

珊瑚中微量铀的 ID-ICP-MS 高精度 测定及其在珊瑚 U / Ca 温度计 研究中的应用*

韦刚健^① 李献华^① 刘海臣^① 孙 敏^②

(^① 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

(^② 香港大学地球科学系)

摘 要 建立了同位素稀释技术与 ICP-MS 相结合的 ID-ICP-MS 分析方法, 成功测量了取自南海北部的滨珊瑚样品中的微量铀, 获得 0.5% 左右的精度。并以此建立南海北部近岸海域的珊瑚 U / Ca 温度计, 其温度精度可达 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

关键词 ID-ICP-MS 珊瑚 U / Ca 温度计

分类号 P 736.4

1 引 言

等离子体质谱 (ICP-MS) 分析方法是近年发展起来的快速准确的元素含量分析方法, 可以同时快速测定地质样品中 40 多种微量元素^[1]。而同位素稀释技术 (Isotope Dilution: ID) 则是获取高精度元素含量结果的最佳分析方法之一, 不过 ID 技术往往是与热电离技术 (TIMS) 相结合, ID-TIMS 分析方法需要比较复杂的同位素分离处理, 同时质谱测量的工作效率较低, 分析成本较高, 不适用于需要大量分析结果的研究工作。

近年来国际上的热点之一的珊瑚古气候重建研究, 尤其是重建高精度高分辨率海洋表面温度 (Sea Surface Temperature: SST) 记录的研究, 需要大量高精度 (至少 1% 或更好) 的元素含量分析结果, ID-TIMS 方法由于其工作效率低而只能用于某些探讨性的研究, 如 Sr / Ca 温度计的研究, 具有实用价值的研究应该主要建立在 ICP-MS 分析方法的基础上。

珊瑚古气候重建研究的分析样品量往往 $< 1\text{mg}$, 通常使用的外部标准校正的 ICP-MS 分析方法, 对高含量的元素 ($> 1000\ \mu\text{g} / \text{g}$) 如 Ca、Sr、Mg 等可获得 1% 左右的精度, 而低含量的 U、Ba ($< 10\ \mu\text{g} / \text{g}$) 等极具研究价值的元素的分析精度则在 2%—5% 左右, 难以满足研究要求。ID-ICP-MS 分析方法结合了同位素稀释技术的高精度和 ICP-MS 方法的快速性两大优点, 是解决这个难题的最佳途径。

第一作者简介: 韦刚健 男 29岁 助理研究员 地球化学

* 中国科学院院长基金项目 (编号: KJ95-321) 和中国科学院留学人员基金项目 (编号: 941101) 资助

收稿日期 1997-07-24, 改回日期 1997-10-17

珊瑚的 U / Ca 温度计是具有极高研究价值和实用价值的研究项目^[2,3], Shen *et al.*^[2]提出了用 ID-ICP-MS 方法同时测定珊瑚的 Ca 和 U 的设想,但并未付诸现实。本文成功地实现了利用 ID-ICP-MS 测定微量珊瑚样品中的铀,并应用于珊瑚 U / Ca 温度计的研究。

2 分析技术

ID-ICP-MS 分析在中国科学院广州地球化学研究所的 PE Elan 6000 型等离子体质谱仪上进行。天然铀存在两种同位素²³⁸U 和²³⁵U, 其比值²³⁸U / ²³⁵U 为 137.88。本文选用的稀释剂丰度为²³⁵U / ²³⁸U = 8300, ²³⁵U = (3.070 ± 0.002) × 10⁻¹¹ mol / g, 其中丰度值由地质矿产部天津地质矿产研究所标定, 精度好于 0.1%, 浓度值由中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学实验室标定。

为了获得最佳的分析精度, 我们首先用 1ng / g 的铀标准溶液对仪器进行优化调试, 并确定了以下主要的工作参数(表 1)。ID 法测铀只测量²³⁵U 和²³⁸U 两个质量数, 这两个质量数上不存在干扰谱线, 空白本底计数分别只有 3 和 13, 而样品的计数均大于 10000。测量这两个质量数的强度比值, 作分馏校正后结合所加稀释剂的量, 计算出铀的质量分数, 结果精度均在 0.5% 左右。

表1 ID法测U的主要工作参数

Table 1 Major operating parameters for U-measuring by ID method

RF功率(ICP RF power)	1000W
雾化器氩气流速(Nebulizer gas flow)	0.79L/min
透镜电压(Lens voltage)	11.3kV
每个质量积分时间(Integration time)	5500ms
读数停留时间(Dwell time per AMU)	50ms
数据测量组数(Replicates)	9

