参数组合, 共计 1 050($5 \times 5 \times 7 \times 6$)种(表 2)。

表 2 ICP-OES 优化中部分参数考察范围

Tab. 2 Range of experimental parameters in ICP-OES Optimization

雾化气压力(NP)(MPa)	蠕动泵速(PS)(r/min)	高频发生器功率(RF) (W)	观察高度(VH) (mm)
0.16	8	1 000	9
0.18	12	1 050	11
0.20	16	1 100	13
0.22	20	1 150	15
0.24	24	1 200	17
—	—	1 250	19
—	—	1 300	—

对应每一条谱线, 得到 1 050 个 INT(IBR)值, 先按 NP 取值分为 5 组, 每组包括 210(5 × 7 × 6)个 PS、RF 和 VH 组合下对应的 INT(IBR)值。在 Scilab 中以 PS、RF、VH 为坐标轴构建三维空间, 将 NP 分组中每组 210 个 INT(IBR)值在此空间中插值求出一定间

隔等值点的 PS、RF、VH 坐标, 并连接成面得到在 PS、RF、VH 三维空间中 INT(IBR)等值面的分布(源代码修改自 Roberts^[18])(图 1)。INT 等值面以红色曲面表示, 红色越深, INT 越高。IBR 等值面以蓝色曲面表示, 颜色越深, IBR 越高。

