

应用 MC-ICPMS 测定人工及环境样品中的银同位素比值

朱祖浩^{1*}, 郑爱榕², 杨璐³

(1.自然资源部第四海洋研究所海岸带蓝碳研究室, 广西 北海 536000; 2.厦门大学海洋与地球学院, 福建 厦门 361102; 3.加拿大国家研究理事会测量科学与标准研究所, 安大略渥太华 K1A0R6)

摘要: Ag 同位素比值主要应用于早期太阳系定年和含 Ag 物质的示踪, 目前 Ag 同位素比值测定方法十分有限, 已有方法测定过程较为繁琐。本研究建立了以 Pd 为内标和 Ag 同位素标准物质 SRM 978a 为标物、结合标准-样品-标准交叉技术校正质量歧视, 用多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (Multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICPMS) 快速准确测定 Ag 同位素比值的方法。该方法 Pd 浓度为 2 mg/kg, 样品 Ag 浓度与标样浓度匹配范围为 0.25~5 倍, 且待测样品中 Ag 浓度需 $\geq 5 \mu\text{g/kg}$ 方能得到精确的比值。含复杂基体的环境样品需用 AG1 X8 阴离子交换树脂柱多次分离。用建立的方法对人工和环境样品中 Ag 同位素比值的测定结果表明不同来源的 Ag 存在同位素分馏, 故 Ag 同位素比值可用于含 Ag 物质的示踪。

关键词: 银同位素比值; MC-ICPMS; 质量歧视校正; 环境样品

中图分类号: O 657.63 **文献标志码:** A

Ag 有两个稳定同位素 ^{107}Ag 和 ^{109}Ag 。对于 Ag 同位素比值的研究主要体现在应用其进行定年和示踪两个方面。1978 年 Kelly 等^[1]首次发现在早期的太阳系中存在 ^{107}Pd , 因为在这些高 Pd/Ag 比值的陨石中检测到了过剩的 ^{107}Ag , 放射性的 ^{107}Pd 经过一次 β 衰变之后得到 ^{107}Ag , 半衰期为 $6.5 \times 10^6 \text{ a}$ ^[2]。而早期太阳系的 Fe 陨石中的 Ag 同位素比值要比陆源 Ag 高一个数量级, 且陨石中 ^{107}Ag 的过剩量与 Pd/Ag (质量比) 比值有良好的相关性, 表明过剩的 ^{107}Ag 来自于 ^{107}Pd 的衰变^[3-4]。随着含 Ag 制品在工业、医疗和人们生活中的大量应用, 最终不同来源和形态的 Ag 将不可避免的被释放至环境中, 从而对环境生态造成一定的影响^[5-10]。对 Ag 在环境中的迁移转化过程的研究将有助于其污染的有效防治, 而 Ag 同位素比

收稿日期: 2019-05-09

录用日期: 2019-10-28

基金项目: 广西自然科学基金 (2018JJB150102); 北海市科技计划项目 (201995037); 自然资源部第四海洋研究所博士科研启动项目 (201804); 国家海洋局海洋公益性项目 (20150534)

*通信作者: zuhaozhu@qq.com

值能够有效示踪 Ag 的迁移转化及相关的地球化学过程，因此准确测定不同样品中 Ag 同位素比值具有重要意义^[9, 11-17]。

经过近 20 多年的发展，多接收器电感耦合等离子体质谱仪（Multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICPMS）已被广泛地用于测定各种样品中的金属同位素比值^[18]，但由于测定过程中存在严重的质量歧视，必须采用适当的质量歧视校正法进行校正。对于 Ag 同位素的测定，根据 Russell 法则通常采用 Pd 内标校正、Ag 同位素标准品 SRM 978a 和 SSB 技术相结合的方法。其中 Russell 法则见式（1）：

$$R_m^{107/109} = R_T^{107/109} \cdot \left(\frac{m_{107}}{m_{109}} \right)^f \quad (1)$$

式中： $R_m^{107/109}$ 和 $R_T^{107/109}$ 为仪器测定同位素比值和真实比值； m_{107} 和 m_{109} 分别为 Ag 同位素的原子质量^[19]： $m_{107}=106.905\ 091\ 5\ (26)$ ， $m_{109}=108.904\ 755\ 8\ (14)$ ，括号内为标准误差； f 为质量歧视校正因子。

当采用 SSB 与内标元素进行质量歧视校正时，标准溶液与样品中的待测元素浓度在理论上应相互匹配。因此含有复杂基体的样品在测定之前必须进行纯化^[18]。已有的关于复杂基体样品中 Ag 同位素的分离纯化方法十分繁琐^[14, 20-22]，通常采用多次阴离子交换树脂或阴离子和阳离子交换树脂交替使用，前处理效率不仅低下，还会造成 Ag 的损失及 Ag 同位素的分馏，导致测定时仪器信号较低和测定数据不准确；而本实验通过预实验得知仅用阴离子交换树脂进行一次或多次纯化分离也能达到已有的研究交替使用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的纯化分离效果。此外，虽然目前均采用 Pd 内标、Ag 同位素标准物质和 SSB 技术相结合校正质量歧视，利用 MC-ICPMS 测定 Ag 同位素比值，然而方法的具体参数如内标 Pd 的浓度、样品 Ag 含量和标样的匹配范围、基体元素的影响以及 Ag 最低测定浓度均未被研究，不利于方法的推广使用。本研究以 AG 1X8 阴离子交换树脂作为吸附剂对含 Ag 样品进行前处理并进行优化，提高前处理效率。同时详细探究了采用 Pd 内标、Ag 同位素标准物质与 SSB 法结合，利用 MC-ICPMS 测定 Ag 同位素比值方法中各个参数的范围和影响，最终建立准确快速的 Ag 同位素比值测定方法并应用于人工及环境样品中 Ag 同位素比值的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器及设备