表2 ICP-MS测定的U500的²³⁸U/²³⁵U结果

Table 2 ²³⁸U/²³⁵U ratios of U 500 measured by ICP-MS

测量轮次	²³⁸ U / ²³⁵ U
1	1.0361 ± 0.0040
2	1.0353 ± 0.0026
3	1.0349 ± 0.0034
平均	1.0354 ± 0.0006

ICP-MS 测量时的同位素分馏用美国国家标准物质 NBS U 500 来监控, U 500 的测量结果列于表 2, 其²³⁸U / ²³⁵U 比值的平均结果为 1.0354 ± 0.0006, 而 Russ *et al.*^[4]用 ICP-MS 测定 U 500 的²³⁸U / ²³⁵U 比值介于 1.0244—1.0570 之间, 我们的结果与其一致。U 500 的标准值为²³⁸U / ²³⁵U = 1.0003 ± 0.0001, 是用 TIMS 还原法测量的结果^[5], ICP-MS 测量值偏高可能是由于其离子化温度(8000—10000℃)远远高出 TIMS 的测铀温度(氧化法约 1400℃, 还原法 1600—1800℃)所致。在此统一将用 ICP-MS 测量的 U 500 平均值校正至 1.0003, 计算出分馏校正因子, 并将所有用 ID-ICP-MS 方法测定的铀结果均按此进行校正。

3 结果与讨论

3.1 标准溶液结果

为验证分析结果的准确性, 首先对铀标准溶液进行分析, 并同时利用 ID-TIMS 方法进行对比。本文选用铀标准溶液用重量法配制, 铀的质量分数为 22.4ng / g。称取不同量

的 4 份铀标准溶液，分别加入适当的 ^{235}U 稀释剂，充分混匀后将其中两份分出一半用 ID-TIMS 方法测量，其余用 ICP-MS 测量。ID-TIMS 测量在中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室的 VG354 质谱上进行，用 H_3PO_4 + 硅胶氧化的方法，测定 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2 / ^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 比值，根据所加入稀释剂的量计算出其铀的质量分数。同样用 U 500 监控测量过程中的同位素分馏，由于 H_3PO_4 + 硅胶氧化法测量时铀的离子化温度较还原法低，分馏程度更高，测得 U 500 的 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2 / ^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2$ 比值为 0.98945 ± 0.00011 ，相当于 $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U} = 0.98945$ ，将其校正至 $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U} = 1.0003$ 。所得分析结果列于表 3。

表3 ID-ICP-MS和ID-TIMS测定的标准溶液铀质量分数结果对比

Table 3 Comparison between results of the U standard measured by ID-ICP-MS and ID-TIMS

分析号	ID-ICP-MS结果 (ng/g)	TIMS结果 (ng/g)
ID-1	22.44	
ID-2	22.30	22.43±0.04
ID-3	22.46	
Z-ID	22.50	22.33±0.01
平均值	22.43±0.09	22.38±0.07

注：表中结果均已做同位素分馏校正；ID-ICP-MS结果的RSD为0.5%左右，误差均为2σ。

显然 ID-ICP-MS 的结果与 ID-TIMS 结果在误差范围内完全一致，并与质量法配制的质量分数值相同，表明 ID-ICP-MS 方法分析结果可靠。

3.2 珊瑚样品结果

本文分析的珊瑚样品采自海南岛南岸的三亚湾，取 1982—1983 年间相当于月时间分辨率的样品，利用外部标准校正的 ICP-MS 方法测定其钙和其他微量元素的质量分数，其中钙的外部标准为国家一级标准物 GSR-3 和溶液标准，测量谱线为 ^{44}Ca ，分析结果的 RSD 均在 1% 左右 ($< 1.5\%$)。样品的详细描述和处理及外标法测定方法见文献[6]。从每个溶解好的样品溶液中分取出约 1/3 体积，准确称重后加入 ^{235}U 稀释剂，并用 ID-ICP-MS 方法测定其铀质量分数。分析结果列于表 4。

3.3 外标法与 ID 法结果对比

以 GSR-3 做外部标准校正的珊瑚铀质量分数结果与同位素稀释 (ID) 法测定的结果在误差范围内完全一致 (图 1)，说明这些分析结果比较可靠。不过外标法测定的珊瑚铀质量分数结果精度在 2%—5% 之间，未能达到建立高精度高分辨率珊瑚 U / Ca 温度计的要求，而 ID 法的结果精度均在 0.5% 左右，完全可以用于温度计的建立。

