行政院環境保護署環境檢驗所編印

金屬穩定同位素分析
應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)

EPA-106-E3S3-02-01

期末報告

計畫執行期間：**106** 年 **3** 月至 **106** 年 **12** 月

計畫經費：貳佰肆拾玖萬元

受託單位：中央研究院地球科學研究所

受託單位執行人員：黃國芳、李德春、吳栢兆、艾夏兒

中華民國 **106** 年 **12** 月

「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」

期末報告基本資料表

<table>
<tr><td>委辦單位</td><td colspan="3">行政院環境保護署環境檢驗所</td></tr>
<tr><td>執行單位</td><td colspan="3">中央研究院地球科學研究所</td></tr>
<tr><td>參與計畫
人員姓名</td><td colspan="3">黃國芳、李德春、吳栢兆、艾夏兒</td></tr>
<tr><td>年度</td><td>106</td><td>計畫編號</td><td>EPA-106-E3S3-02-01</td></tr>
<tr><td>研究性質</td><td colspan="3">□基礎研究　□應用研究　■技術發展</td></tr>
<tr><td>研究領域</td><td colspan="2">環境科學</td><td></td></tr>
<tr><td>計畫屬性</td><td colspan="2">■科技類</td><td>□非科技類</td></tr>
<tr><td>全程期間</td><td colspan="3">106 年 3 月 27 日至 106 年 12 月 31 日</td></tr>
<tr><td>本期期間</td><td colspan="3">106 年 3 月 27 日至 106 年 12 月 31 日</td></tr>
<tr><td>本期經費</td><td colspan="3">2,490 千元</td></tr>
<tr><td rowspan="5"></td><td colspan="2">資本支出</td><td>經常支出</td></tr>
<tr><td colspan="2">土地建築____千元</td><td>人事費 600 千元</td></tr>
<tr><td colspan="2">儀器設備____千元</td><td>業務費 1,586 千元</td></tr>
<tr><td colspan="2">其　　他____千元</td><td>旅運費 55 千元</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>管理費 249 千元</td></tr>
<tr><td colspan="4">摘要關鍵詞〈中英文各三則〉
金屬穩定同位素、環境鑑識、廢棄物
Metal stable isotopes、environmental forensics、wastes</td></tr>
</table>

行政院環境保護署環境檢驗所計畫成果中英文摘要(簡要版)

一、中文計畫名稱：

金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)

二、英文計畫名稱：

Study of the metal stable isotopes on environmental forensics (1/2)

三、計畫編號：

EPA-106-E3S3-02-01

四、執行單位：

中央研究院地球科學研究所

五、計畫主持人（包括共同主持人）：

黃國芳、李德春

六、執行開始時間：

106/03/27

七、執行結束時間：

106/12/31

八、報告完成日期：

106/12/15

九、報告總頁數：

115

十、使用語文：

中文，英文

十一、報告電子檔名稱：

金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1)

十二、報告電子檔格式：

PDF

十三、中文摘要關鍵詞：

金屬穩定同位素、環境鑑識、廢棄物

十四、英文摘要關鍵詞：

Metal stable isotopes、environmental forensics、wastes

十五、中文摘要:

本計畫為發展金屬同位素於環境鑑識上的應用，主要工作在於建立金屬同位素的分析技術-鍶（Sr）、釹（Nd）及鉛（Pb）同位素，並進一步評估鐵（Fe）、銅（Cu）、鋅（Zn）和鎘（Cd）等元素的純化技術。以還原碴、氧化碴，以及國際岩石標準品 BHVO-2 進行方法測試，研究結果顯示 Sr、Nd 及 Pb 之回收率皆優於 80%，並成功建立鍶、釹及鉛同位素質譜分析技術。Fe、Cu、Zn、Cd 之回收率也優於 80%。以建立的質譜技術分析了三間工廠之還原碴與氧化碴，結果顯示鍶同位素比值（$^{87}Sr/^{86}Sr$）具有明顯之差異。進一步搭配釹同位素（ε_{Nd}）及鉛同位素比值，可完全區分出三間工廠所產生之爐碴。此外，同一工廠的氧化及還原碴，於 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 及 ε_{Nd} 比值上也有顯著的差異。本研究結果證實鍶-釹-鉛同位素系統於環境鑑識上的應用具有極高的可行性。

十六、英文摘要：

To investigate the potential of the metal isotopes on the environmental forensics, we first develop a series of isotopic techniques, including Sr-Nd-Pb isotopes, and further evaluate the method for purifying Fe, Cu, Zn and Cd for environmental materials. We used one international rock standard - BHVO2, and two types (i.e., oxidative ad reductive slags) of slag samples for testing the digestion method, column chemistry, and the isotopic techniques. Our results show that chemical yields for Sr, Nd and Pb are better than 80%, and the isotope techniques for Sr, Nd and Pb are successfully developed in this study. Recoveries of Fe、Cu、Zn and Cd are all better than 80%. By combining the Sr-Nd-Pb isotope systems, the studied slags from three steel smelting plants show distinct $^{87}Sr/^{86}Sr$, ε_{Nd} and Pb isotopic ratios, strongly indicating the utility of using the Sr-Nd-Pb isotopic signatures in slags as a powerful tracer for environmental forensics.

目錄

報告大綱 vi

行政院環境保護署環境檢驗所計畫成果中英文摘要(詳細版) vii

第 1 章　前言 1

1.1.　廢棄物與其對環境之影響 1

1.2.　計畫目標 4

1.3.　計畫工作內容 5

第 2 章　計畫背景 7

2.1.　穩定同位素與其在環境中之應用 7

2.2.　鍶-釹-鉛同位素比值示蹤 13

第 3 章　金屬穩定同位素在環境中應用之文獻彙整 15

3.1.　金屬穩定同位素在環境中應用之範例 15

3.2.　爐碴之金屬穩定同位素組成 20

第 4 章　金屬穩定同位素測量方法之建立 27

4.1.　樣品、標準品、實驗室溶劑及容器 27

4.2.　樣品前處理方法 27

4.3.　樣品之測量方法 36

第 5 章　結果與討論 41

5.1.　樣品消化結果 41

5.2.　元素之化學純化結果 43

5.3.　同位素分析結果與討論 47

第 6 章　結論與建議 54

6.1.　結論 54

6.2. 建議 54

參考文獻 57

附錄 61

中文摘要 85

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」評選審查會議紀錄 105

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」第一次工作進度報告意見回覆 108

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」期中審查會議紀錄意見回覆 109

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」期末審查會議紀錄意見回覆 112

圖目錄

圖 2-1 週期表與同位素圖 8
圖 2-2 同位素分化作用(a)動力同位素分化(b)平衡同位素分化圖 10
圖 2-3 鉻(VI)產生鉻(III)沉澱時之同位素分化圖 11
圖 2-4 來源追蹤方法之示意圖 12
圖 3-1 巴黎塞納河中之顆粒與溶解態鋅同位素組成圖 16
圖 3-2 地球北半球地區之 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖 17
圖 3-3 法國北部灰塵中之(a)鎘-鋅和(b)鉻-鋅同位素系統圖 18
圖 3-4 法國 Strasbourg 與 Kehl 都市區不同汙染源之鍶、釹、鉛同位素組成圖 19
圖 3-5 法國 Strasbourg 與 Kehl 都市區不同汙染源之釹、鉛同位素組成並與文獻比較圖 20
圖 3-6 來自環境中不同端源之鋅同位素組成變化圖 21
圖 3-7 標準參考物質與人為樣品之鎘同位素組成圖 22
圖 3-8 世界各國之閃鋅礦鋅同位素組成圖 23
圖 3-9 來自世界不同地區鉛礦之 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖 24
圖 3-10 鉛鋅煉鋼廠之礦源、各階段產物之鋅、鎘、鉛同位素變化 24
圖 4-1 Sr spec 樹脂之分子結構圖 29
圖 4-2 元素在 Sr spec 樹脂於不同硝酸濃度時之分布係數圖-1 30
圖 4-3 元素在 Sr spec 樹脂於不同硝酸濃度時之分布係數圖-2 30
圖 4-4 鍶、釹、鉛之化學純化步驟示意圖 33
圖 4-5 鍶和鉛之化學純化實驗圖 34
圖 4-6 釹之化學純化實驗圖 34
圖 4-7 銅、鐵、鋅、鎘之化學純化步驟示意圖 35
圖 4-8 銅、鐵、鋅、鎘之化學純化實驗圖 35
圖 4-9 中研院地球所之高解析感應耦合電漿質譜儀（HR-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Element XR） 36
圖 4-10 中研院地球所之多接受器感應耦合電漿質譜儀 MC-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Neptune PLUS） 37

圖 4-11 多接收器感應耦合電漿質譜儀操作流程圖 40
圖 5-1 元素鍶之沖堤曲線 45
圖 5-2 元素釹之沖堤曲線 45
圖 5-3 標準品 BHVO-2 經由 AG MP-1 樹脂純化之沖堤曲線 46
圖 5-4 LC 廠-氧化碴經由 AG MP-1 樹脂純化之沖堤曲線 46
圖 5-5 鍶-釹同位素組成圖 (本研究分析之爐碴樣品與自然界不同端源之比較)... 51
圖 5-6 鍶-釹同位素組成圖 (本研究之結果與國外已發表之研究結果比較)..... 52
圖 5-7 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖 (台灣不同樣品之比較) 53
圖 5-8 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖 (本研究與國外研究樣品之比較) 53

表目錄

表 4-1 本研究不同儀器之使用方式表 36
表 4-2 鍶-釹-鉛同位素系統在本研究測量中所使用之修正方式與回收率需求表 .. 39
表 5-1 主要元素濃度在 iPrep 方法以及 XRF 結果之比較 (單位：w/w%)..... 41
表 5-2 微量元素濃度表 (單位：mg/kg) 42
表 5-3 岩石標準品與 LC 廠還原碴、氧化碴主要元素組成比較 (單位：w/w%)... 42
表 5-4 鍶、鉛、釹之化學純化回收率(初估)與空白組之背景值 43
表 5-5 銅、鐵、鋅、鎘化學純化之回收率(初估) 44
表 5-6 本研究所使用的國際標準品及其同位素建議值 49
表 5-7 本研究之樣本及標準品之鍶、釹、鉛同位素比值測量結果 50
表 5-8 樣品均勻度測試(四重複)結果表-鍶同位素(LC 與 CS 還原碴) 51

報告大綱

本報告第一章為前言，內容為研究緣起，為嘗試追蹤廢棄物之來源，本期研究以爐碴為標的物進行測試並建立同位素質譜分析技術，計畫目標與計畫內容也在本章述明，為計畫內容執行之依據。

第二章為本計畫之計畫背景，概要說明同位素之發展過程與同位素分化作用之原理，以及同位素在環境中之應用方式。其中將金屬同位素系統分為兩大部分：(1)金屬穩定同位素系統與(2)鍶-釹-鉛同位素系統，其中鍶-釹-鉛同位素系統作為環境樣品之來源追蹤是極具潛力的示蹤劑。

第三章為金屬同位素在環境中應用之參考文獻彙整，舉例數篇不同同位素系統在環境地球化學中之應用，包含鍶、釹、鉛、銅、鋅、鎘等同位素系統。這些文獻報導了不同儲存庫之同位素組成變化，也報導了因人為活動所產生的同位素組成變化，這些都是應用同位素於環境鑑識之重要依據。此外也依照參考文獻，歸納出造成爐碴金屬同位素組成變化之因素。

第四章為金屬同位素測量方法之建立，內容包含樣品消化、化學純化步驟及其原理、樣品濃度量測方式以及同位素比值分析。

第五章為測量結果與討論，針對爐碴樣品之金屬同位素已經過測試並建立完成。樣品之消化隨環檢所微波消化裝置升級而改進，殘餘物更少。在鍶、釹、鉛之化學純化上也可以得到良好的回收率。同位素組成分析結果發現，不同廠家所產生之爐碴具有明顯不同之同位素訊號。

第六章為結論與建議，總結研究結果並提出本期計畫執行過程所遇到之問題與建議。

行政院環境保護署環境檢驗所計畫成果中英文摘要(詳細版)

計畫名稱:金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)

計畫編號：EPA-106-E3S3-02-01

計畫執行單位：中央研究院地球科學研究所

計畫主持人：黃國芳、李德春

計畫期程：106 年 03 月 27 日起 106 年 12 月 31 日止

計畫經費：2490 千元

中文摘要:

本計畫為發展金屬同位素於環境鑑識上的應用，主要工作在於建立金屬同位素的分析技術-鍶（Sr）、釹（Nd）及鉛（Pb）同位素，並進一步評估鐵（Fe）、銅（Cu）、鋅（Zn）和鎘（Cd）等元素的純化技術。以還原碴、氧化碴，以及國際岩石標準品 BHVO-2 進行方法測試，研究結果顯示 Sr、Nd 及 Pb 之回收率皆優於 80%，並成功建立鍶、釹及鉛同位素質譜分析技術。Fe、Cu、Zn、Cd 之回收率也優於 80%。以建立之質譜技術分析了三間工廠之還原碴與氧化碴，結果顯示鍶同位素比值（$^{87}Sr/^{86}Sr$）具有明顯之差異。進一步搭配釹同位素（ε_{Nd}）及鉛同位素比值，可完全區分出三間工廠所產生之爐碴。此外，同一工廠的氧化及還原碴，於 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 及 ε_{Nd} 比值上也有顯著的差異。本研究結果證實鍶-釹-鉛同位素系統於環境鑑識上有極高的可行性。

英文摘要

To investigate the potential of the metal isotopes on the environmental forensics, we first develop a series of isotopic techniques, including Sr-Nd-Pb isotopes, and

further evaluate the method for purifying Fe, Cu, Zn and Cd for environmental materials. We used one international rock standard -BHVO2, and two types (i.e., oxidative and reductive slags) of slag samples for testing the digestion method, column chemistry, and the isotopic techniques. Our results show that chemical yields for Sr, Nd and Pb are better than 80%, and the isotope techniques for Sr, Nd and Pb are successfully developed in this study. Recoveries of Fe、Cu、Zn and Cd are all better than 80%. By combining the Sr-Nd-Pb isotope systems, the studied slags from three steel smelting plants show distinct $^{87}Sr/^{86}Sr$, ε_{Nd} and Pb isotopic ratios, strongly indicating the utility of using the Sr-Nd-Pb isotopic signatures in slags as a powerful tracer for environmental forensics.

前言

有害事業廢棄物之汙染為台灣目前所面臨嚴重環境問題之一。不當棄置、掩埋有害廢事業棄物，會造成人類及生物暴露於高濃度之有害廢棄物中。爐碴即含有高濃度之重金屬，是環境重金屬污染之來源之一，而過量的重金屬會對人們產生疾病威脅。

隨著多接收器感應耦合電漿質譜儀(MC-ICP-MS)與分析技術的發展，使得高精確性的同位素組成分析方法可以應用於幾乎整個週期表上的元素，啟動了金屬穩定同位素應用在環境地球化學的發展。至今已有許多同位素系統建立並應用於追蹤金屬的污染來源。

為了評估以金屬穩定同位素追蹤環境廢棄物來源之潛力，本計畫以爐碴作為主要研究的對象，進行樣品消化方法、化學純化技術及質譜分析技術之建立並探討其可行性。若此技術順利建立完成，不僅可找出可能的汙染元凶，在應用於其他廢棄物來源追蹤上也極具潛力。

研究方法

已均勻化之樣本秤重後，使用環檢所之微波消化系統（MARS6）輔以新型高

壓消化管（iPrep digestion vessels），消化後之元素濃度由環檢所之四極桿-感應耦合電漿質譜儀（Q-ICP-MS）搭配標準添加法測量以得到準確之元素濃度。接著將消化後之樣本進行純化，純化方式使用管柱層析搭配不同樹脂以及不同酸液，分離鍶、釹、鉛、鐵、銅、鋅等具有示蹤潛力之同位素系統。純化後之元素濃度以中研院地球所之高解析感應耦合電漿質譜儀（HR-ICP-MS）測量，確認純化結果及回收率。待元素純化後，以中研院地球所之多接收器感應耦合電漿質譜儀（MC-ICP-MS）分析樣本中的金屬穩定同位素組成。

結果

爐碴樣品之金屬穩定同位素質譜分析技術已經過測試並建立完成。樣品之消化隨環檢所微波消化裝置升級而改進，僅少數樣品無法全部溶解。在鍶、釹、鉛之化學純化上也得到 80%以上的回收率，而鍶-釹-鉛同位素質譜分析技術也藉由分析一系列國際標準品，已成功建立完成。Fe、Cu、Zn、Cd 之回收率也優於 80%。以此技術分析了三間工廠之還原碴與氧化碴，結果顯示具有明顯之鍶同位素比值差異。進一步搭配釹及鉛同位素比值，可完全區分出三間工廠所產生之爐碴。而同一工廠之氧化及還原碴，於鍶-釹-鉛同位素比值上也有顯著差異，顯示鍶-釹-鉛同位素比值可用於區別不同工廠所產生的爐碴。

結論

本研究針對環境樣品-爐碴進行消化、選定元素之化學純化及同位素質譜分析技術的建立。在消化方法上，經由微波消化系統，配合新型高壓消化瓶，可將爐碴樣本消化並得到更好的結果。此方法在大部分樣品上可以全部溶解。

在化學純化上，已對鍶、釹、鉛、銅、鐵、鋅、鎘等元素進行純化測試。鍶、釹和鉛皆有良好之回收率。以 AG MP-1 樹脂分離並純化銅、鐵、鋅、鎘的實驗，結果亦顯示絕佳的純化及分離效果，未來將可應用此純化技術進一步分析環境樣品中的銅、鐵、鋅、鎘等金屬穩定同位素組成。

以目前所建立的鍶-釹-鉛同位素質譜術分析一系列國際標準品，結果皆與已發

表之建議值一致，表明此三個同位素系統的純化及分析技術已發展成功。分析了三間工廠之還原碴與氧化碴，結果顯示具有明顯之鍶同位素比值差異。進一步搭配釹及鉛同位素比值，可完全區分出三間工廠所產生之爐碴。同一工廠的氧化及還原碴，在鍶-釹-鉛比值上也有相當顯著的差異，此結果說明爐碴的鍶-釹-鉛同位素比值可用於鑑別不同工廠所產生的爐碴，達到環境鑑識的目的。

建議事項

1. 取樣之代表性

對於爐碴樣品，由於每一家煉鋼廠所使用之原料、副料可能會因不同時期有不同的來源，因此要掌握每一家之同位素特性變化，必須針對其使用不同原料、副料時期進行不同時期的採樣。此外，取樣時，所採集樣品的均勻性問題也需進一步考慮，以確保樣品之代表性。

2. 消化方法之建議

為了去除不溶物質對樣品同位素比值的影響，完全消化是最好的結果。然而本研究所測試的消化方式，部分樣本仍有殘留固體未被消化。對於此問題，目前有兩種解決方案。第一，使用可維持壓力之微波消化管。有一些氧化物需要在相對高壓之下才能溶解，因此將與環檢所的團隊使用可維持壓力之消化管再進行樣品消化測試。第二，若消化後仍有固體殘留，必須確定殘留之物質是否會對目標同位素比值造成影響。若含有影響同位素比值之物質，如金屬氧化物，則必須利用其他溶樣方法（如：高壓釜），特別針對這些物質進行溶解。

3. 同位素精準分析上之要求

為增加分析結果之準確度及代表性，取已均勻化之樣本足夠量(避免取樣所產生之誤差)，並進行多次同位素測量，以確認方法、技術之可信度。另外，由於缺乏爐碴的國際標準品，應選擇一個合適的爐碴樣本，以標準添加法的方式標定出其濃度及同位素比值，以作為每一次實驗之所需的標準品。

4. 多重同位素系統之建立

本研究建議，欲評估金屬穩定同位素於環境鑑識之應用，應建立多重同位素

示蹤技術。使用單一同位素系統時經常不足以區分環境樣品的來源，而搭配兩種或兩種以上之同位素系統，將使其於環境示蹤的應用上更加有效。目標為至少建立 2~3 個同位素系統進行環境示蹤。

第 1 章　前言

1.1.　廢棄物與其對環境之影響

1.1.1. 廢棄物之定義

廢棄物泛指人類社會活動如生產或消費過程所產生的無用、不要或丟棄的物質，廣義而首，包括固態、液態及氣態廢棄物；狹義而言，多指固體廢棄物或含多量固體之廢棄物而言。

廢棄物有其法令上之定義，例如我國廢棄物清理法將廢棄物分為一般廢棄物及事業廢棄物兩大類。一般廢棄物係指垃圾、糞尿、動物屍體或其他非事業機構所產生足以污染環境衛生之固體或液體廢棄物。事業廢棄物係由事業機構所產生（如工廠、養豬場、醫院、餐館、觀光旅館等），由有害性之有無又可分為有害事業廢棄物（hazardous waste）及一般事業廢棄物，前者乃指由事業機構所產生具有毒性、危險性，其濃度或數量足以影響人體健康或污染環境之廢棄物，後者則指由事業機構所產生有害事業廢棄物以外之廢棄物。

我國有害事業廢棄物現行法令定有：

一、毒性有害事業廢棄物：

(1) 依毒性化學物質管理法公告之第一類、第二類及第三類毒性化學物質之固體或液體廢棄物。

(2) 直接接觸前目毒性化學物質之廢棄盛裝容器。

二、溶出毒性事業廢棄物：指事業廢棄物依使用原物料、製程及廢棄物成分特性之相關性選定分析項目，以毒性特性溶出程序（以下簡稱 TCLP）直接判定或先經萃取處理再判定之萃出液，其成分濃度超過標準者。

三、戴奧辛有害事業廢棄物：指事業廢棄物中含 2,3,7,8- 氯化戴奧辛及喃同源物等十七種化合物之總毒性當量濃度超過 1.0 ng I-TEQ/g 者。

四、多氯聯苯有害事業廢棄物：指多氯聯苯重量含量在百萬分之五十以上之廢電容器（以絕緣油重量計）、廢變壓器（以變壓器油重量計）或其他事業廢棄物。

五、腐蝕性事業廢棄物：指事業廢棄物具有下列性質之一者：

(1) 廢液氫離子濃度指數（pH 值）大於等於 12.5 或小於等於 2.0；或在攝氏溫度 55 度時對鋼（中華民國國家標準鋼材 S20C）之腐蝕速率每年超過 6.35 毫米者。

(2) 固體廢棄物於溶液狀態下氫離子濃度指數（pH 值）大於等於 12.5 或小於等於 2.0；或在攝氏溫度 55 度時對鋼（中華民國國家標準鋼材 S20C）之腐蝕速率每年超過 6.35 毫米者。

六、易燃性事業廢棄物：指事業廢棄物具有下列性質之一者：

(1) 廢液閃火點小於攝氏溫度 60 度者。但不包括乙醇體積濃度小於百分之二十四之酒類廢棄物。

(2) 固體廢棄物於攝氏溫度二十五度加減二度、一大氣壓下（以下簡稱常溫常壓）可因摩擦、吸水或自發性化學反應而起火燃燒引起危害者。

(3) 可直接釋出氧、激發物質燃燒之廢強氧化劑。

七、反應性事業廢棄物：指事業廢棄物具有下列性質之一者：

(1) 常溫常壓下易產生爆炸者。

(2) 與水混合會產生劇烈反應或爆炸之物質或其混合物。

(3) 含氰化物且其氫離子濃度指數（pH 值）於 2.0 至 12.5 間， 會產生 250 mg HCN/kg 以上之有毒氣體者。

(4) 含硫化物且其氫離子濃度指數（pH 值）於 2.0 至 12.5 間，會產生 500 mg H_2S/kg 以上之有毒氣體者。

八、石綿及其製品廢棄物：指事業廢棄物具有下列性質之一者：

(1) 製造含石綿之防火、隔熱、保溫材料及煞車來令片等磨擦材料研磨、修邊、鑽孔等加工過程中產生易飛散性之廢棄物。

(2) 施工過程中吹噴石綿所產生之廢棄物。

(3) 更新或移除使用含石綿之防火、隔熱、保溫材料及煞車來令片等過程中，所產生易飛散性之廢棄物。

(4) 盛裝石綿原料袋。

其他含有百分之一以上石綿且具有易飛散性質之廢棄物。

1.1.2. 有害事業廢棄物之汙染

有害事業廢棄物之汙染為台灣目前所面臨嚴重環境問題之一。不當棄置、掩埋有害廢事業棄物，會造成人類及生物暴露於高濃度之有害廢棄物中。以爐碴為例，爐碴係屬公告應回收再利用之廢棄物，爐碴含有高濃度之重金屬，是環境重金屬污染來源之一。過量的重金屬會對人們產生疾病威脅，如鉻：動物實驗證明，鉻酸鉛、鉻酸鋅、重鉻酸鈉等有致癌性。錳：過量錳之攝取會對生物有所影響（神經退化性疾病）。鋅：大量鋅會引發噁心、嘔吐、發燒、血液中高密度脂蛋白減少，進而提高心血管疾病發生機率。