MC-ICPMS（Neptune plus，德国 Thermo Fisher Scientific 公司），配有 9 个法拉第杯，配备 Cyclonic-Scott 型雾室及 PFA 自提升雾化器（MCN50，美国 Elemental Scientific 公司），进样速率约为 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。等离子体火焰炬管为石英炬管，配备一个 Pt 保护电极以及石英样品喷射器。仪器的基本参数根据产商提供的手册进行设定。典型的仪器操作条件：射频（Rf）功率 1250 W，等离子体 Ar 速率 15.0 L/min，辅助 Ar 速率 1.00 L/min，载气 Ar 速率 1.039 L/min，采样锥（Ni）深度 1.1 mm，截取锥（Ni）深度 0.8 mm。离子透镜优化参数至得到平

顶峰和最大信号强度，扫描类型为静态扫描。法拉第杯设置为： $(^{104}\text{Pd})\text{L3}$ ， $(^{105}\text{Pd})\text{L2}$ ， $(^{107}\text{Ag})\text{C}$ and $(^{109}\text{Ag})\text{H2}$ ，分辨率为 300，灵敏度 10 V/mg/kg (^{107}Ag)，空白 2%(体积分数) HCl < 0.002 V (^{107}Ag)，积分时间为 4.194 s，积分次数为 1 次，测定周期和重复测定组数分别为 10 次和 5 组。三重四级杆 ICPMS (8800，美国 Agilent 公司)，仪器操作条件：Rf 功率 1550 W，等离子体 Ar 速率 15.0 L/min，辅助 Ar 速率 1.0 L/min，载气 Ar 速率 1.05 L/min，碰撞反应池 He 速率 4.3 mL/min，积分时间 0.1 s，采样深度 8 mm。

分析天平 (XPE304，德国 Mettler Toledo 公司)；超纯水系统 (Milli-Q Synthesis，美国 Millipore 公司)；电热套及配套 50 mL Teflon 消解管 (Digiprep Jr，加拿大 SCP Science 公司)；离心机 (Thermo IEC Centra CL3，美国 Thermo Fisher Scientific 公司)；微波消解仪 (Ethos，美国 Milestone 公司)；酸纯化系统 (DuoPUR，美国 Milestone 公司)。

1.2 实验器皿、试剂及样品

为了尽量减少实验器皿带来的污染，本研究所用器皿材质均为 Ag 含量极低的聚丙烯、聚乙烯或者 Teflon。器皿使用前需经过严格的酸洗过程，其中，聚丙烯和聚乙烯器皿先用 5% (体积分数) HNO_3 浸泡 24 h，然后再用 2% (体积分数) HNO_3 浸泡 24 h，用超纯水润洗干净后备用；而 Teflon 器皿则加入适量王水之后在电热板上 105 °C 加热超过 6 h，然后用超纯水润洗干净后备用。Ag 分离纯化实验中用到的 2 mL 分离柱、25 mL 分离柱扩展池以及 AG 1X8 强碱性阴离子交换树脂 (氯型，100~200 目) 均购自美国 Eichrom Technologies LLC 公司。新购树脂用超纯水清洗 3 遍，倾弃碎屑杂质，匀浆保存在聚丙烯瓶中备用。

HCl 和 HNO_3 (均为试剂纯，加拿大 Fischer Scientific 公司)，经亚沸纯化后备用，浓度分别为 10 和 16 mol/L； HF 及 H_2O_2 (痕量金属级，加拿大 Anachemia Science 公司)；Ag 同位素比值标准品 SRM 978a (AgNO_3 固体粉末形式，美国国家标准局 NIST)，其中 $R(^{107}/^{109}\text{Ag}) = 1.07638 \pm 0.00022 (k=1)$ 。准确称取适量 SRM 978a 溶解于 2% (体积分数) HNO_3 中，得到质量浓度为 1000 mg/kg 的标准储备液备用；Pd 标准溶液 (1000 mg/kg，加拿大 Delta Scientific Laboratory Products 公司)。

人工样品：Ag 单元素标准溶液 (1000 mg/kg，中国国家计量研究院)；Ag 金属 (取自含 Ag 质量分数 99.5% 的 Ag 戒指，义乌鸿业饰品有限公司)；纳米 Ag 分散液 a (2000 mg/kg，粒径为 20 nm，上海宇瑞化学品有限公司)；纳米 Ag 分散液 b (20 mg/kg，粒径为 60 nm，美国 Nanocomposix 公司)；纳米 Ag 储奶袋 (无锡新中瑞婴幼儿用品公司)；纳米 Ag 抗菌凝胶 (湖南仁馨生物技术有限公司)；及环境样品：自然岩石样品 (采自南极某站位)；痕量元素标准样品生物组织 DOLT-4、港湾沉积物 PACS-3 以及海洋沉积物 MESS-4 (加拿大国家研究理事会)。