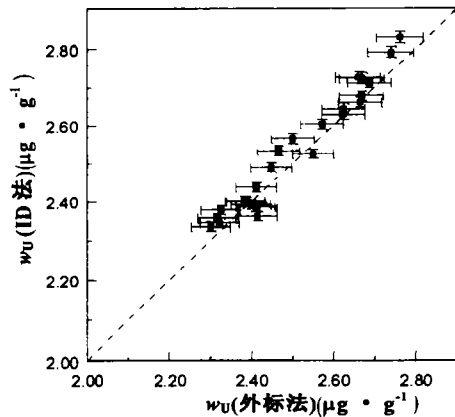


图 1 两种方法测定的珊瑚铀质量分数对比

Fig.1 Comparison between U contents of the corals measured by outer standard calibrated method

图中所示为 2σ 误差。

表4 珊瑚样品 w_U 分析结果和 U/Ca 原子比值

Table 3 U contents of the coral samples and their U/Ca atomic ratios

样品号	w_U (ID法) ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	w_U (外标法) ⁽²⁾ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	U/Ca ⁽³⁾ ($\times 10^{-6}$)	平均 SST ($^{\circ}\text{C}$)	样品号	w_U (ID法) ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	w_U (外标法) ⁽²⁾ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	U/Ca ⁽³⁾ ($\times 10^{-6}$)	平均 SST ($^{\circ}\text{C}$)
81-12	2.603	2.57	1.171	29.54	83-2	2.642	2.62	1.206	26.00
81-13	2.677	2.67	1.205	29.33	83-3	2.722	2.67	1.289	21.80
82-1	2.629	2.62	1.230	28.65	83-4	2.791	2.74	1.311	21.54
82-2	2.659	2.66	1.207	28.40	83-5	2.438	2.41	1.264	23.53
82-3	2.712	2.69	1.244	26.30	83-5-2 ⁽¹⁾	2.429			
82-4	2.830	2.76	1.286	23.19	83-6	2.534	2.47	1.225	24.28
82-5	2.725	2.66	1.246	25.72	83-6-2 ⁽¹⁾	2.542			
82-6	2.526	2.55	1.131	27.80	83-7	2.490	2.45	1.177	25.93
82-7	2.336	2.30	1.097	29.26	83-8	2.399	2.39	1.146	29.58
82-8a ⁽¹⁾	2.379	2.33	1.105	30.25	83-9	2.393	2.40	1.170	29.75
82-8b ⁽¹⁾	2.380				83-10	2.385	2.41	1.152	29.78
82-9	2.358	2.32	1.110	30.80	83-11	2.387	2.41	1.166	30.00
82-10	2.344	2.32	1.097	30.55	83-12	2.361	2.42	1.138	27.94
83-1	2.401	2.38	1.119	29.32	84-1	2.565	2.50	1.317	25.00

(1) 82-8a 和 82-8b 分别代表 82-8 号样品的两份平行测定样品, 83-5-2 和 83-6-2 分别代表 83-5 和 83-6 号样品的重复测量结果;

(2) 外部标准为国家岩石标准物质 GSR-3, 其中铀取值 $1.44 \mu\text{g}/\text{g}$ (据文献 [7]);

(3) 钙质量分数见文献 [6], U/Ca 为原子比值, 据 ID 法分析的铀质量分数计算。

显然, 同位素稀释技术与 ICP-MS 方法的结果可以快速准确地分析地质样品中某些微量元素的含量, 这种技术不仅在珊瑚古气候重建研究中具有重要意义, 对于那些需要大量分析结果和较高分析精度的研究而言, 也是一种行之有效的分析方法。当然 ID-ICP-MS 方法也不仅限于 U 的分析, 如果具有合适的稀释剂, 相当多的元素可以以此方法进行分析。

4 珊瑚 U/Ca 温度计

以上获得的珊瑚 U/Ca 比值与实测 SST 的月平均结果^[6]具有极好的线性关系, 为了较好地估计拟合误差, 在此使用双误差加权线性回归方法进行处理^[8] (图 2a), 获得以下关系式:

$$t(^{\circ}\text{C}) = (76.9 \pm 5.7) - (41.5 \pm 6.1) \times 10^6 R_{U/Ca} \quad \text{MSWD} = 22$$

其中 $R_{U/Ca}$ 代表珊瑚的 U/Ca 原子比值。根据这个关系式, 获得 SST 与 U/Ca 比值的对应关系图 (图 3)。由图看两者存在较好的同步变化关系, 其中在冬季珊瑚 U/Ca 比值较高, 达 1.3×10^{-6} 左右; 夏季则相对较低, 在 1.1×10^{-6} 左右。