1.1.3. 廢棄物之來源追蹤

有害事業廢棄物汙染生活環境之事件時常在台灣上演，隨之所造成的環境衝擊事件更是屢見不鮮，然而卻常常不知罪魁禍首，使我們的生活環境受到威脅。若能透過科學之方式有效找出不當棄置廢棄物之業者，便可依法令遏止不當棄置廢棄物，並增進環境生態安全。

因此，本研究之目的為發展金屬穩定同位素鑑識方法，以鑑別不同業者之間之廢棄物同位素組成，以爐碴樣本為主要測試對象。若方法發展建立順利，不僅可幫助找出汙染元凶，更有機會將其應用於其他廢棄物上。

1.1.4. 爐碴之產生與其組成

電弧爐煉鋼利用高電壓供電系統，將電流通過人造石墨電極與廢鋼原料，使之產生電弧以熔解廢鋼，達成冶煉鋼鐵之目的。國內電弧爐煉鋼廠以廢鋼鐵為原料，依產品可分為 4 類製程：碳鋼、不銹鋼、鑄鋼及特殊鋼，每類製程的冶煉過程依其化學反應分成三個階段：(1)電弧爐通電產生電弧後，溫度急速上升，使廢鋼熔解，是為熔解期；(2)氧化期由於必須將廢鋼中之雜質氧化，故一般通入氧氣，因而產生大量之高溫廢氣；(3)還原期則加入大量石灰石、碳粉等副料，主要功能乃是與氧化物反應，產生浮渣並去氧脫硫，以清潔鋼液。在不同冶煉過程中會產生氧化碴、還原碴、集塵灰等 3 種廢棄物。

一般來說，煉鋼爐碴的組成主要來源至少包括下列六種：

(1) 鐵水及廢鋼中所含鋁、矽、錳、磷、硫、釩、鉻及鐵等元素氧化後形成的氧化物。

(2) 金屬料帶入的泥沙等。

(3) 加入的造碴劑，如石灰、螢石等。

(4) 作為氧化劑或冷卻劑使用的鐵礦石、燒結石、氧化鐵銹皮等。

(5) 侵蝕下來的煉鋼爐耐火材料。

(6) 脫氧用合金的脫氧產物和熔碴的脫硫產物等。

煉鋼過程中所產生的煉鋼爐碴會因為不同的原料、不同的煉鋼法、不同的鋼種產生、不同的生產階段及不同的爐次等種種因素，其產生量與組成會有差異。電弧爐煉鋼爐碴由於出碴時期不同，分成氧化碴和還原碴兩種。

本研究著重在應用有害事業廢棄物(爐碴)之重金屬同位素組成，評估金屬穩定同位素追蹤爐碴汙染源之可行性。本計畫已針對鍶、釹、鉛、鐵、銅、鋅、鎘等同位素系統進行方法測試並建立技術，目前主要針對爐碴樣本，建立其金屬穩定同位素分析方法，盼未來能夠發揮其應用價值，找出汙染來源。

1.2. 計畫目標

本計畫之目標為利用多接受器感應耦合電漿質譜儀建立金屬穩定同位素分析技術，初探爐碴之金屬穩定同位素組成特徵，並評估其運用於環境鑑識，追蹤污染來源之可行性。本年度目標規劃如下：

1. 彙整國內外金屬穩定同位素應用於環境樣品鑑識之相關文獻與技術評析。
2. 依蒐集之文獻，至少選擇一種可行性金屬穩定同位素，建立其同位素特徵比值分析技術，並完成相關技術分析。
3. 進行實際廢棄物樣品測試，並進行鑑識可行性技術評估。
4. 完成相關技術轉移。

1.3. 計畫工作內容

1. 彙整國內外金屬穩定同位素應用於環境樣品鑑識之相關文獻與技術資料，提供相關文獻與技術資料之中文摘要至少 10 篇。
2. 依所蒐集之文獻評析資料，至少篩選出 3 種金屬，並自其中選擇一種較合適之金屬穩定同位素，建立包含前處理技術、多接收器感應耦合電漿質譜儀(MC-ICP-MS)分析術，並撰寫技術手冊。
3. 依據上述所建立之技術，取得代表性樣品，以至少五件環境廢棄物真實樣品進行測試，評估其鑑識之可行性及完成相關技術報告。
4. 辦理至少一場次之教育訓練，完成技術移轉。

第 2 章　計畫背景

2.1.　穩定同位素與其在環境中之應用

2.1.1. 穩定同位素

環境樣本中含有特定元素之穩定同位素比值可以用來追蹤樣本的來源，甚至更進一步，可以推測物質所經歷過的物理化學反應和過程。在過去幾十年間，科學家已成功發展輕元素(氫、碳、氧、氮、硫)的穩定同位素並應用於生物地球化學循環之探討。這些同位素系統被稱為“傳統穩定同位素”系統，一般可將它們轉變成氣態，以氣相質譜儀分析其同位素組成。

由於缺乏合適的技術來測量質量較大的穩定同位素系統，特別是金屬穩定同位素系統，其發展較為受限。直到近二十年，同位素分析技術與方法的進展讓科學家們可將高再現性的分析方法應用於幾乎整個週期表上的元素，促進了整個科學領域的發展，更啟動了金屬穩定同位素應用在環境地球化學的發展。

同位素為元素擁有相同之原子序(質子數)，而質量數(質子數+中子數)不相同的原子，因為具有不同的中子數所以質量數不同。同位素在一化學反應中之反應行為相似，然而因質量的差異，會造成反應性稍微不同。一個較簡單例子為水在蒸發過程中，具有 ^{16}O 的水較具有 ^{18}O 的水蒸發速率還快，而產生同位素分化。在週期表上，大部分的元素在自然界中都含有多個同位素(圖 2-1)，如銅在自然界中有兩種同位素 ^{63}Cu、^{65}Cu，鋅在自然界中則含有 ^{64}Zn、^{66}Zn、^{67}Zn、^{68}Zn、^{70}Zn 等。圖 2-1 詳列週期表上每個元素在自然界中所含有的同位素。圖 2-1 中，紅色框線表示傳統穩定同位素；藍字色體為該元素以同位素組成表示時所使用之質量數；灰色字體表示該元素在自然界中豐度最高之質量數。元素右上角之數字代表該元素在自然界中所具有的穩定同位素數目，若有 RAD、COS、MIF，則分別代表該元素會受到放射性衰變、宇宙射線衰變、與質量無關之分化作用所影響。

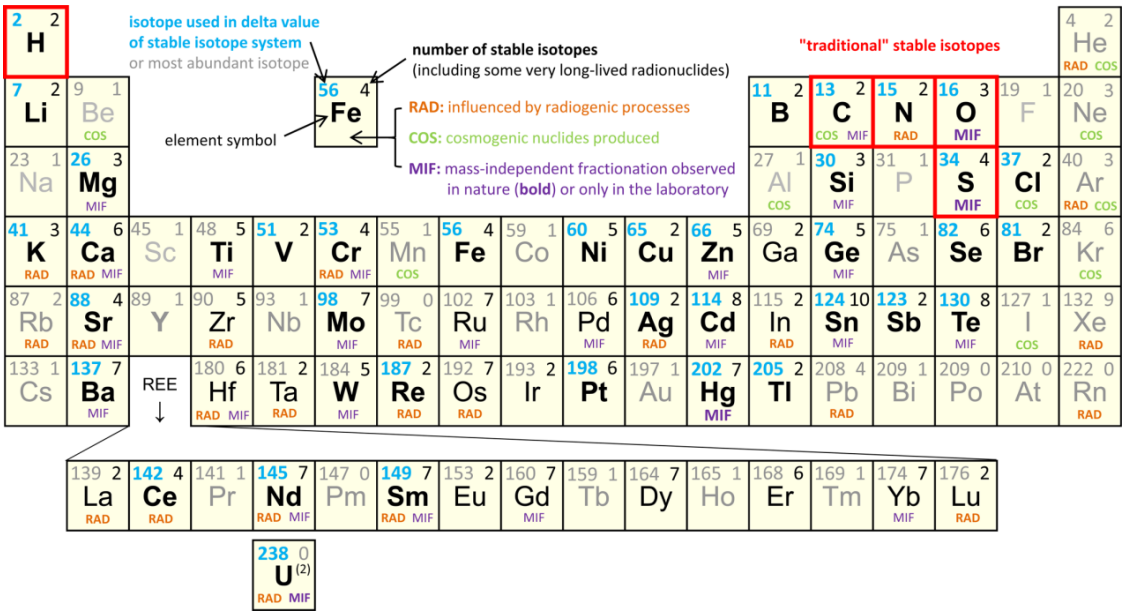


圖 2-1 週期表與同位素圖 (Wiederhold, 2015)

2.1.2. 穩定同位素表示法

穩定同位素的變化通常以樣品之同位素比值相對於參考物質之同位素比值來表示。透過這種方式，不同實驗室之間的測量結果可以相互比較，同時也排除了同位素比值絕對值測量上的困難。穩定同位素資料通常以 δ 值來表示：

$$\delta^{x}\mathrm{E} = \left[\frac{({}^{x}E/{}^{y}E)_{sample}}{({}^{x}E/{}^{y}E)_{standard}} - 1\right] \times 1000$$

x 和 y 表示元素 E 的同位素，通常以重的同位素(原子量較大)在分子，輕的同位素(原子量較小)在分母來表示。因此，δ 值為正值時，代表樣本較參考物質富含重的同位素；反之，δ 值為負值時表示樣本較參考物質富含輕的同位素。

此外，有一些元素之同位素組成變化在更小之尺度上時，則會使用 ε 表示法將訊號放大 10000 倍，以利同位素差異之判別：

$$\varepsilon^{x}\mathrm{E} = \left[\frac{({}^{x}E/{}^{y}E)_{sample}}{({}^{x}E/{}^{y}E)_{standard}} - 1\right] \times 10000$$

2.1.3. 穩定同位素分化作用

同種元素雖進行相同的化學反應，但是輕、重同位素之間因質量、鍵結能的差異，導致化學或物理作用的反應速率不同，即所謂的同位素分化作用。一般用同位素分化係數 α 來表示兩個化合物間之分化作用：

$$\alpha_{A-B} = \frac{{}^{x/y}R_A}{{}^{x/y}R_B}$$

R 為化合物 A 或 B 中同位素 x 對 y 同位素之比值。α 值通常接近 1，常用 ε (enrichment factor)表示：

$$\varepsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \times 1000$$

而 δ、α、ε 之間之關係可寫成：

$$\varepsilon_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B \approx 1000 \ln \ \alpha_{A-B}$$

(注意：本節提及之 ε 與 2.1.2 節所述之 ε 不同，請勿混淆)

在自然界中穩定同位素的分化主要可分為動力同位素分化效應(kinetic isotope effect)和平衡同位素分化效應(equilibrium isotope effect)。動力分化效應是由輕、重同位素的反應速率不同所造成，且通常在反應過程不完全時可見，例如：水的蒸發、擴散作用或是生物作用。動力同位素效應(圖 2-2 a)發生時，反應通常利於輕同位素進行使得反應物同位素組成變重。隨著反應越接近完成時，反應物的同位素組成達到最重。當反應物完全轉變成生成物時，動力同位素效應之蹤跡則隨之消失，即反應物同位素組成等於生成物同位素組成。

科學家 Lord Rayleigh 最早提出反應物同位素組成隨著反程度而變化之模式，稱為 Rayleigh 分化模式(Rayleigh fractionation model)。圖 2-3 為 Rayleigh 分化模式之應用，描述六價鉻在水中還原成三價鉻而沉澱時，^{52}Cr 較 ^{53}Cr 反應速度快，六價鉻隨著反應程度越完全越富含 ^{53}Cr 而造成同位素分化之結果。Rayleigh 模式不僅可應用在動力控制之反應系統，也可以應用在物理過程控制且生成物不會和反應物起反應的系統中。Rayleigh 模式可以找出在特定反應過程中的同位素分化係數，或計算出該反應之反應程度。然而使用 Rayleigh 模式時需要注意的是，此模式適