1.3 样品前处理

纳米 Ag 分散液消解过程：取适量纳米 Ag 分散液 (约 0.05 mL) 于 50 mL Teflon 消解管

中，分别加入 1 mL HNO_3 和 1 mL HCl ，将消解管置于电热套上于 130 °C 下加热至快干后加入 0.5 mL HCl ，85 °C 下加热 30 min，用超纯水定容至 25 mL。

Ag 金属消解过程：将戒指超声洗净擦干，用不锈钢剪刀剪下约 30 mg 于 50 mL Teflon 消解管中，加入 5 mL HNO_3 ，将消解管置于电热套上于 130 °C 下加热至快干，加入 5 mL HCl ，继续加热至白色沉淀溶解后，85 °C 下加热 30 min，用超纯水定容至 50 mL。

纳米 Ag 抗菌凝胶消解过程：取约 0.1 g 样品于 50 mL Teflon 消解管中，同 Ag 金属消解过程进行消解。

纳米 Ag 储奶袋、南极岩石样品、生物组织标准样品 DOLT-4、沉积物标准样品 PACS-3 及 MESS-4 的消解过程：消解前，纳米 Ag 储奶袋用不锈钢剪刀取适量样品用超纯水洗净晾干后剪碎（2 mm×2 mm）；岩石样品取适量于研钵中研磨至粉末。称取适量样品（约 0.2 g）于 Teflon 微波消解罐中，依次加入 8 mL HNO_3 、1 mL HF 和 0.5 mL H_2O_2 ，摇匀，密封消解罐，将其置于微波消解仪中按照以下程序微波消解：50 °C 500 W，10 min；140 °C 500 W，10 min；180 °C 600 W，15 min；210 °C 650 W，45 min。待消解罐冷却后将消解液转移至 50 mL Teflon 消解管中，于 120 °C 电热套中加热至快干后加入 2 mL HCl ，于 105 °C 下加热至快干后加入 5 mL 5 mol/L HCl ，于 85 °C 下加热 30 min，用超纯水定容至 50 mL，然后超声 30 min，最后在 5000 r/min 的转速下离心 5 min^[14]。所得上层清液进行柱分离，分离柱内径为 0.5 cm，树脂（AG1X8 强碱性阴离子交换树脂）填装高度为 1.25 cm。柱分离步骤按照图 1 进行。洗脱液（45 mL）在 105 °C 下蒸至快干后用超纯水稀释至 5 mL，取 0.1 mL 样品用于分析 Ag 和基质含量，剩余 4.9 mL 加入适量 Pd 内标以备 MC-ICPMS 测定 Ag 同位素比值。基质含量高的样品需经过数次（一般 2 次）柱分离，才能使最后所得样品中的基质含量足够低，使其对 Ag 同位素比值的测定不会产生干扰^[14]。所有样品均做 4 个平行样，且同时做空白对照。

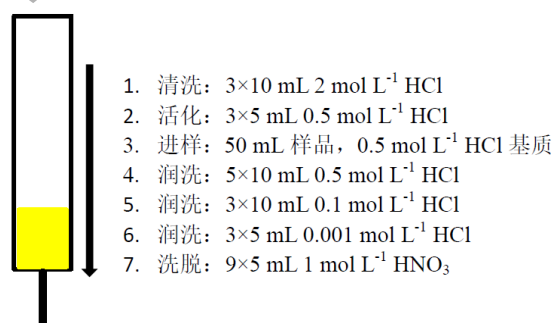


图 1 AG1X8 阴离子交换树脂柱分离流程图

Fig. 1 AG1X8 anion exchange resin column separation chart

1.4 MC-ICPMS 测定 Ag 同位素方法的建立

用 SRM 978a 和 Pd 标准溶液分别配制不同浓度的标准溶液和样品，以考察内标 Pd 的最

佳浓度，标准溶液和样品中 Ag 浓度的匹配范围，Ag 的最低测定浓度，以及加入一定量基体元素（如 Na, K 等）后对 $^{107/109}\text{Ag}$ 比值的影响。为了实现基体匹配以及避免出现 AgCl 沉淀，所有样品均由 2% (体积分数) HCl 配制。MC-ICPMS 测定顺序为：SRM 978a 标准-样品-SRM 978a 标准，即 SRM978a 标准溶液与样品交叉进行测定。Ag 和 Pd 各同位素信号由不同的法拉第杯收集，杯位置见“1.1 主要仪器及设备”。

1.5 样品测定及数据处理

样品基体中所有常量元素和能够对 Ag 和 Pd 的测定产生干扰的元素的含量均用 Agilent 8800 三重四级杆 ICPMS 进行定量和半定量分析测定。

所有标准溶液和经前处理的样品溶液以自提升进样方式（50 $\mu\text{L}/\text{min}$ ）引入 MC-ICPMS 等离子体火焰中。所测得的 Ag 和 Pd 信号在进行数据处理之前均扣除其在 2% (体积分数) HCl 空白溶液中相应的信号。样品测定顺序为 SRM 978a 标准-样品-SRM 978a 标准（SSB 法），其中 SRM 978a 标准为含有适量 SRM 978a Ag 和 Pd 的溶液。法拉第杯检测器按照“1.1 主要仪器及设备”中杯位置对 Ag 和 Pd 同位素进行静态扫描。每个样品测定 5 次，每次包含 10 个测定周期和 5 组重复测定，积分时间为 4.194 s，一次测定耗时 7 min，消耗样品大约 0.35 mL。