从拟合结果看, 平均加权方差 $\text{MSWD} = 22$ 相对较大; 从对应关系图看, 1981 年秋季和 1983 年的秋季 U/Ca 比值与 SST 之间有一定的偏离, 如果把这些数据排除在外再进行拟合 (图 2b), 则有以下关系:

$$t(^{\circ}\text{C}) = (75.4 \pm 3.0) - (41.1 \pm 1.3) \times 10^6 (R_{U/Ca}) \quad \text{MSWD} = 5.1$$

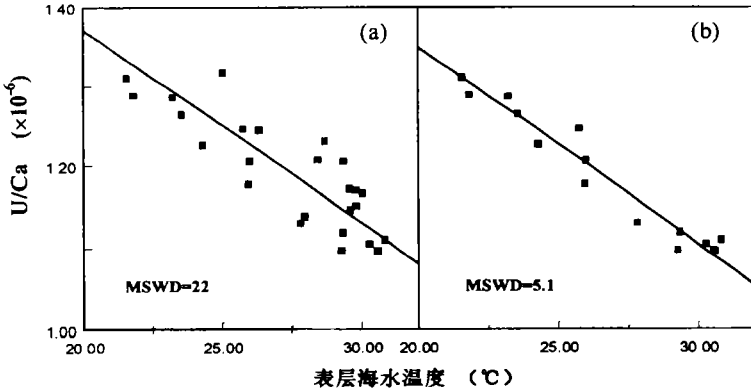


图 2 南海北部滨珊瑚的 U/ Ca 温度计

Fig.2 Coral U/ Ca thermometer for the northern area of the South China Sea

a. 全部数据拟合结果； b. 1981 年冬至 1983 年夏间数据拟合结果。

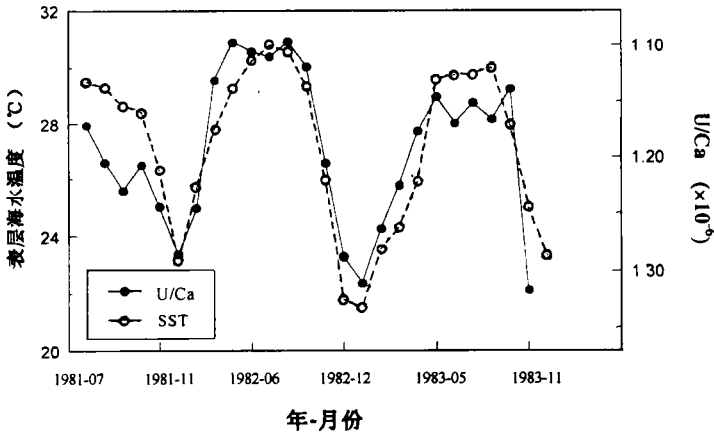


图 3 珊瑚 U/ Ca 比值与月平均 SST 的对应关系

Fig.3 Correlation between U/ Ca ratios and monthly average SST

U/ Ca 比值与 SST 对应关系按全部数据拟合结果计算。

U/ Ca 比值与 SST 的线性关系较全部数据拟合结果明显提高，这个关系式也就可以作为该区珊瑚 U/ Ca 温度计。ID-ICP-MS 方法的铀质量分数精度在 0.5% 左右，钙质量分数精度在 1% 左右，误差传导引起的 U/ Ca 相对偏差约为 1.1%，根据以上关系式，由此引起的温度误差为 ± 0.5℃。不过回归误差则略大一些，斜率和截距的相对误差分别为 3% 和 4% 左右，考虑到回归误差主要取决于线性关系的好坏，而珊瑚温度计分析的数据较多，往往存在相当一部分不在回归线上的“离散点”，一般只以分析的传导误差作为 SST 误差的估计值^[3]，而回归误差往往用于探讨 SST 变化的误差。所以本文建立的南海北部滨珊瑚 U/ Ca 温度计的温度精度应为 ± 0.5℃ 左右，南海北部 SST 季节变化约 10℃，根据回归误差，SST 变化的精度也在 ± 0.3—0.4℃ 左右。这种高精度使之具有较好的研究和应用价

值。

不过,本文分析的珊瑚样品 U / Ca 比值在 1981 年秋季和 1983 年夏季与 SST 的偏差相对较大。Shen *et al.*^[2]研究指出,海水的 U / Ca 比值随环境有一定的变化,在某些环境下珊瑚的 U / Ca 比值应该反映 SST 和海水 U / Ca 两者的变化。本文分析的珊瑚取自比较靠近大陆的海域,陆源河水 U / Ca 比值明显高于海水^[9],大陆河水输入量大时,近岸海域海水的 U / Ca 比值也相应偏高。1981 年秋季和 1983 年的秋季 U / Ca 比值与 SST 的偏差可能反映该时期陆源河水输入量较大,造成珊瑚礁区海水 U / Ca 比值发生较大变化所致,其中 1983 年是 1982 / 83 年的 El Niño 现象发生的次年,华南夏季降雨量明显偏多^[10],该时期 U / Ca 比值与 SST 的偏差很可能与此有关。