用於反應物是均相、且持續均勻混合的。

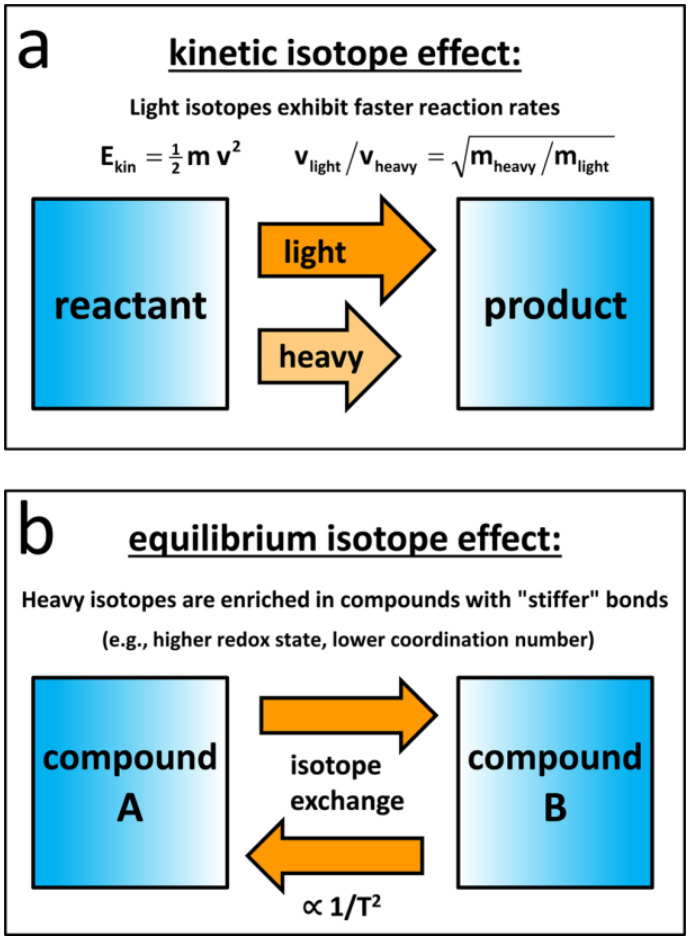


圖 2-2 同位素分化作用(a)動力同位素分化(b)平衡同位素分化圖
(Wiederhold et al., 2015)

平衡同位素效應(圖 2-2 b)發生在正反應與逆反應速率相等時的反應。在這種情況下，同位素相對豐度是由鍵結環境不同之能量差異控制。要注意達到同位素平衡所需的時間尺度與達到濃度平衡是不相同的。在平衡同位素效應下，重同位素會趨向留在較強之鍵結環境中。平衡同位素效應會隨溫度增加而減少(大部分情況正比於 $1/T^2$)，使得具有這種過程的同位素系統可成為良好的古環境溫度計，如有孔蟲殼體內的氧同位素。

在金屬穩定同位素系統中，科學家也已觀察歸納出一些同位素變化法則：(1)在氧化反應中，重同位素傾向存在於氧化物中，而輕同位素傾向存在於還原物中。

(2)金屬同位素中具有較少配位數或較短的鍵結長度傾向富含重同位素。

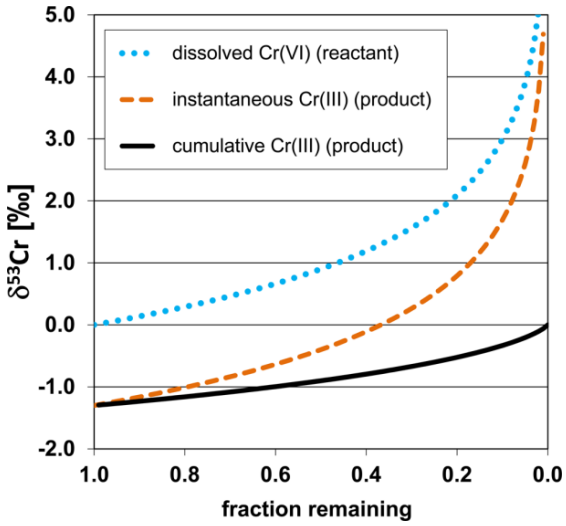


圖 2-3 鉻(VI)產生鉻(III)沉澱時之同位素分化圖 (Wiederhold et al., 2015)

2.1.4. 金屬穩定同位素在環境地球化學中之應用

金屬穩定同位素最重要的應用是 (1) 來源追蹤 (source tracing) 以及 (2) 過程追蹤 (process tracing)。

來源追蹤主要是利用不同儲存庫之間之混合，來計算不同端源之貢獻。如圖 2-4，假設在下游處採集到一河水樣本，已知上游來自兩種不同端源並且已知其同位素組成，即可透過計算求出不同端源的貢獻。樣本之同位素組成是由不同端源按不同比例混合而來：

$$\delta_{sample} = \delta_A \times f_A + \delta_B \times f_B \qquad \text{(I)}$$

$$f_A + f_B = 1 \qquad \text{(II)}$$

將(II)式代入(I)式整理得到： $f_A = \frac{\delta_{sample} - \delta_B}{\delta_A - \delta_B}$

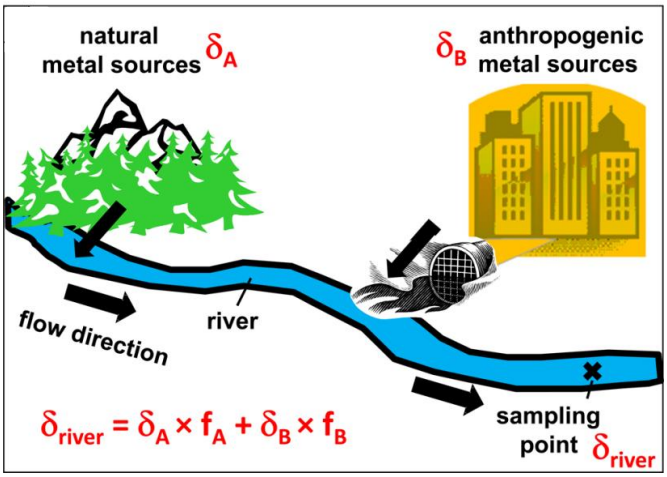


圖 2-4 來源追蹤方法之示意圖 (Wiederhold et al., 2015)

許多金屬同位素系統已應用於環境樣本之來源追蹤中，但在自然界系統中往往是更複雜的：無法掌握不同端源的同位素組成、測量精確度不足、樣本來自於多種端源混合、樣本的同位素組成已被其他分化過成影響等等。來源追蹤最佳的使用情況是在一系統已有良好調查、不同端源同位素組成具明顯差異、且不受其他分化過程影響下之系統使用。

過程追蹤則是利用金屬在反應、轉變過程中所產生的同位素訊號，追蹤一地區之狀態。如金屬鉻，鉻在地下水中，會從溶解態的六價鉻沉澱形成三價鉻的沉澱物(圖 2-3)。若已知這個反應過程的同位素分化作用 ε (為 2.1.3 節所述之 ε) ，而此反應的程度就可用剩下的反應物透過 Rayleigh 模式推算出。Rayleigh 模式可表示成：

$$\delta_{reactant} = \delta_0 + \varepsilon \ln f$$

δ_0 表示反應物之初使同位素組成，ε 表示同位素分化作用，f 則表示反應物剩下的係數。產物在不同反應程度下之瞬時產物同位素組成：

$$\delta_{inst.product} = \delta_0 + \varepsilon \ln f + \varepsilon$$

而累積的產物同位素組成為：

$$\delta_{cum.\ product} = \delta_0 + \varepsilon \ln f - \frac{\varepsilon \ln f}{1-f}$$

欲應用過程追蹤在環境系統中，將會面臨以下挑戰：在自然環境中，不同的反應與傳輸過程都會有不同的同位素分化程度，且常常會同時發生，這將使得系統過於複雜而難以使用 Rayleigh 模式進行反應過程探討。在自然界系統中還有許多反應過程的同位素分化作用尚未釐清，因此在實驗室中模擬單一過程所產生的同位素分化作用對於解釋自然界過程是很重要的。

2.2. 鍶-釹-鉛同位素比值示蹤

同位素地球化學家早已對放射性之同位素系統有良好之方法來測定，透過熱游離質譜儀(Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS)可精準測量鍶、釹、鉛等金屬同位素系統。科學家使用這些同位素系統提供的資訊可以進行定年、火山活動推測以及判別岩漿來源等應用，是在地球化學領域之中應用相當廣泛之同位素系統。

鍶(Strontium, Sr)在自然環境中有 4 種不同之穩定同位素，分別為：^{84}Sr (0.56%)、^{86}Sr (9.86%)、^{87}Sr (7.0%)和 ^{88}Sr (82.58%) (括號內之數字代表自然界中之豐度)。其中只有 ^{87}Sr 通過放射衰變產生：也就是從放射性母核種 ^{87}Rb (銣)衰變後產生，銣的半衰期為 4.88×10^{10} 年。

釹（Neodymium, Nd）則有自然產生的穩定同位素，分別為：^{142}Nd (27.2%)、^{143}Nd (12.2%)、^{145}Nd (8.3%)、^{146}Nd (17.2%)、^{148}Nd (5.7%)，及兩個長半衰期的核種，^{144}Nd (23.8%)及 ^{150}Nd (5.6%)，其中 ^{148}Nd 因半衰期非常長（$> 3 \times 10^{18}$ 年）而被視為觀測上穩定(觀測上穩定：因半衰期太長而不容易測得)，而 ^{143}Nd 是由放射性母核種 ^{147}Sm (釤)衰變後產生，釤的半衰期為 1.06×10^{11} 年。

鉛（Lead, Pb）在自然界中有 4 種不同之穩定同位素，分別為：^{204}Pb (1.4%)、^{206}Pb (22.1%)、^{207}Pb (24.1%)和 ^{208}Pb (52.4%)。其中有 ^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb 通過放射衰變產生，分別由放射性金屬 ^{238}U、^{235}U、^{232}Th 經由一系列衰變後最後產生之穩定而不會繼續衰變之鉛同位素。

由於鍶、釹、鉛同位素系統建立較早，這些同位素系統的應用也比較廣泛，如探討自然界風化過程，與湖泊、海洋沉積物歷史訊息等。近年來，有環境科學家將其應用於環境地球化學與大氣科學，用來探討汙染來源如大氣中氣溶膠汙染源之追蹤(Carignan et al., 2005; Geagea et al., 2007; Guéguen et al., 2012; Hoàng-Hòa et al., 2015; Lahd Geagea et al., 2008; Steinmann et al., 1997)。應用這些同位素系統作為示蹤劑的基本原理是：由於人為活動之需求而開採各地不同之礦石，這些礦石來自各國不同地區，而不同地區礦石之形成時間、條件不同，造成這些放射性衰變母核種之初始條件(初始元素濃度或同位素比值)不同，這些不同地區的礦石本身具有不同的鍶、釹、鉛同位素比值，隨著人為開採後並使用於工業之中，而後因為工業活動提煉、使用這些礦石而將汙染釋放到環境中，造成環境中有著各種不同來源的污染。要分辨這些污染的來源常常有它的困難度以及複雜度，鍶、釹、鉛同位素系統就是非常有力之工具來追蹤並分辨這些汙染源。相較於過渡金屬之穩定同位素系統，鍶、釹、鉛同位素在追蹤汙染源上更能夠反映汙染源的特徵，因為鍶、釹、鉛同位素組成在工業活動過程中並不會造成同位素分化作用。相比之下，過渡金屬同位素更加容易受到製造或生產過程所產生同位素分化(Francová et al., 2017; Geagea et al., 2007)影響，造成同位素特徵判斷上有更高的複雜度，因此同位素系統之選擇與搭配在不同環境地區會有不同結果。關於這些金屬同位素系統之實際應用將會在下一章列舉說明。

鍶-釹-鉛同位素比值的測量發展較早，已有完整的分析技術可以精準測量同位素比值之絕對值。因此在使用這些同位素系統時通常以同位素比值來表示，如 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 或 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 來表示鍶或是鉛之同位素組成，以比值直接判斷不同來源所產生之同位素訊號。