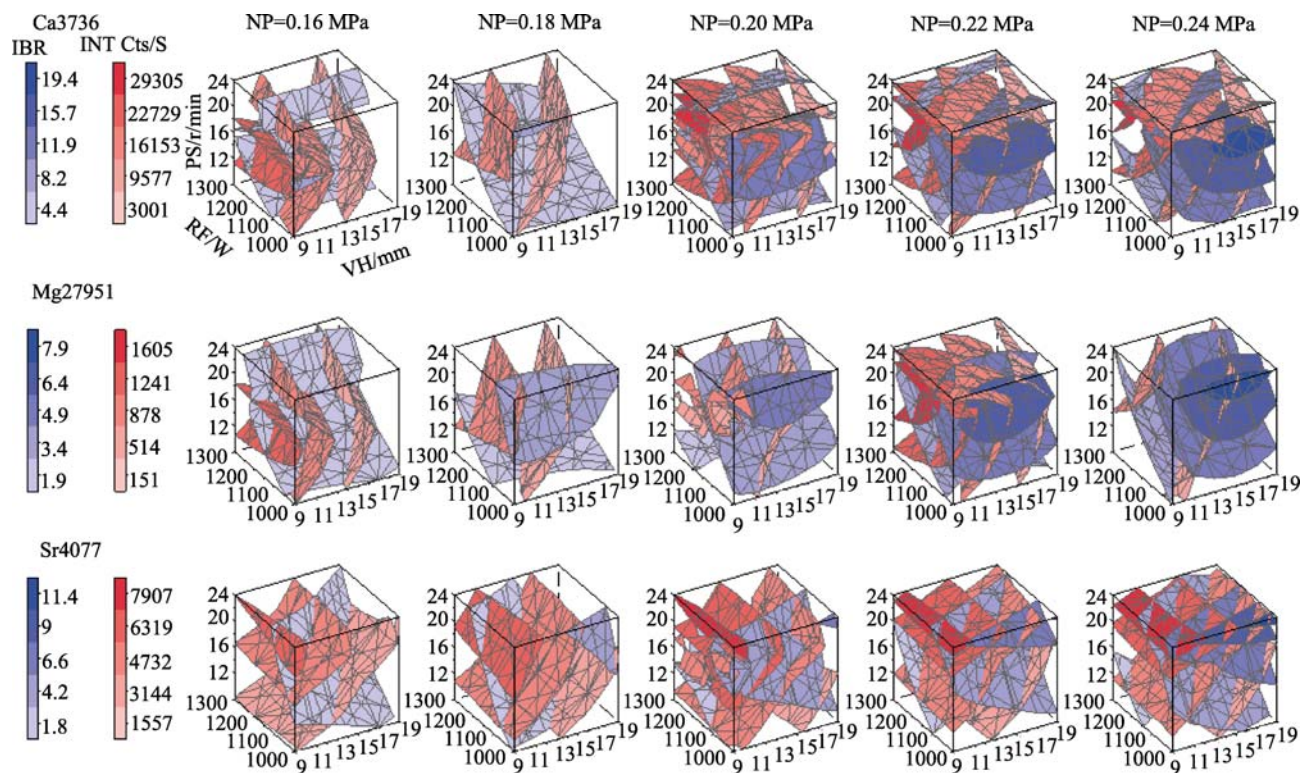


图 1 IBR 和 INT 等值面随 NP、PS、RF 和 VH 变化的情况

Fig. 1 Isosurfaces of IBR and INT relative to varying NP, PS, RF and VH

INT 等值面以红色曲面表示, 红色越深, INT 越高; IBR 等值面以蓝色曲面表示, 颜色越深, IBR 越高

The isosurfaces of INT is indicated by the red surfaces, The higher the INT, the darker the red color is. The isosurfaces of IBR are indicated by the blue surfaces. The higher the IBR, the darker the blue color is

Ca3736、Mg27951 和 Sr4077 的 INT、IBR 等值面(图 1)与 PS、RF、VH 三个坐标轴都相交, 说明 INT(IBR)受多个仪器参数综合作用的影响。但是 Ca3736、Mg27951 和 Sr4077 的 INT(IBR)等值面形状和位置各不相同, 说明 NP、PS、RF 和 VH 对不同元素谱线的影响也不相同。

由于生物碳酸盐样品以碳酸钙为主要组成, 故元素 Ca 成为分析时的基体元素, 其 INT 和 IBR 值总是很高。为降低其基体效应, 应选择 Ca 谱线的 INT 较低的仪器参数组合。而 Mg、Sr 等元素含量低, INT 和 IBR 值总是很低。为了分析结果的准确和精确, 在 Mg、Sr 谱线的 INT 高于一定值时, IBR 应越大越好。此外, 由于实际分析中生物碳酸盐样品量微少, 应控制分析时溶液消耗量, 即 PS 值越低

越好。对元素组成接近生物碳酸盐的标准溶液(33)来说, 当 NP 为 0.24 MPa, VH 为 15 mm, RF 为 1 000 W, PS 为 16 r/min 时, 连续 3 次曝光测量的溶液消耗不超过 1 mL。同时 Ca3736 谱线 INT 为 13 179.1 cts/S, IBR 为 18.7; Mg27951 谱线 INT 为 412.6 cts/s, IBR 为 6.6; Sr407 谱线 INT 为 4018.8 cts/s, IBR 为 6.4, 满足微量碳酸盐样品的分析要求, 因此确定为最佳仪器参数。

2.2 谱线选择

由于生物碳酸盐样品的组成和样品量多变, 进行 ICP-OES 分析时的溶液组成常常变化不一。为了考察溶液组成变化对不同谱线的影响, 选择出受组成变化影响最小的谱线组合, 对组成不同的 32 种溶

液(Blank、溶液(1)~(31), 见表 1)进行了测定和比较。其中, (1)~(11)Mg/Ca、Sr/Ca 不变, 但 Ca、Mg 和 Sr 浓度连续增加; (12)~(21)Ca 浓度变化不大, Mg、Sr 浓度逐渐增加; (22)~(31)Mg、Sr 浓度变化不大, Ca 浓度逐渐增加。