在实际的同位素比值研究中，分析某个同位素比值相对于某个标准值（或参考值）的偏差即 δ 值更有实际意义。对于 Ag 来说，以 Ag 同位素比值相对于 NIST SRM 978a 中 Ag 同位素比值的偏差来评价实际样品中 Ag 同位素的分馏情况，该偏差以 δ 表示，通过式（2）计算而得：

$$\delta(^{107/109}\text{Ag}) = \left(\frac{R_{\text{T}}^{\text{sample}}}{R_{\text{T}}^{\text{std}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (2)$$

式中， $R_{\text{T}}^{\text{sample}}$ 为样品中 Ag 同位素比值的真值（即经校正过后的比值）； $R_{\text{T}}^{\text{std}}$ 为 SRM 978a Ag 同位素比值。

1.6 质量歧视校正

热电离质谱仪（Thermal ionization mass spectrometry, TIMS）和 MC-ICPMS 是测定元素的同位素比值最常用的两种仪器。TIMS 灵敏度较高，且质量歧视效应不明显，但其样品制备和测定过程十分繁琐、需校正氧元素的同位素比值以及耗费昂贵的贵金属丝；相比之下 MC-ICPMS 则无上述缺点，且分析速度快，干扰易消除，因此本研究采用 MC-ICPMS 测定银同位素比值。但利用 MC-ICPMS 测定同位素比值时易发生质量歧视^[18]。因此，为了获得准确度堪比 TIMS 的同位素比值必须采用有效的质量歧视校正方法；SSB 结合内标元素运用 Russell 法被广泛地应用于 MC-ICPMS 的同位素比值测定。由于分析元素与内标元素的质量校正系数存在差异，前人研究结果因假设两者校正系数是一致而不准确。而本研究不假设分析元素与内标元素的质量校正系数完全一致，因而能得到更准确的数据^[14]。对于 Ag，通常

采用 Pd 作为内标元素^[20-22], 利用 NIST SRM 978a 同位素比值标准品进行 SSB 分析。此方法已经成功地应用于人工及环境样品中 Ag 同位素比值的测定^[9, 13-14], 因此本研究采用与之相同的质量歧视校正方法。仪器测定顺序为: SRM 978a 标准-样品-SRM 978a 标准, SRM 978a Ag 同位素比值标准物质的 $R(^{107/109}\text{Ag})=1.07638$, 以此比值作为参考比值计算间隔一个样品的两个标准溶液中 Pd 校正后的同位素比值 $R(^{104/105}\text{Pd})$, 然后将此比值作为 Pd 同位素真值计算样品溶液中的质量校正系数, 最后根据该校正系数计算样品溶液中 Ag 同位素比值的真值。其中同位素比值的真值与测定值按照式 (1) 进行计算。本方法虽然用 Pd 作为内标, 但并未假设 Ag 和 Pd 的质量歧视因子一致, Pd 只是将标准溶液中 Ag 的质量歧视校正因子传递给了样品中的 Ag。

2 实验结果与讨论

2.1 Pd 浓度的影响

用 SRM 978a 配制一系列标准溶液, 其中 Ag 质量浓度固定为 $50\text{ }\mu\text{g/kg}$, 而 Pd 的质量浓度为 $50\sim 5000\text{ }\mu\text{g/kg}$ 不等, 每个溶液同时充当标准溶液和样品, 上机测定, 计算得出 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ 值, 所得结果如图 2 所示, 可以看出, 当 Pd 浓度在 $0.05\sim 1\text{ mg/kg}$ 时, 所得的 δ 值虽然在 $-0.01\text{‰}\sim 0.04\text{‰}$ 之间, 但其精密度却高于 0.07‰ (2SD , 全文同), 无法满足要求。当 Pd 质量浓度为 2 和 3.5 mg/kg 时, 其 δ 值分别为 $(-0.0027 \pm 0.0152)\text{‰}$ 和 $(-0.0034 \pm 0.0326)\text{‰}$, 准确度和精密度均较好; 当 Pd 质量浓度继续增加至 5 mg/kg 时其 δ 值也增加至 $(0.009 \pm 0.0141)\text{‰}$, 虽然均能满足要求, 但为了避免高浓度元素损害仪器的灵敏度, 本研究最终选择内标 Pd 质量浓度为 2 mg/kg 。

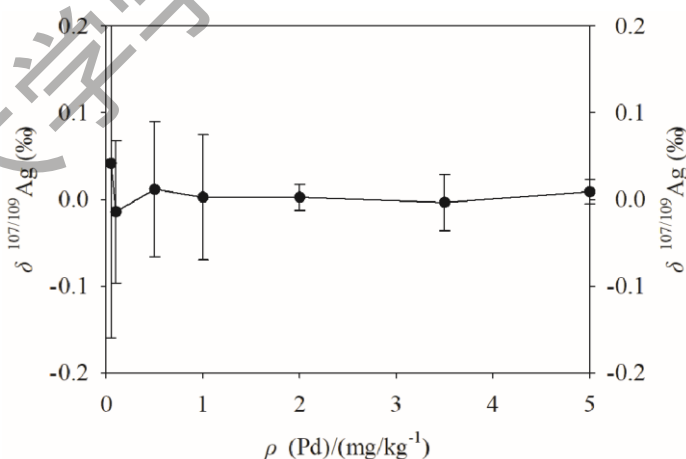


图 2 Pd 浓度对 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ 的影响 ($n=5$)