第 3 章　金屬穩定同位素在環境中應用之文獻彙整

3.1. 金屬穩定同位素在環境中應用之範例

人為活動所排放至環境中之金屬對環境生態系統和人類健康的危害存在相當高之風險，因此了解它們的來源和變化是相當重要的。隨著多接收器感應耦合電漿質譜儀(MC-ICP-MS)與分析技術的發展，目前已有許多同位素系統建立並應用於追蹤金屬的污染來源。

鉻同位素應用於地下水汙染追蹤：鉻在自然環境中有 4 種穩定同位素：^{50}Cr、^{52}Cr、^{53}Cr、^{54}Cr，其氧化態主要有 Cr (III)和 Cr (VI)兩種。根據前人之研究，鉻在六價態中之同位素組成會較在三價態重約+3 ~ +4‰ ($\delta^{53/52}$Cr)。工業所產生之鉻同位素組成接近 0 ‰ (相對於標準參考物質：NIST 979) (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008)，而自然界地下水中之鉻同位素組成變化在+1.0 ~ +5.8 ‰ (Ellis et al., 2002; Izbicki et al., 2008)。這使得鉻同位素成為一個良好的示蹤劑，可用來追蹤地下水的污染來源與情形：若觀測出某一地區水體中之鉻同位素組成較輕時，表示可能有人為汙染源出現，或表示該地下水處於比較還原的狀態。

在河水之中，Chen et al. (2009)利用鋅同位素系統來追蹤法國萊茵河之中的鋅來源。萊茵河是歐洲中受到人為活動影響最劇烈的河流之一，其鋅、銅、鉛、鎳等濃度相較於世界其他大河流是較高的。在 Chen et al. 研究之中，他們沿河收集樣品，以及在巴黎定點收集乾季與濕季的水樣以及懸浮顆粒。他們發現，懸浮顆粒之鋅同位素組成較輕、EF 值較高(EF 值高代表受人為活動干擾高)的樣本皆為在巴黎乾季時所收集之樣本。懸浮顆粒之鋅同位素組成對溶解態之鋅同位素組成圖顯示複雜之關係(圖 3-1)，萊茵河河道樣水與巴黎低流量時的結果呈線性關係，這些是由自然界端源和人為端源混合的結果，懸浮顆粒的自然來源為底床岩石(+0.33 ‰)，溶解態鋅的自然來源為白堊岩(+0.90 ‰)，顯示河水中懸浮顆粒與溶解態鋅之來源是不同的。而高流量時所測量的結果顯示底床花崗岩與人為來源(屋頂水，巴黎市民住宅屋頂的主要成分由鋅製造)混合的結果。

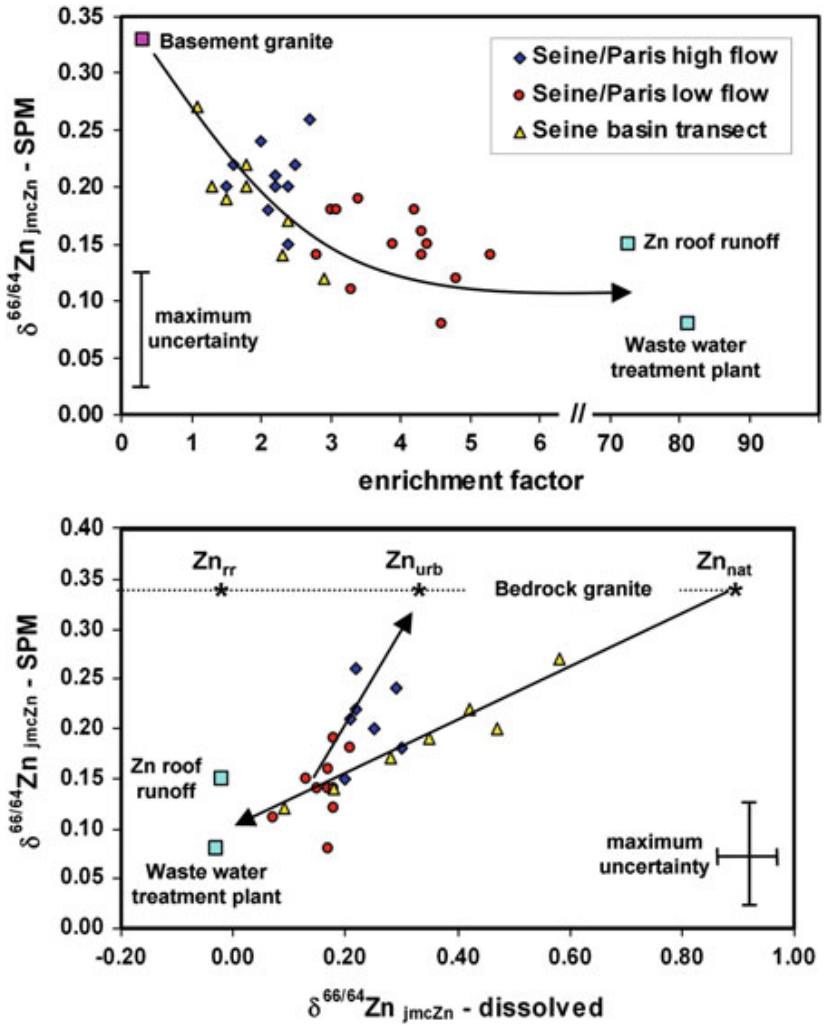


圖 3-1 巴黎塞納河中之顆粒與溶解態鋅同位素組成圖 (Chen et al., 2009)

在大氣汙染研究中，鉛同位素系統已發展並應用於大氣灰塵汙染來源追蹤。自然界中之鉛穩定同位素有 ^{204}Pb、^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb，其中 ^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb 皆由放射性衰變而產生之穩定同位素，其放射性母核種分別為 ^{238}U、^{235}U 和 ^{232}Th。人為活動產生含鉛灰塵包括工業-煉鉛廠、石油燃燒、以及煤礦燃燒。由於不同產地鉛礦、石油、煤礦等物質具有不同之初始條件，即母核種含量不同，經由衰變後所產生之 ^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb 比值改變。利用此原理，環境科學家可透過不同灰塵來源具有不同 ^{206}Pb/^{207}Pb 與 ^{208}Pb/^{207}Pb 之比值來推斷特定研究區域內灰塵的來源組成。Bollhöfer et al. (2001)發表了西元 1994- 1999 年之間，地球北半球地區之 ^{206}Pb/^{207}Pb 對 ^{208}Pb/^{207}Pb 圖(圖 3-2)，他們發現來自不同地區之灰塵具有很明顯不同的 ^{206}Pb/^{207}Pb 與 ^{208}Pb/^{207}Pb 同位素比值，利用比值之不同便可推測該地區之灰塵汙

染源為何。

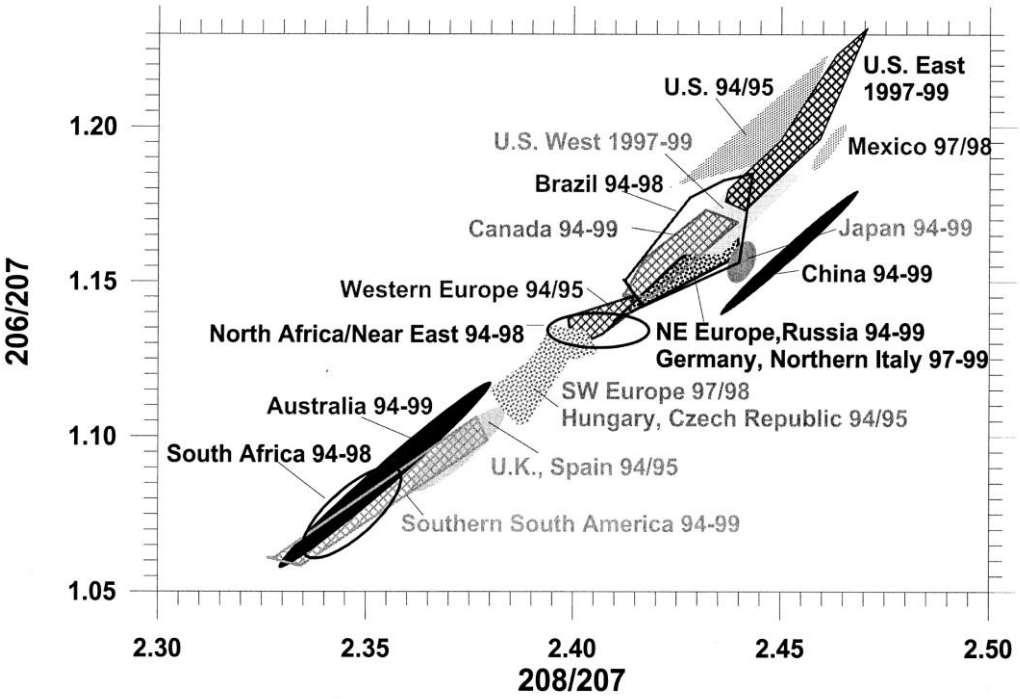


圖 3-2 地球北半球地區之 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖 (Bollhöfer et al., 2001)

除了單一金屬穩定同位素系統外，現有科學家利用多重金屬同位素系統追蹤人為汙染之過程。灰塵粒子經由呼吸道進入人體是有毒金屬危害人類潛在途徑，同時這些灰塵沉降後為土壤帶來的金屬也是植物生長所需之微量元素重要來源。這些灰塵粒子來自於許多地方：煉鋼廠、煤礦燃燒、石化工廠、機動車輛排氣物、廢棄物燃燒、廢棄金屬以及森林大火等等。近年在大氣汙染研究之中，鋅和鎘同位素系統是最受注重的。鋅與鎘是沸點較低之金屬，在煉鋼過程或是垃圾焚化時容易揮發進入煙塵中。在這個過程之中，因動力同位素分化作用，輕的同位素較容易揮發進入灰塵中。相反地，重的同位素就會累積在剩下的金屬固體中。Widory et al. (2010)以灰塵中鋅、鎘、鉻之同位素組成區分灰塵之來源(圖 3-3)。Widory et al. (2010)發現可以透過這三種同位素系統，分辨出法國不同來源之灰塵：(1)機動車輛之排放顆粒中鎘同位素變化較大，(2)來自石油與煤之燃燒顆粒中之鋅同位素組成較重；(3)燃煤所產生之顆粒有較重的鉻同位素組成。這些數據顯示了多重金屬同位素系統可系統性地區分應人為活動所產生的訊號。

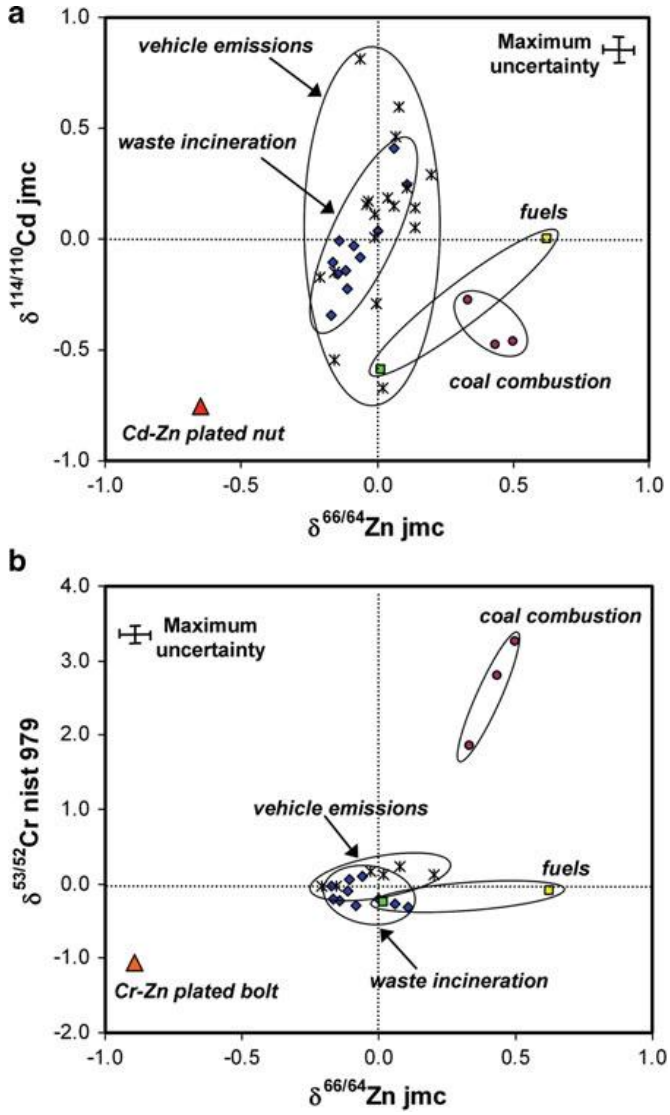


圖 3-3 法國北部灰塵中之(a)鎘-鋅和(b)鉻-鋅同位素系統圖

同樣在多重同位素系統之中，Lahd Geagea et al.(2008)發表了應用鍶-釹-鉛同位素系統來追蹤不同來源、由工業所產生之氣溶膠，他們在法國 Strasbourg 與 Kehl 都市區收集垃圾焚化廠、熱能發電廠以及鋼鐵廠之集塵灰，也收集了汽車、船隻所排放之煙灰。除此之外，他們也收集了樹皮(作為生物監測)與 PM_{10} 來分析並追蹤汙染在環境之中的分布。工業來源之氣溶膠在釹同位素組成上變化幅度明顯(焚化廠 ε_{Nd} = -9.7 ~ -12.5，鋼鐵廠 ε_{Nd} = -17.5)，如圖 3-4、圖 3-5。由汽車排放之煙灰有更重之釹同位素組成 ε_{Nd} = -6、-6.9)，這些同位素比值之差異使得釹同位素系統成為一個非常有力之工具來區分交通排放的來源，特別是可以分辨在市區環境中來自柴油所產生之顆粒。$^{206}Pb/^{207}Pb$ 在汽油中之比值(1.089)較柴油灰(1.159)低，鋼