实际应用中, 分析结果多表达为元素与 Ca 的比

值(如珊瑚 Sr/Ca, 有孔虫、介形虫 Mg/Ca)。为了便于比较, 本实验选择了以谱线对灵敏度比值为衡量指标, 并对其进行了标准化(表 3)。

谱线灵敏度为元素谱线强度与溶液浓度比值, 谱线对灵敏度比值为相应谱线的灵敏度比值。以接近生物碳酸盐样品平均组成的标准溶液(5)为基准,

表 3 标准化的谱线对灵敏度比值

Tab. 3 Normalized sensitivity ratios of element pairs

谱线对	最大值	最小值	平均值	标准偏差 SD(1σ)	相对标准偏差 RSD(1σ)
Mg27950/Ca3158	1.06	0.98	0.99	0.02	1.70
Mg27950/Ca3179	1.07	0.97	0.99	0.02	1.98
Mg27950/Ca3706	1.07	0.97	0.99	0.02	1.98
Mg27950/Ca3736	1.05	0.98	1.00	0.01	1.30
Mg27950/Ca4226	1.06	0.97	0.99	0.02	1.88
Mg27950/Ca4454	1.05	0.97	0.99	0.02	1.82
Mg27951/Ca3158	1.04	0.99	1.00	0.01	1.11
Mg27951/Ca3179	1.05	0.97	0.99	0.01	1.38
Mg27951/Ca3706	1.05	0.98	0.99	0.01	1.37
Mg27951/Ca3736	1.03	0.99	1.00	0.01	0.95
Mg27951/Ca4226	1.04	0.96	0.99	0.01	1.37
Mg27951/Ca4454	1.03	0.96	0.99	0.01	1.35
Mg2802/Ca3158	1.06	0.96	0.99	0.02	1.88
Mg2802/Ca3179	1.06	0.96	0.98	0.02	2.18
Mg2802/Ca3706	1.06	0.96	0.98	0.02	2.18
Mg2802/Ca3736	1.05	0.98	0.99	0.01	1.44
Mg2802/Ca4226	1.05	0.95	0.98	0.02	2.08
Mg2802/Ca4454	1.05	0.95	0.98	0.02	2.04
Mg2852/Ca3158	1.07	0.98	1.01	0.02	2.22
Mg2852/Ca3179	1.08	0.98	1.01	0.02	2.32
Mg2852/Ca3706	1.08	0.97	1.01	0.02	2.38
Mg2852/Ca3736	1.06	0.99	1.01	0.02	1.97
Mg2852/Ca4226	1.07	0.98	1.00	0.02	2.13
Mg2852/Ca4454	1.06	0.97	1.00	0.02	2.09
Sr4077/Ca3158	1.02	0.94	0.97	0.03	2.99
Sr4077/Ca3179	1.03	0.93	0.96	0.03	3.14
Sr4077/Ca3706	1.03	0.93	0.96	0.03	3.19
Sr4077/Ca3736	1.01	0.95	0.97	0.02	2.47
Sr4077/Ca4226	1.02	0.93	0.96	0.03	2.89
Sr4077/Ca4454	1.01	0.93	0.96	0.03	2.81
Sr4215/Ca3158	1.04	0.93	0.97	0.03	3.55
Sr4215/Ca3179	1.05	0.93	0.96	0.04	3.73
Sr4215/Ca3706	1.05	0.93	0.96	0.04	3.77
Sr4215/Ca3736	1.03	0.94	0.97	0.03	2.99
Sr4215/Ca4226	1.04	0.93	0.96	0.03	3.49
Sr4215/Ca4454	1.03	0.93	0.96	0.03	3.40

将其余溶液的谱线对灵敏度比值与溶液(5)作商,即得标准化后的谱线对灵敏度比值。分别考察了谱线 Ca3158、Ca3179(317.933 nm)、Ca3706(370.603 nm)、Ca4226(422.673 nm)、Ca4454(445.478 nm)、Mg27950(279.553 nm, 120 级次)、Mg27951、Mg2802(280.270 nm)、Mg2852(285.213 nm)、Sr4077 和 Sr4215(421.552 nm)。对溶液(1)~(31)的统计显示(表 3),谱线对 Mg27951/Ca3736、Sr4077/Ca3736 灵敏度比值随溶液组成变化的相对标准偏差最小,分别为 0.95 % (1σ) 和 2.47 % (1σ),说明谱线 Ca3736、Mg27951 和 Sr4077 受溶液变化的差异影响最小,可以选择为分析用谱线。