Fig. 2 Effect of Pd concentration on $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ ($n=5$)

2.2 标准溶液与样品中 Ag 浓度的匹配范围

用 SRM 978a 配制 Ag 质量浓度为 $100\text{ }\mu\text{g/kg}$ 的标准溶液, 以及 Ag 质量浓度为 $10\sim 500$

$\mu\text{g/kg}$ 的样品溶液，每个溶液均加入 2 mg/kg 的 Pd 内标液，上机测定，计算得出 δ 值。所得结果如图 3 所示，从图中可以看出，除了 Ag 质量浓度为 $10\text{ }\mu\text{g/kg}$ 的样品的 δ 值偏大以外 ($(-0.0486 \pm 0.0594)\text{‰}$)，其余样品的 δ 值均令人满意，即标准溶液中 Ag 浓度比值在 $0.25\sim 5$ 倍范围内均能得到精确的 Ag 同位素比值，无需严格匹配样品中 Ag 浓度与标准溶液中的相同，简化了样品配制过程。

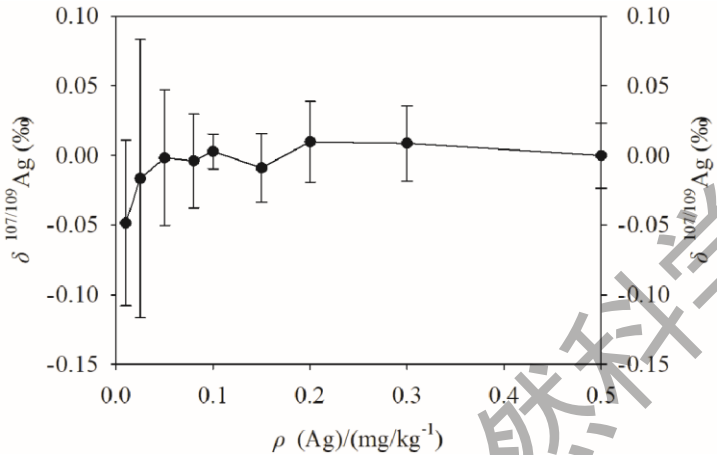


图 23 样品中 Ag 浓度对 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ 值的影响 ($n=5$)
Fig. 3 Effect of Ag concentration in samples on $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ ($n=5$)

2.3 确定准确测定 Ag 同位素比值的最低 Ag 浓度

用 SRM 978a 配制 Ag 质量浓度为 $0.5\sim 50\text{ }\mu\text{g/kg}$ 的系列标准溶液，每个溶液均加入 2 mg/kg 的 Pd 内标液，同时以相应的标准溶液为样品，上机测定，计算得出 δ 值，所得结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，当 Ag 浓度降至 $5\text{ }\mu\text{g/kg}$ 时尚能得到准确的 δ 值 ($(0.0151 \pm 0.0561)\text{‰}$)；而当其浓度降至 $1\text{ }\mu\text{g/kg}$ 时，由于浓度太低，其 δ 值为 $(0.4803 \pm 0.9818)\text{‰}$ ，明显偏离真值，因此，样品中 Ag 的质量浓度需 $\geq 5\text{ }\mu\text{g/kg}$ 方能获得准确的 δ 值，而环境样品如水样、土壤或者生物组织中 Ag 质量浓度通常 $< 5\text{ }\mu\text{g/kg}$ ，因此这些样品在测定其 Ag 同位素比值时需要进一步富集以增大 Ag 质量浓度，同时分离对测定产生干扰的基体元素。

表 1 不同 Ag 浓度 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ 的测定结果

Tab. 1 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ values in samples with different Ag concentration

Ag 浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	$\delta(^{107/109}\text{Ag})$ (‰) ($n=4$)
0.5	0.208 ± 2.652
1.0	0.480 ± 0.982
5.0	0.015 ± 0.056
10.0	-0.005 ± 0.056
25.0	-0.000 ± 0.025
50.0	0.003 ± 0.015

2.4 样品中基体元素的影响

各个样品消解之后用 ICPMS 进行定量或半定量分析，以检查样品中基体的含量，所得结果如表 2 所示，表中数据均以各基体元素浓度与 Ag 浓度的比值表示。从表中可以看出除了纳米 Ag 分散液 a 消解液中各基体元素含量相比 Ag 浓度而言均较低 (< 0.5) 以外，其他样品中均存在一种或者多种高含量的基体元素 (> 1)，因此纳米 Ag 分散液 a 消解液可直接用来进行 MC-ICPMS 测定，而其他样品均需要进行柱分离纯化甚至富集，其中纳米 Ag 储奶袋、分散液 b 及抗菌凝胶的基体元素含量相对较少，只需一次柱分离即可，而生物组织样品、岩石及沉积物等样品则至少需要两次柱分离方能满足要求 (表 3)。已有研究表明元素在柱分离过程中会存在同位素分馏，Ag 也不例外^[3,14,16,20-22]。因此在分离基体元素的同时还必须保证 Ag 能 100%回收。本研究选取了两种含 Ag 的标准物质 PACS-3 和 MESS-4 进行回收率实验 (Ag 含量分别为 (1.10 ± 0.08) mg/kg 和 (0.161 ± 0.024) mg/kg)，经分析回收率分别为 $(103.09 \pm 4.44)\%$ 和 $(98.33 \pm 3.54)\%$ ($n=4$)，且样品流程空白小于 10 ng/kg。同时为探究 Ag 同位素在柱分离过程中的分馏情况，配制了浓度为 200 $\mu\text{g/kg}$ 的 SRM 987a 标准溶液，将其按照和复杂样品消解液赶酸和柱分离过程 (2 次) 相同步骤进行处理，测定其 Ag 同位素比值 $\delta = (-0.001 \pm 0.030)\%$ ($n=4$)，表明在本研究的样品前处理过程不会发生 Ag 同位素分馏。