鐵廠之 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 比值為 1.151 ~1.152，固體廢棄物焚化廠之 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 比值為 1.152，這兩者 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 比值和柴油之比值較接近。$^{87}Sr/^{86}Sr$ 同位素比值在工業來源之中變化很大：家用固體廢棄物焚化廠之比值為 0.7095，鋼鐵廠為 0.709，汽車排廢之煙灰為 0.7087。在 Strasbourg 市中心所收集之 PM_{10} 氣溶膠顯示在離汙染源 3 ~ 7 公里內皆會受到影響。大部分氣溶膠之鉛同位素組成顯示了鉛混合了至少三種來源：包含來自自然的背景值，還有受風向控制的家用廢棄物焚化廠或鋼鐵廠與化學廢棄物焚化廠。在這些污染來源之中，來自交通之汙染源只能透過釹同位素來區分開來，因此這篇研究文獻建議，欲清楚分辨在都市環境中不同汙染源，只有仰賴三種不同同位素系統的結合。

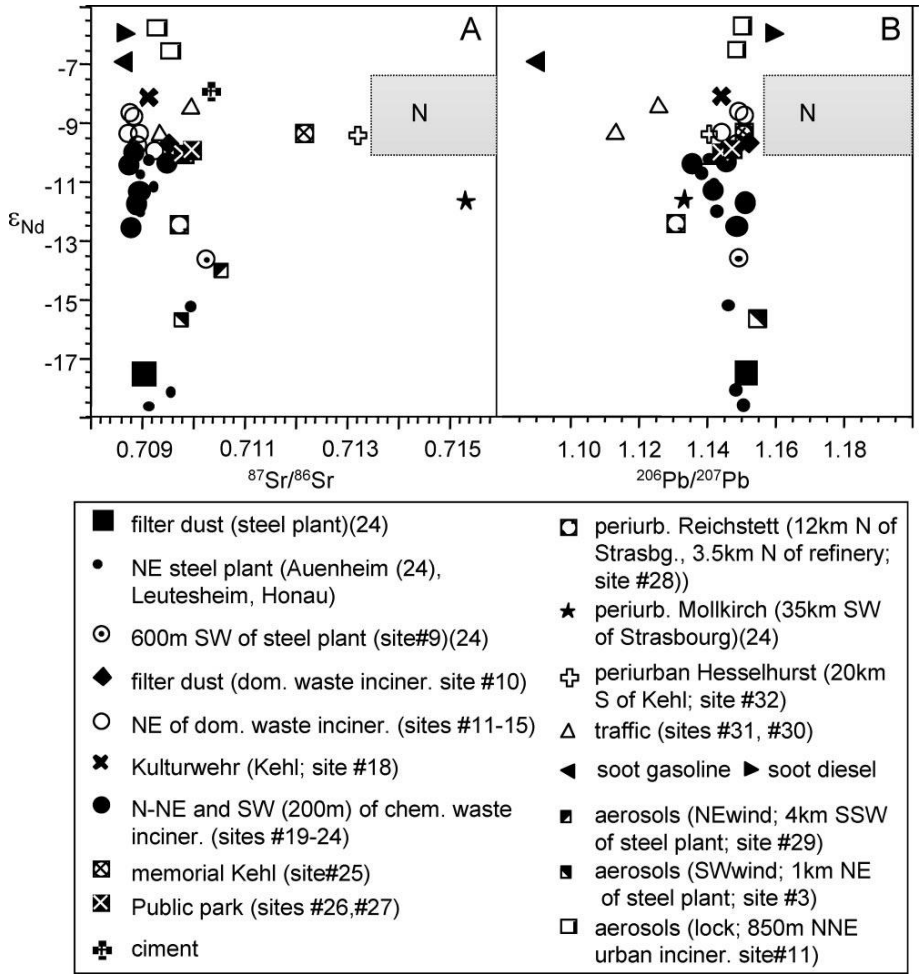


圖 3-4 法國 Strasbourg 與 Kehl 都市區不同汙染源之鍶、釹、鉛同位素組成圖
(Lahd Geagea et al., 2008)

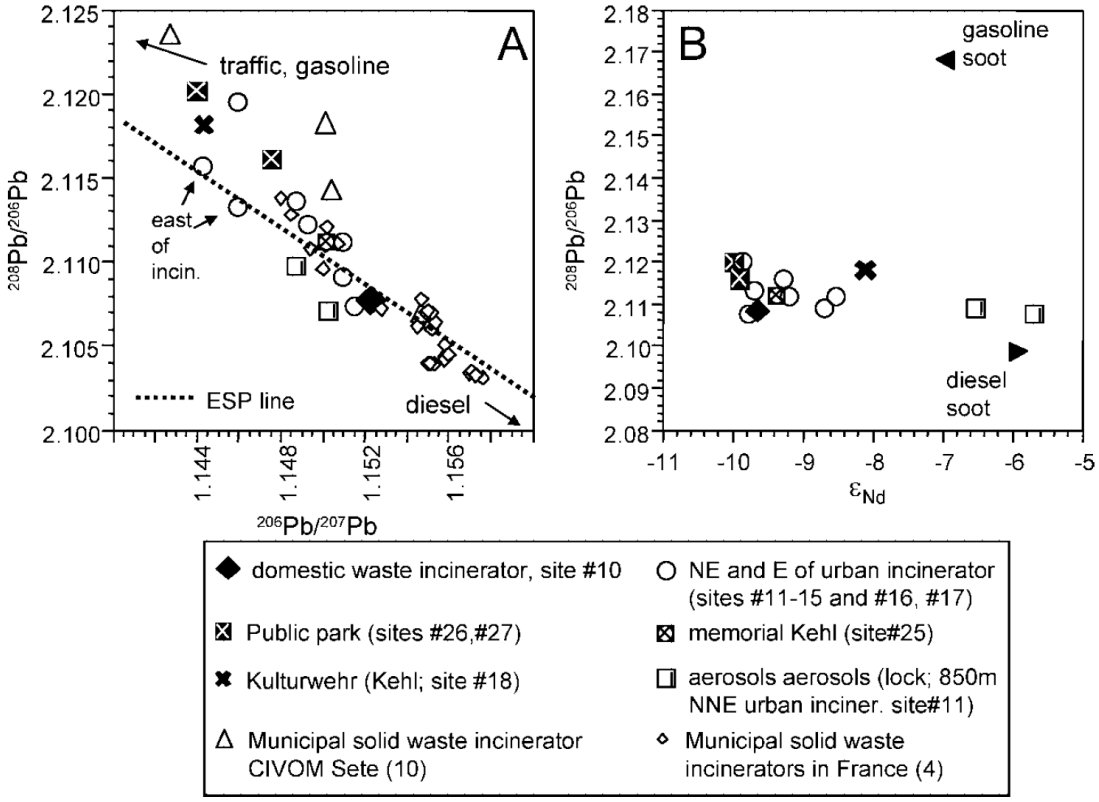


圖 3-5 法國 Strasbourg 與 Kehl 都市區不同汙染源之鈆、鉛同位素組成並與文獻比較圖 (Lahd Geagea et al., 2008)

3.2. 爐碴之金屬穩定同位素組成

3.2.1. 文獻分析結果

在爐碴的金屬穩定同位素組成分析上，也已有文獻發表，例如鋅同位素系統。根據文獻的分析結果發現在鋅同位素組成在不同樣本上變化很大，Juillot et al. (2011)分析煉鉛、煉鋅廠與爐碴有關物質之鋅同位素組成 $\delta^{66}Zn$ = +0.81 ± 0.20 ‰；Couder et al. (2008)分析鉛鋅精煉廠爐碴+0.37 ~ +0.43 ‰；Sonke et al. (2008)分析比利時鋅精煉廠爐碴結果+0.85 ± 0.74 ‰；Yin et al. (2016)分析鉛爐碴+0.78 ± 0.13 ‰以及鋅爐碴+0.13 ± 0.05 ‰。Yin et al. (2016)彙整出不同鉛-鋅精煉廠爐碴中之鋅同位素組成，如圖 3-6，變化範圍在+0.13 ± 0.05 ‰ ~ +1.49 ± 0.04 ‰，圖 3-6 中也包含不同儲存庫中之鋅同位素組成。

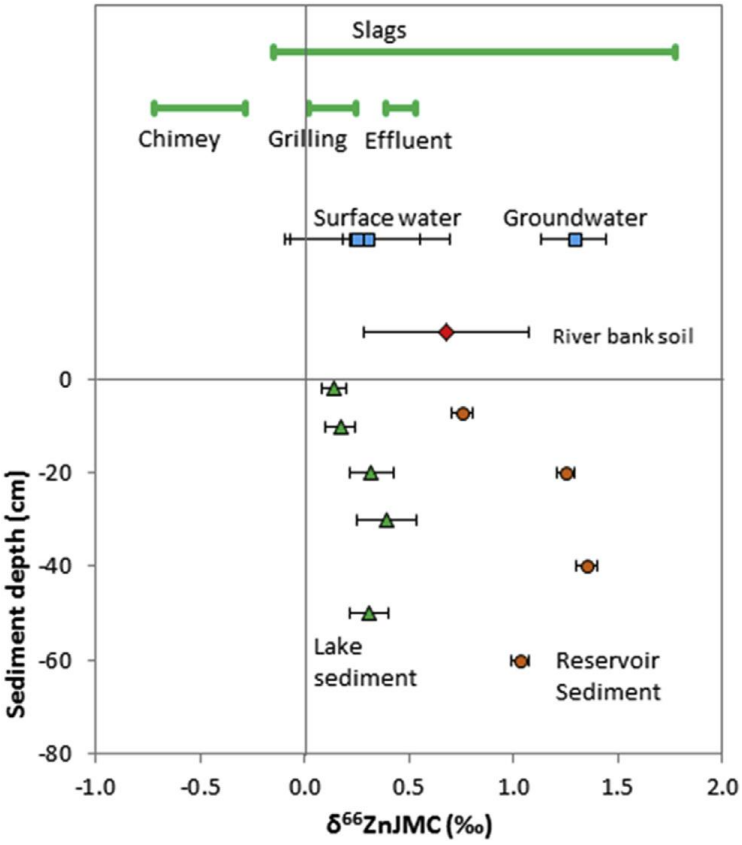


圖 3-6 來自各種不同端源之鋅同位素組成變化圖 (Yin et al., 2016)

Cloquet et al. (2005)測量灰塵、爐碴以及 8 種標準參考物質之結果(圖 3-7)，同樣也發現爐碴中之鎘同位素組較重(δ^{114}Cd = +0.36 ± 0.12 ‰)，然而由於樣本數不多，不同煉鋼廠之間爐碴之鎘同位素變化範圍需要更多實驗數據來鑑別。而由煉鋼廠所產生之灰塵中，鎘同位素組成較輕(-0.64 ‰)。