2.3 工作曲线比较

使用 ICP-OES 分析碳酸盐元素组成时, Ca 的基体效应一直受到关注^[2, 15]。de Villers 等^[15]提出可以通过建立强度比-浓度比工作曲线(即以元素浓度比值为横坐标、以相应谱线对的强度比值为纵坐标在笛卡尔坐标系中通过最小二乘法拟合建立的工作曲线)的方式消减。为了评估其适用性,选用了有孔虫 Mg/Ca、Sr/Ca 分析中工作溶液(62)前后 4 个月的测试数据,共计 12 批次,1021 个测量值,将强度比-浓度比工作曲线与传统强度-浓度工作曲线(即以元素浓度为横坐标、以相应谱线的强度为纵坐标在笛卡尔坐标系中通过最小二乘法拟合建立的工作曲线)下的 Mg/Ca、Sr/Ca 计算结果进行了比较。

其中,强度-浓度工作曲线根据标准溶液(52)、(63)、(54)~(56)建立,强度比-浓度比工作曲线根据标准溶液(58)~(61)建立。对于 Mg/Ca,强度-浓度工作曲线下计算结果的相对误差为 0.604 %,精确度为 0.515 % (1σ RSD);强度比-浓度比工作曲线下相对误差为 -0.937 %,精确度 1.035 % (1σ RSD)。对于 Sr/Ca 分析,强度-浓度工作曲线下计算结果的相对误差为 -0.924 %,精确度为 0.818 % (1σ RSD);强度比-浓度比工作曲线下相对误差为 -1.680 %,精确度 0.898 % (1σ RSD)。这说明在 iCAP 6300 Radial 平台上,建立强度比-浓度比工作曲线并不能提高分析的准确度和精确度。

3 结论

在 iCAP 6300 Radial 型 ICP-OES 上,通过考察不同仪器参数、不同谱线和工作曲线对分析结果的影响,可以得出如下结论:

(1) 元素谱线强度和信背比受多个仪器参数综合影响;选择仪器参数时,可利用 Scilab 的数据插值和可视化技术方便地确定仪器参数组合。利用 iCAP 6300 Radial 型 ICP-OES 分析生物碳酸盐的 Mg/Ca、Sr/Ca 时,最佳仪器参数为:雾化器,0.1 mL/min 同心雾化器;冷却气流量,缺省设置 12 L/min;辅助气流量,0.5 L/min;雾化气压力,0.24 MPa;蠕动泵速,16 r/min,高频发生器功率,1 000 W;观察高度,15 mm。

(2) 进行元素比值分析时,可利用标准化后的元素谱线对灵敏度比值衡量溶液组成变化对分析结果的影响,确定最佳元素谱线组合。利用 iCAP 6300 Radial 型 ICP-OES 分析生物碳酸盐的 Mg/Ca、Sr/Ca 时,谱线 Ca 373.690 nm、Mg 279.553 nm {121} 和 Sr 407.771 nm 是最佳谱线组合。

(3) 进行元素比值分析时,强度比-浓度比工作曲线下计算结果并不总是优于传统强度-浓度工作曲线下计算结果。利用 iCAP 6300 Radial 型 ICP-OES 分析生物碳酸盐的 Mg/Ca、Sr/Ca 时,最佳工作曲线为强度-浓度工作曲线。

致谢:感谢孙晗杰、陈双喜、熊志方博士在实验过程中的热情帮助,感谢 Thermo-Fisher 公司工程师一直以来的技术支持和有益建议。文章修改过程中,几位审稿人提出了热情中肯的宝贵意见,在此一并感谢。

参考文献:

- [1] Lea D W, Pak D K, Spero H J. Climate impact of late quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations[J]. Science, 2000, 289(5485): 1719-1724.
- [2] Schrag D P. Rapid analysis of high-precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates[J]. Paleoclimatology, 1999, 14(2): 97-102.
- [3] Mucci A. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(7): 1977-1984.
- [4] Katz A. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90°C and one atmosphere[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37(6): 1563-1578.
- [5] Mitsuguchi T, Matsumoto E, Abe O, et al. Mg/Ca thermometry in coral-skeletons[J]. Science, 1996, 274 (5289): 961-963.
- [6] Corrège T. Preliminary results of paleotemperature reconstruction using the magnesium to calcium ratio of deep-sea ostracode shells from the late Quaternary of

- site 822, leg 133 (western Coral Sea)[J]. 1993, 133: 175-180.
- [7] Dwyer G S, Cronin T M, Baker P A, et al. North Atlantic Deepwater Temperature Change During Late Pliocene and Late Quaternary Climatic Cycles[J]. *Science*, 1995, 270(5240): 1347-1351.
- [8] Nürnberg D, Bijma J, Hemleben C. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(5): 803-814.
- [9] Lea D W, Mashiotta T A, Spero H J. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(16): 2369-2379.
- [10] Elderfield H, Ganssen G. Past temperature and delta O-18 of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios[J]. *Nature*, 2000, 405(6785): 442-445.
- [11] 黄超, 路波, 于心科. ICP-OES 直接测定海洋沉积物中有孔虫的 Mg 和 Ca[J]. *光谱实验室*, 2008, 25(4): 727-731.
- [12] Andreasen D H, Sosdian S, Perron-Cashman S, et al. Fidelity of radially viewed ICP-OES and magnetic-sector ICP-MS measurement of Mg/Ca and Sr/Ca ratios in marine biogenic carbonates: Are they trustworthy together?[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006, 7.
- [13] 韦刚健, 余克服, 李献华, 等. 南海北部珊瑚 Sr / Ca 和 Mg / Ca 温度计及高分辨率 SST 记录重建尝试[J]. *第四纪研究*, 2004, 24(3): 325-331.
- [14] 邓文峰, 韦刚健, 李献华. 有孔虫的高精度 Mg / Ca 比值的 ICP—AES 分析[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(2): 147 - 151.
- [15] de Villiers S, Greaves M, Elderfield H. An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, 3.
- [16] Sun Y L, Sun M. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: An efficient tool for precise determination of Mg/Ca and Sr/Ca ratios in biocarbonates[J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(6): 711-714.
- [17] Green D R H, Cooper M J, German C R, et al. Optimization of an inductively coupled plasma-optical emission spectrometry method for the rapid determination of high-precision Mg/Ca and Sr/Ca in foraminiferal calcite[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2003, 4.
- [18] Roberts T. IMAGE TOOLS-contour3d.sci. www.scilab.org/contrib/index_contrib.php?page=display-Contribution&fileID=1236, 2009.

Optimization of ICP-OES for analysis of micro-mass biogenic carbonate

LU Bo^{1, 2}, YU Xin-ke¹, CHANG Feng-ming¹, QIU Xiao-hua^{1, 2}, NAN Qing-yun¹

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Jun., 10, 2010

Key words: ICP-OES; Scilab; Biogenic carbonate; Instrument optimization

Abstract: To optimize Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) for elemental analysis of micro-mass biogenic carbonate, 1050 groups of instrument parameters, 32 standard solutions with different constituents, 36 analyte pairs and two instrument calibration methods were tested on a Thermo-Fisher iCAP 6300 Radial ICP-OES. The data were analyzed by means of conventional statistics and Scilab. The optimized instrument conditions of Thermo-fisher iCAP 6300 Radial ICP-OES for analysis of Mg/Ca and Sr/Ca ratios in micro-mass biogenic carbonate were enlisted as the follows: glass concentric nebulizer, 0.1 ml/min; coolant gas, default 12 L/min; nebulizer gas pressure, 0.24 MPa; peristaltic pump speed, 16 rpm; radio frequency generator power, 1000 w; view height, 15 mm; analyte lines, Ca 373.690 nm, Mg 279.553 nm {121}, Sr 407.771 nm; instrument calibration method, conventional intensity-concentration method.

(本文编辑: 康亦兼)