表 2 样品中基体元素浓度与 Ag 浓度比值

Tab. 2 Ratio of matrix elements concentration to Ag concentration in the digested samples

元素	纳米 Ag 储奶袋	纳米 Ag 分散液 a	纳米 Ag 分散液 b	纳米 Ag 抗菌凝胶	DOLT-4	岩石
Li	0.02	0.00	0.00	0.00	1.52×10^3	14.00
Be	0.03	0.00	0.00	0.00	4.00	17.00
Na	10.16	0.45	94.75	3.14	1.87×10^6	9.11×10^7
Mg	8.90	0.01	0.00	0.03	1.36×10^6	2.33×10^7
Al	84.28	0.14	0.01	0.01	4.06×10^6	2.48×10^6
K	1.17	0.17	0.02	188.24	6.97×10^5	4.89×10^7
Ca	8.90	0.01	0.00	0.03	1.36×10^5	2.76×10^6
Ti	0.12	0.01	0.00	0.00	6.46×10^5	72.00
V	0.00	0.00	0.00	0.00	7.08×10^3	0.11
Cr	0.21	0.00	0.00	0.00	4.63×10^3	0.07
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	1.71×10^4	0.10
Fe	1.22	0.03	0.00	0.00	1.34×10^6	6.38
Co	0.01	0.00	0.00	0.00	5.29×10^2	0.03
Cu	0.01	0.00	0.00	0.00	83.00	0.00
Zn	2.77	0.01	0.00	36.92	3.56×10^2	382×10^3
As	0.01	0.00	0.00	0.00	19.00	0.50
Se	0.01	0.00	0.00	0.00	17.00	3.46
Rb	0.00	0.00	0.00	0.02	3.52×10^2	0.07
Sr	0.003	0.000	0.000	0.000	1.48×10^3	0.05
Zr	0.004	0.000	0.000	0.000	4.55×10^3	0.44
Sn	0.002	0.000	0.000	0.000	12.00	0.59
Sb	4.588	0.000	0.000	0.000	0.00	0.10
Ag/	300.00	500.00	100.00	500.00	100.00	93.00

($\mu\text{g/kg}$)

表 3 经过两次柱分离后样品中基体元素浓度与 Ag 浓度比值

Tab. 3 Ratio of matrix elements concentration to Ag concentration in samples after two column separation

元素	DOLT-4	MESS-4	PACS-3	岩石	元素	DOLT-4	MESS-4	PACS-3	岩石
Na	0.10	0.76	0.16	0.12	Cd	0.01	0.06	0.01	0.00
Mg	0.01	0.039	0.01	0.01	Sn	0.04	0.33	0.07	0.00
Al	0.02	0.11	0.00	0.00	Sb	0.06	0.01	0.09	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	Ba	0.08	0.02	0.00	0.01
Ca	0.00	0.01	0.00	0.01	W	0.01	0.07	0.01	0.05
Ti	0.03	0.01	0.05	0.00	Tl	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.06	0.02	0.10	0.04	Pb	0.01	0.04	0.01	0.00
Nb	0.014	0.00	0.02	0.00	Bi	0.04	0.00	0.02	0.00
Ag/ ($\mu\text{g/kg}$)	227.87	19.59	164.99	93.37					

针对样品中存在的基体元素对测定结果的影响，本研究选取了分别代表低中高质量数的 Na、Fe、In 和 U 作为基体元素，将其添加至 0.1 mg/kg Ag（SRM 987a）溶液中，得到基体元素的含量分别为 1、5 和 20 mg/kg 的掺杂溶液，然后以 0.1mg/kg Ag（SRM 987a）作为标准溶液，掺杂溶液作为样品，上机测定 Ag 同位素比值，结果如图 4 所示，可以看出，即便是样品中基体元素含量超过 20 mg/kg 或者相对于 Ag 浓度超过 50 倍，所测得的 Ag 同位素比值（ $0.017\pm0.022\text{‰}$ ）尚在不确定度范围内，均未发生明显分馏。主要是因为所用的 Pd 不仅作为内标，其本身也是一种掺杂元素；加上其较高的浓度（2 mg/kg），还能掩盖其他基体元素的影响^[14]。