由上述例子可見科學家已應用金屬穩定同位素於環境汙染之來源追蹤。而由這些爐碴分析之鋅同位素組成可見，它們在不同的煉鋼廠變化值很大，這些結果有很重要的提示：鋅同位素組成在不同廠之間的變化可能是可以辨別的，是作為來源追蹤的一個非常有潛力的示蹤劑。鎘同位素雖因樣本數少，但其特性與鋅相近。然而，鋅與鎘同位素系統會同時受到來源與過程控制之系統，因此它們在環境示蹤應用解釋上會有更高的複雜度，必須謹慎分析並評估後才能了解其應用的可行性。

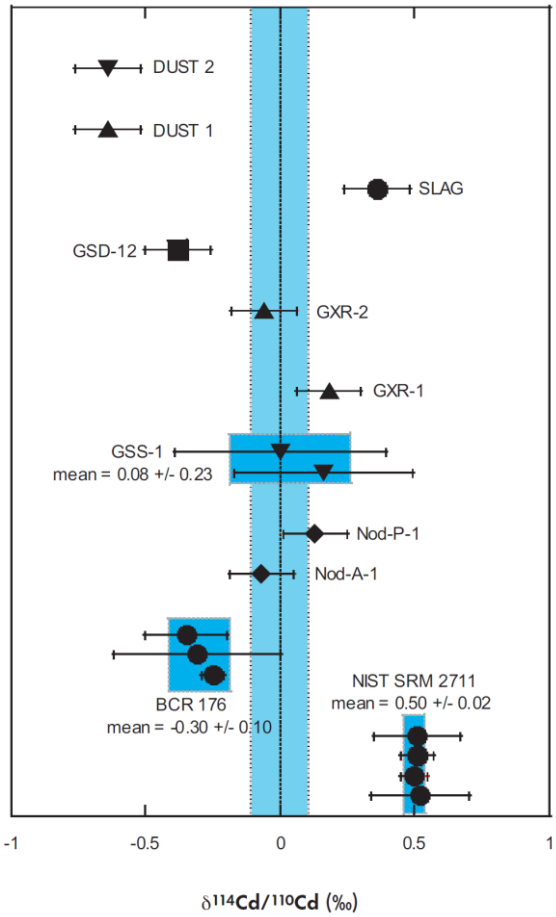


圖 3-7 標準參考物質與人為樣品之鎘同位素組成圖 (Cloquet et al., 2005)

3.2.2. 影響爐碴同位素組成之因素

根據文獻，可歸納出影響爐碴金屬穩定同位素變化之因素如下：

(1) 煉鋼廠所使用之礦石來源

來自不同地區之礦產在同位素組成上會有顯著差異。由圖 3-8 可見不同產地之閃鋅礦其鋅同位素組成變化，從-0.75 ~ +1.33 ‰。圖中灰色區域表示平均進入提煉廠之鋅同位素組成。這個結果顯示，當煉鋼廠使用不同來源之礦料時，可能會具有不同的金屬同位素組成。

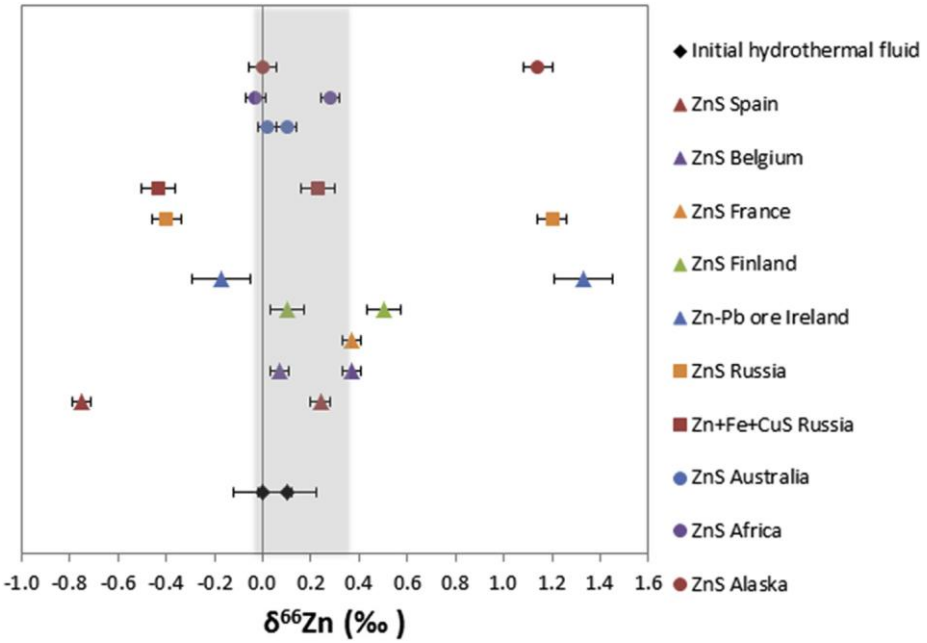


圖 3-8 世界各國之閃鋅礦鋅同位素組成圖 (Yin et al., 2016)

Bollhöfer et al. (2001)也發表在不同來源的鉛礦之中，具有明顯不同之鉛同位素組成。$^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖(圖 3-9)中可見世界上之鉛礦具有不同的鉛同位素比值，主要有(A)澳洲與部分加拿大鉛礦(較低放射性所產生之同位素比值：$^{206}Pb/^{207}Pb \approx 1.05$，$^{208}Pb/^{207}Pb \approx 2.33$)，(B)美國鉛礦(相對較高放射性所產生之同位素比值：$^{206}Pb/^{207}Pb \approx 1.281 - 1.396$，$^{208}Pb/^{207}Pb \approx 2.510 - 2.6120$)，(C)墨西哥-祕魯鉛礦。中國鉛礦則在一特定範圍，與其他 A、B、C 三種具明顯不同之鉛同位素比值。Shiel et al. (2010)也提出現今有很多冶煉廠使用回收材料作為冶煉來源，亦是造成爐碴金屬同位素組成不同的可能因素。

(2) 煉鋼時所經過之過程不同，如溫度、冶煉過程等

Shiel et al. (2010)觀測鉛-鋅冶煉廠冶煉過程中之鋅、鉛、鎘的同位素分化，如圖 3-10 所示。

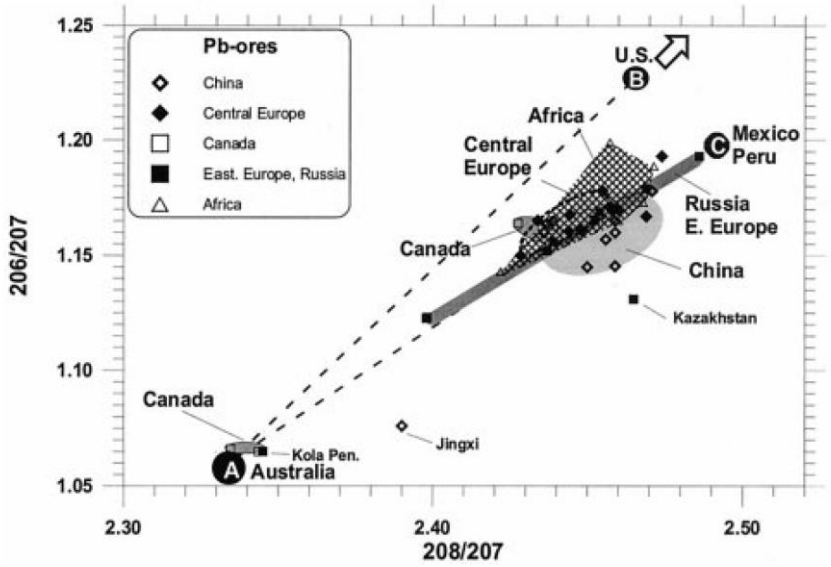


圖 3-9 來自世界不同地區鉛礦之 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖

(Bollhöfer et al., 2001)

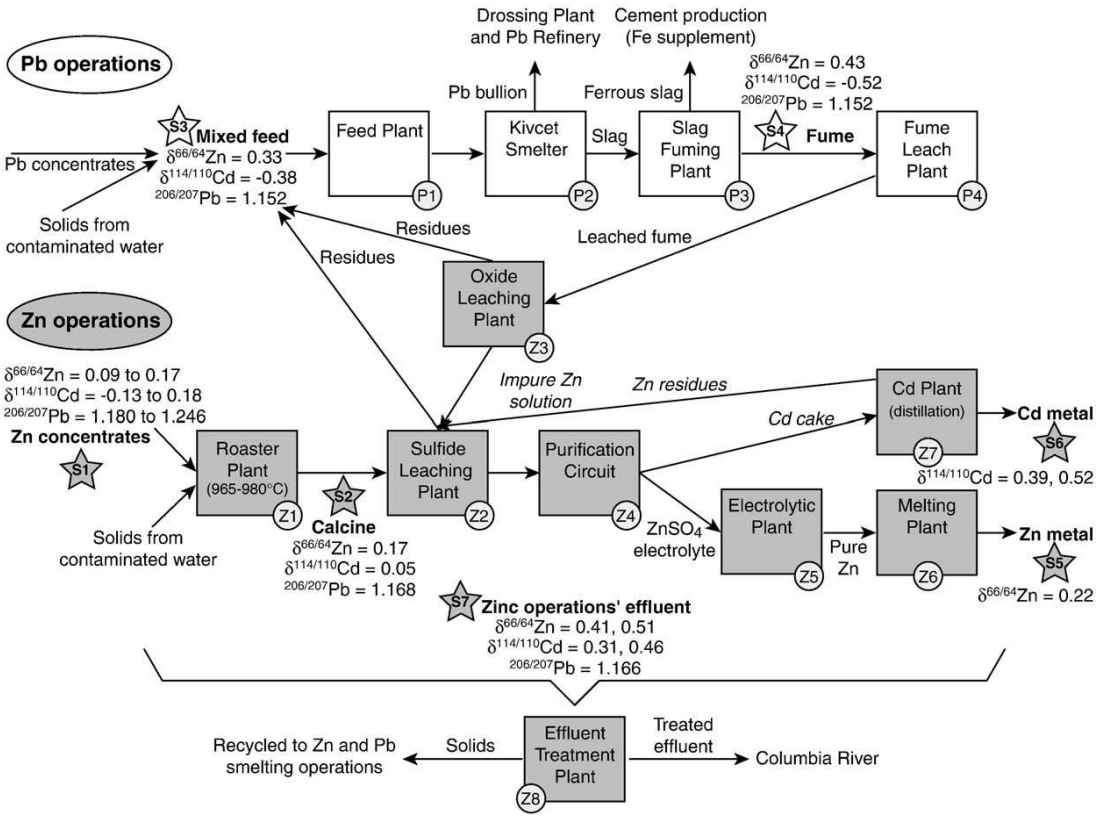


圖 3-10 鉛鋅煉鋼廠之礦源、各階段產物之鋅、鎘、鉛同位素變化

(Shiel et al., 2010)

概括來說，鋅同位素組成原礦(+0.09 ~ +0.17 ‰)到精煉產物鋅(+0.22 ‰)沒有太大變化，但在煙塵中(+0.43 ‰)與液相廢棄物中(+0.41 ~ +0.51 ‰)卻產生顯著之分化作用。鎘同位素組成從原礦(‰$^{114/110}$Cd = -0.13 ~ +0.18 ‰)至精煉鎘(+0.39 ~ +0.52 ‰)變化最大，鎘在冶煉過程中產生明顯之同位素分化作用，表現在煙塵中(-0.52 ‰)與液相廢棄物中(+0.31 ~ +0.46 ‰)。相較之下，鉛同位素組成在整個冶煉過程顯示均勻的混合，這表示在冶煉過程中，來自原礦之鉛與其他放射性來源之鉛混合了。由此可見在煉鋼過程之中，鋅與鎘產生很明顯之同位素分化作用，鉛同位素組成在過程中也具有變化。

(3) 煉鋼過程所添加之副原料不同

如 1.1.4 節所述，煉鋼過程會依照不同目的而加入不同之副原料以達公司及顧客之需求，這些添加物的不同也可能會造成爐碴金屬穩定同位素組成的改變。

依照以上所述之三種基本原理，期望應用爐碴金屬穩定同位素組成可成功分辨出不同煉鋼廠所生產之爐碴，以達到環境鑑識之目的。

第 4 章　金屬穩定同位素測量方法之建立

4.1. 樣品、標準品、實驗室溶劑及容器

本計畫目前所測試之爐碴樣品，以 LC、LD、CS 代號分別表示三家不同煉鋼廠，其中每個廠各有還原碴與氧化碴，共 6 件樣本，樣本形式為已均勻化之粉末狀樣本並通過 0.150 mm 網篩(100mesh)。