仅从探讨 SST 的角度来看,应该取远离大陆的珊瑚样品,但从探讨古环境角度看,近陆环境的珊瑚中蕴含的环境信息更丰富。结合 Mg / Ca 等在海水中更稳定的地球化学参数^[6],不仅可以重建高精度高分辨率的 SST 记录,还可以更全面地探讨有关的环境变化信息。陈特固等^[11]指出海南岛南岸是开展珊瑚古气候研究的理想场所,本文的尝试一方面是建立 ID-ICP-MS 分析技术,为珊瑚 U / Ca 温度计等类似的研究的进一步开展提供技术保障,另一方面这些珊瑚样品的 U / Ca 结果本身就具极好的研究价值,除了探讨 SST 变化外,结合其他的地球化学参数,可以深入探讨其中丰富的环境信息。

5 小 结

结合同位素稀释技术和 ICP-MS 方法的 ID-ICP-MS 分析方法可以快速而又高精度地测定珊瑚样品中的微量铀,这些结果结合 ICP-MS 方法测定的钙含量,可以建立起高精度高分辨率的珊瑚 U / Ca 温度计。在 ID-ICP-MS 分析方法的基础上,这个 U / Ca 温度计可以获得 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 左右的温度分辨,是重建南海北部近陆海域 SST 记录的又一良好工具。

除了本文分析的珊瑚微量铀之外, ID-ICP-MS 分析方法可以推广至其他类型样品或其他元素的分析中,尤其适用于需要较大数量的分析结果而又要求相对较高分析精度 ($< 1\%$) 的研究。

地质矿产部天津地质矿产研究所李惠民研究员提供了部分稀释剂,并协助标定,特表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 刘 颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素. 地球化学, 1996, 25(6): 552—558.
- 2 Shen G T, Dunbar R B. Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2009—2024.
- 3 Min G R, Edwards R L, Taylor FW *et al.* Annual cycles of U / Ca in coral skeletons and U / Ca thermometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2025—2042.
- 4 Russ G P, Bazan J M. Isotope ratio measurements with an inductively coupled plasma sources mass spectrometry. *Spectrochimica Acta B*, 1987, 42: 49—62.

- 5 Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. ^{238}U , ^{234}U and ^{230}Th in seawater. *Earth Planet Sci Lett*, 1986, 80: 241—251.
- 6 韦刚健, 李献华, 聂宝符等. 南海北部滨珊瑚高分辨率 Mg / Ca 温度计. *科学通报*, 1997(待刊).
- 7 刘颖, 李献华, 刘海臣. 用 ICP-MS 准确测定国家岩石标准参考样 GSR-3 中微量元素: 某些元素推荐值的修正. *岩矿测试*, 1997(待刊).
- 8 Ludwig K R. ISOPLOT—A plotting and regression program for radiogenic-isotopic data, version 2.57. U.S.G. S. Open-File Report, 91—445, 1992, 40.
- 9 Cochran J K. The oceanic chemistry of the uranium and thorium series nuclides. In: Ivanovich M, Harmon R S eds. *Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1992. 334—395.
- 10 刘永强, 丁一汇. ENSO 事件对我国季节降水和温度的影响. *大气科学*, 1995, 19(2): 200—208.
- 11 陈特固, 林晓能. 对海南岛南岸古珊瑚后报海温研究的几点看法. *南海研究与开发*, 1997, (2): 17—22.

ANALYSES OF TRACE URANIUM OF CORAL SAMPLES BY ID-ICP-MS METHOD AND APPLICATIONS TO HIGH RESOLUTION U / Ca THERMOMETER

Wei Gangjian^① Li Xianhua^① Liu Haichen^① Sun Min^②

(① *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640*)

(② *Department of Earth Sciences, The University of Hong Kong*)

Abstract

ID-ICP-MS, an analytical method that combines isotope dilution technique and ICP-MS method had been developed in our laboratory. Trace uranium of the coral samples from the northern area of the South China Sea had been measured to an accuracy of 0.5%. Depended on these results, a high resolution coral U / Ca thermometer for this area was established. Monthly average SSTs with a precision of $\pm 0.5^\circ\text{C}$ were attainable by this U / Ca thermometer.

Key words: ID-ICP-MS, coral, U / Ca thermometer