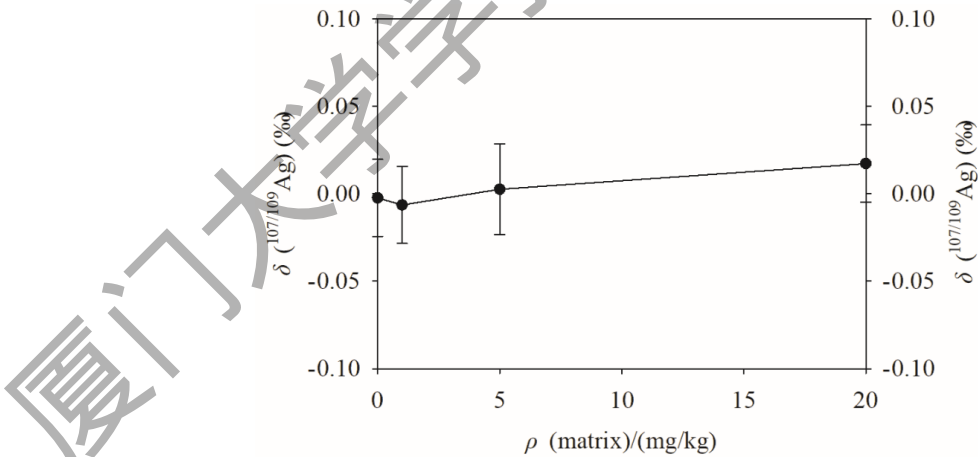


图 4 样品中基体元素浓度对 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ 比值的影响 ($n=5$)
Fig. 4 Effect of matrix concentration in samples on $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ ($n=5$)

2.5 样品测定结果

为了验证本方法测定 Ag 同位素比值的稳定性，本研究在长达一年的时间内多次测定了

SRM987a 标准物质中 Ag 的同位素比值, 结果为: $\delta^{107/109}\text{Ag} = (-0.0000 \pm 0.0096)\text{‰}$ ($n=7$), 显示出本方法测定 Ag 同位素比值的稳定性良好, 数据可靠性高。

所有样品均平行配制 4 份进行 MC-ICPMS 测定。首先对基体相对简单而无需柱分离的样品 (Ag 单元素标准溶液、Ag 金属以及纳米 Ag 分散液 a) 进行了 Ag 同位素比值分析, 其他样品则根据基体含量先进行柱分离, 然后再测定纯化后的样品 Ag 同位素比值, 结果如表 4 所示。可以看出, 对于人工含 Ag 样品, Ag 单元素标准溶液、Ag 金属以及纳米 Ag 储奶袋的 δ 值相比 SRM 978a 均无显著差异 ($p>0.05$), 故无 Ag 同位素分馏, 而两种纳米 Ag 分散液的 δ 值稍偏负, 且纳米 Ag 抗菌凝胶的 δ 值甚至达到 $(-0.294 \pm 0.022)\text{‰}$, 说明其存在明显的 Ag 同位素分馏, 这些同位素比值差异可能与相应 Ag 材料的生产尤其是纳米 Ag 的合成过程有关^[9]。Ag 同位素分馏现象在环境样品及生物样品中更为明显, 其中 Dogfish 肝脏标准样品 DOLT-4 中 Ag 同位素比值 δ 值为 $(-0.300 \pm 0.029\text{‰})$, 这与 Luo 等^[14]所测得同样样品中的 δ 值 $(-0.284 \pm 0.014\text{‰})$ 相近, 如此负的 δ 值可能是由于 Dogfish 的肝脏更容易富集较重的 ^{109}Ag 。本研究所测得南极某站位的岩石样品的 δ 值也明显偏负, 达 $(-0.294 \pm 0.022)\text{‰}$, 表明在成岩过程中倾向于富集更重的 ^{109}Ag ; 而港湾及海洋沉积物标准样品中 Ag 同位素比值则相对 SRM 978a Ag 同位素比值偏负较小。由于本研究所选样本有限, 相关样品中 Ag 同位素比值代表性并不明显; 但是实验结果表明不同的人工及环境样品中 Ag 同位素确实存在明显的差别, 因此其比值可以用来示踪人类排放的 Ag 以及 Ag 在自然环境中的迁移转化过程^[9, 13-17]。

表 4 样品 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ 的测定结果
Tab. 4 $\delta(^{107/109}\text{Ag})$ values in different samples

样品	柱分离次数	$\delta(^{107/109}\text{Ag})$ (‰) ($n=4$)
Ag 单元素标准溶液	0	-0.036 ± 0.012
金属 Ag	0	-0.047 ± 0.026
纳米 Ag 分散液 a	0	-0.089 ± 0.015
纳米 Ag 分散液 b	1	-0.097 ± 0.012
纳米 Ag 储奶袋	1	-0.013 ± 0.02
纳米 Ag 抗菌凝胶	1	-0.275 ± 0.016
岩石	2	-0.294 ± 0.022
DOLT-4	2	-0.300 ± 0.029
PACS-3	2	-0.025 ± 0.019
MESS-4	2	-0.012 ± 0.040

3 结 论

本文采用 Pd 内标校正、Ag 同位素标准品 NIST SRM 978a 和 SSB 技术相结合的质量歧视校正方法, 用 MC-ICPMS 快速准确测定了人工及环境样品中 Ag 同位素比值。结果表明, Pd 内标浓度为 2 mg/kg, 样品中 Ag 浓度与标准样品中浓度匹配范围为 0.25~5 倍; 且样品中 Ag 浓度为 5 $\mu\text{g/kg}$ 时还能得到精准的比值。对基体浓度较高的样品 (岩石, 沉积物和生物体等), 需用 AG1 X8 阴离子交换树脂柱进行多次 Ag 的富集和基体分离; 基体元素浓度与 Ag

浓度比值在 50 倍以内不会影响测定结果；富集分离过程不会发生 Ag 同位素的分馏。对人工和环境样品的测定结果表明，不同来源的 Ag 存在同位素分馏，故 Ag 同位素比值可以有效示踪 Ag 在环境中的迁移和转化。

参考文献：

- [1] KELLY W R, WASSERBURG G J. Evidence for the existence of ^{107}Pd in the early solar system[J]. *Geophysical Research Letters*, 1978, 5(12): 1079-1082.
- [2] FLYNN K F, GLENDENIN L E. Half-life of ^{107}Pd [J]. *Physical Review*, 1969, 185: 1591-1593.
- [3] CHEN J H, WASSERBURG G J. The isotopic composition of Ag in meteorites and the presence of ^{107}Pd in protoplanets[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(6): 1729-1743.
- [4] CHEN J H, WASSERBURG G J. Live ^{107}Pd in the early solar system and implications for planetary evolution. *Earth processes: Reading the isotopic code*[J]. *Earth processes: Reading the isotopic code*, 1996: 1-20.
- [5] PURCELL T W and PETERS J J. Sources of silver in the environment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(4): 539-546.
- [6] GOTTSCHALK F, SONDERER T, SCHOLZ R W, et al. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO_2 , ZnO , Ag, CNT, fullerenes) for different regions[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(24): 9216-9222.
- [7] TAPPIN A D, BARRIADA J L, BRAUNGARDT C B, et al. Dissolved silver in European estuarine and coastal waters[J]. *Water Research*, 2010, 44: 4204-16.
- [8] WANG J, WANG W. Salinity influences on the uptake of silver nanoparticles and silver nitrate by marine medaka (*Oryzias latipes*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33: 632-640.
- [9] LU D, LIU Q, ZHANG T, et al. Stable silver isotope fractionation in the natural transformation process of silver nanoparticles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(8): 682.
- [10] ZHU Z, ZHENG A. Automated flow injection coupled with ICP-MS for the online determination of trace silver in seawater[J]. *Spectroscopy*, 2017, 32: 50-59.
- [11] 陈好寿, 徐步台. 浙江主要金、银矿同位素示踪与找矿评价研究[J]. *地质学报*, 1997, 71(1): 54-63.
- [12] 黄奕普, 陈敏. 海洋同位素示踪技术研究进展[J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2001, 40(2): 512-523.
- [13] YANG L, DABEK-ZLOTORZYNSKA E, CELO V. High precision determination of silver isotope ratios in commercial products by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(11): 1564-1569.
- [14] LUO Y, DABEK-ZLOTORZYNSKA E, CELO V, et al. Accurate and precise determination of silver isotope fractionation in environmental samples by multicollector-ICPMS[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(9): 3922-3928.
- [15] DESAULTY A M, TELOUK P, ALBALAT E, et al. Isotopic Ag-Cu-Pb record of silver circulation through 16th-18th century Spain[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(22): 9002-9007.
- [16] LUO Y, CELO V, DABEK-ZLOTORZYNSKA E, et al. Effects of precipitation and UV photolysis on Ag isotope ratio: experimental studies[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(2): 299-304.
- [17] CHUGAEV A V, CHERNYSHEV I V. High-noble measurement of $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ in native silver and gold by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)[J]. *Geochemistry International*, 2012, 50(11): 899-910.
- [18] YANG L. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: a review[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2009, 28(6): 990-1011.
- [19] WANG M, AUDI G, KONDEV F G, et al. The AME2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references[J]. *Chinese Physics C*, 2017, 41(3): 030003.
- [20] CARLSON R W, HAURI E H. Extending the ^{107}Pd - ^{107}Ag chronometer to low Pd/Ag meteorites with multicollector plasma-ionization mass spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(11): 1839-1848.
- [21] WOODLAND S J, REHKÄMPER M, HALLIDAY A N, et al. Accurate measurement of silver isotopic compositions in geological materials including low Pd/Ag meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(8): 2153-2163.
- [22] SCHÖNBÄCHLER M, CARLSON R W, HORAN M F, et al. High precision Ag isotope measurements in geologic materials by multiple-collector ICPMS: An evaluation of dry versus wet plasma[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 261(2-3): 183-191.

Determination of silver isotopic ratio in engineered and environmental samples using MC-ICPMS

ZHU Zuhao^{1*}, ZHENG Airong², YANG Lu³

(1. Coastal Blue Carbon Laboratory, Fourth Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources (MNR), Beihai 536000, China; 2. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. Institute of Measurement Science and Standards, National Research Council Canada, Ottawa K1A0R6, Canada)

Abstract: The isotopic ratio of silver (Ag) is mainly used in dating the early solar system and tracking Ag-containing substances. However, current determination methods of Ag isotopic ratio are very limited and the existing methods are quite complicated. In this study a method with standard-sample bracketing, internal palladium (Pd) normalization, and SRM 978a Ag as the isotopic standard combined to correct the mass bias occurring in the determination of Ag isotopic ratio was established using multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS). The concentration of Pd was 2 mg/kg. The Ag concentration in samples had to match the standards within 0.25~5 folds and had to be $\geq 5 \mu\text{g/kg}$. Ag in samples with complex matrix was purified with several AG 1X8 anion exchange columns. The method was successfully applied to the determination of Ag isotopic ratio in engineered and environmental samples. The isotopic fractionation of Ag from different sources showed that Ag isotopic ratio can be used in tracing Ag-containing substances.

Keywords: Silver isotopic ratio; MC-ICPMS; Mass bias correction; Environmental sample