標準品部分，因目前仍未有成份接近於爐碴的國際標準品，現階段選擇一個岩石標準品 BHVO-2(玄武岩)來進行純化方法建立，以確定純化過程之可信度。

同位素比值測量時，通常會使用標準品來監測儀器之穩定度，同時也使用標準品測量來進行儀器之同位素分化作用之修正，本研究所使用之標準品包含國際標準品 NBS SRM 987、海水標準品 IAPSO、岩石標準品 BHVO-2 及 BCR-2、國際標準品 La Jolla、JNdi-1、國際標準品 NBS SRM 981 等，標準品之詳細測量結果於 5.3 節討論。

實驗過程中所有使用的酸（硝酸、鹽酸及氫氟酸）及試劑，皆必須使用超純淨等級之試劑。所有 PFA 瓶及容器，先以 8M 硝酸（低溫蒸餾製備）加熱（~150℃）清洗一天，再以 6M 鹽酸（低溫蒸餾製備）加熱（~150℃）清洗一天，最後再以 16M 硝酸與微量氫氟酸，閉蓋蒸煮一天，酸洗結束後以超純水洗淨 6 次後晾乾。所有的化學純化及清洗步驟皆於中研院地球所無塵室內（Class 1000）的超純淨工作台（HEPA laminar flow bench, Class 10）中進行。

化學成前處理所使用之實驗器材、設備如附表 1。

4.2. 樣品前處理方法

4.2.1. 樣品消化方法

本研究將使用 ICP-MS 測量樣品濃度、同位素組成，ICP-MS 是使用液體進樣方式量測，因此所有的樣品(標準品亦是如此)都必須先經過消化並溶解於弱硝酸中

方能上機測量。

經過多次消化方法嘗試後，目前使用環檢所已於 2017 年升級之 MARS 6 (CEM) 微波消化裝置搭配新型高壓消化管（iPrep digestion vessels）進行消化。

最終決定之消化步驟如下：

1. 秤取樣品 50 mg，置於微波消化管內。
2. 加入 9 mL 濃硝酸與 3mL 濃氫氟酸，待其無劇烈反應後蓋上蓋子。
3. 放入微波消化裝置內，以 250℃ 條件進行微波消化(ramp time: 30 min; hold time: 15 min; cooling time: 15min)。依此條件進行重複步驟共三次。
4. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(~100℃)。
5. 加入 10 mL 濃鹽酸溶解後再倒回消化管內，以步驟 3 之條件再進行消化一次。
6. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(~100℃)。
7. 加入 8 mL 王水後放置於 hot plate 上以 120℃ 閉蓋加熱反應 48 小時。
8. 將王水蒸乾後，以 1mL 濃硝酸溶解後加入超純水 9 mL，待上機測量時依需要量稀釋。
9. 若有未溶之固體，將液體倒入離心管，離心後取上清液以分離未溶解之固體。

4.2.2. 化學純化技術

當同位素訊號測量時，為了減少其他可能產生之**同重素干擾**同位素比值量測，即最後上機測量同位素比值時，樣本越乾淨越不容易有其他**同重素或荷質比與目標元素相同之干擾**，因此純化是相當重要之步驟，不僅可以使同位素訊號測量更精準，同時也降低儀器被汙染之風險。

本研究使用管柱(column)搭配不同樹脂(resin)進行目標元素之純化，其中樹脂包含 Sr spec、Ln、AG MP-1 等樹脂。Sr spec 可針對鍶、鉛進行純化。Ln 樹脂則用來純化釹以避免來自釤元素之干擾。AG MP-1 則可以依加入不同試劑沖堤分離出鎳、鐵、銅、鋅、鎘等元素。

不同樹脂之純化原理不盡相同，而本研究使用這些樹脂之純化原理最主要基

於：樹脂對不同元素具有不同之親和力，改變試劑之濃度(通常為硝酸或鹽酸濃度)可以改變該元素對樹脂之分布係數(partition coefficient)，使其在分布係數大時停留在樹脂上，此時目標以外之元素則會直接通過樹脂，接著再改變加入的試劑，將目標元素對樹脂之分布係數減小即可收集純化後之目標元素。

以 Sr spec 來說，它是由一冠狀醚類所構成，其分子結構如圖 4-1。此樹脂之純化選擇性經由 Chiarizia et al. (1992)發表之特性如圖 4-2 與圖 4-3。由圖 4-2 與圖 4-3 顯示，鍶元素在高濃度之硝酸下會與該樹脂有很強之親和力，而其他元素對該樹脂之親和力則較低，此時鋇與 Sr spec 之親和力仍高，只需要加入更高濃度之硝酸便可分離鍶與鋇。鉛在 Sr spec 樹脂上在硝酸介質下則皆有很強之親和力(圖 4-3)，本研究依照 Pin et al. (2014)之作法，在萃取完鍶之後，改變沖堤試劑為 6M 鹽酸，便可收集鉛。

Ln 樹脂與 AG MP-1 樹脂也是利用元素分布係數之差異純化不同目標元素，Ln 對稀土元素之分離上有較好之效果，而 AG MP-1 對過渡金屬之分離效果較佳。Sr spec、Ln、AG MP-1 是在純化過程中常用之樹脂，特別是分離鍶、釹、鉛、鐵、銅、鋅、鎘，也有許多文獻發表是使用這些樹脂純化技術，因此本研究選定這些樹脂並參考前人經驗進行金屬元素的純化測試。

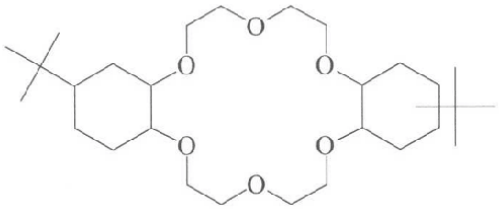


圖 4-1 Sr spec 樹脂之分子結構圖

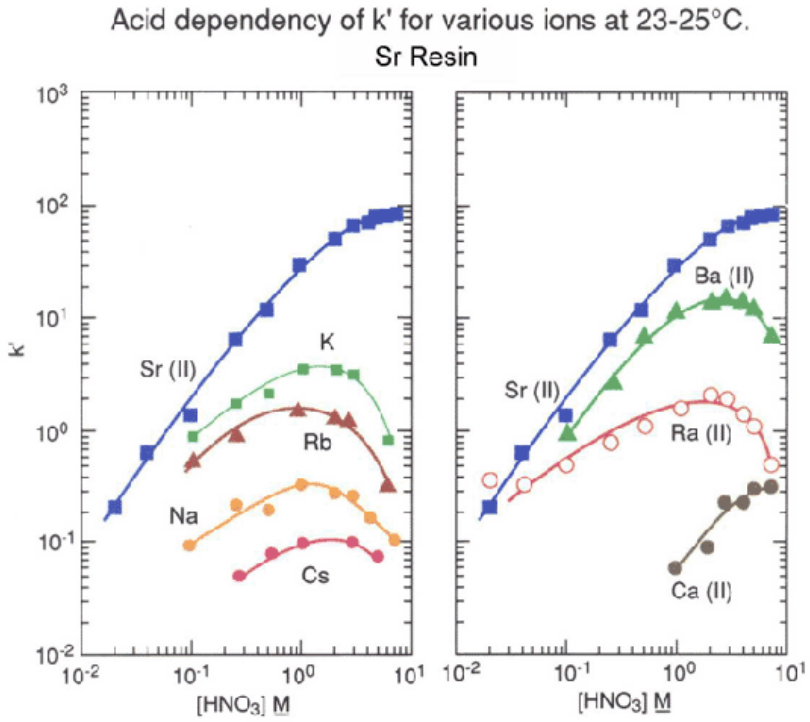


圖 4-2 元素在 Sr spec 樹脂於不同硝酸濃度時之分布係數圖-1

(Chiarizia et al., 1992)

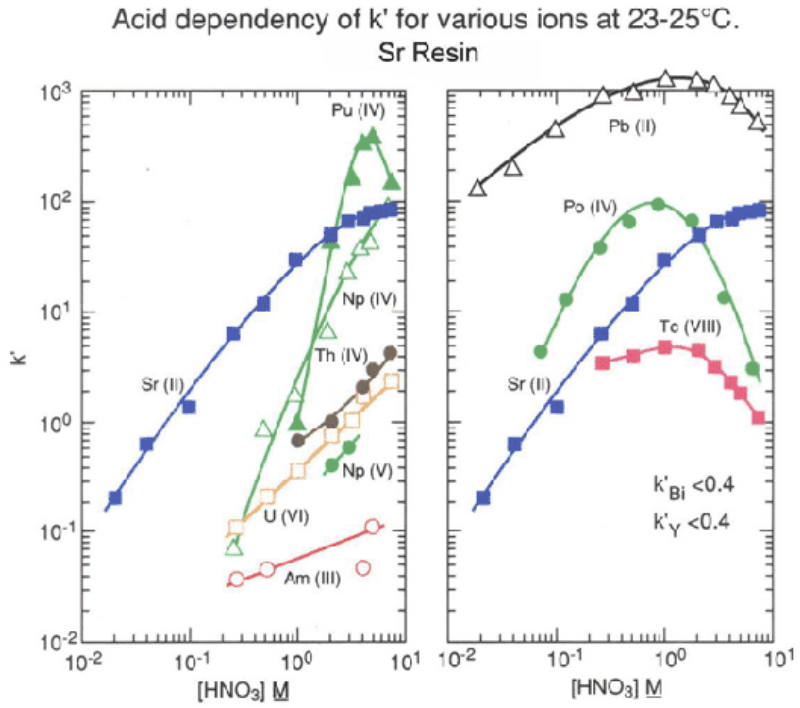


圖 4-3 元素在 Sr spec 樹脂於不同硝酸濃度時之分布係數圖-2

(Chiarizia et al., 1992)

化學純化之前置步驟：

I. 將管柱以超純水洗淨後泡入 2M 鹽酸清洗，取出使用前再以超純水洗淨。
II. 將需要使用之 PFA 瓶、容器酸洗，先以 8M 硝酸加熱清洗一天，再以 6M 鹽酸加熱清洗一天。酸洗結束後以超純水洗淨 6 次後晾乾。
III. 將需要使用之離子交換樹脂清洗乾淨，裝入 PFA 燒杯內保存。

鍶、鉛化學純化步驟(流程圖如圖 4-4、實驗圖如圖 4-5)：

1. 取適量已消化之樣品放入 PFA 瓶加熱蒸乾，加入 1 ~ 1.5 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸，使樣本重新溶解。
2. 將 PP 管柱（ID：5 mm）置於管柱架上，填入 Sr spec 樹脂（Eichrom, 50-100 μm, bed volume: 350 μL，高度約 2 公分）。
3. Pre-cleaning: 依序加入 10 mL 6M 鹽酸及 10 mL 0.05M 硝酸，共進行兩循環。
4. Pre-conditioning: 加入 0.75 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸。
5. 將樣本加入管柱，流過之溶液以另一 PFA 瓶收集，此部分為**鈆**及其他主要元素。
6. 以 0.25 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸取出 PFA 瓶殘餘的樣品。
7. 再次以 0.25 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸清洗管柱。
8. 加入 3 mL 7M 硝酸，此步驟主要將鋇沖堤出。
9. 加入 0.75 mL 2M 硝酸沖洗。
10. 加入 2 mL 0.05M 硝酸，**此步驟收集鍶**。
11. 加入 3mL 3M 鹽酸沖洗。
12. 加入 3mL 6M 鹽酸，**此步驟收集鉛**。

鈆之化學純化步驟(流程圖如圖 4-4、實驗圖如圖 4-6)：

1. 將前一步驟 5 之溶液蒸乾，加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸溶解。
2. 將 PP 管柱（ID：6.2 mm）置於管柱架上，填入 LN 樹脂（Eichrom, 100-150 μm, bed volume: 500 μL，高度約 1.5 公分）。
3. Pre-cleaning:加入 0.5 mL 6.2M 鹽酸，此步驟進行三次。

4. 加入超純水，至管柱全滿。
5. Pre-conditioning: 加入 0.3 mL 0.2M 鹽酸，此步驟進行六次。
6. 加入 0.5 mL 溶於 0.2M 鹽酸之樣本。
7. 加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸移去其他主要元素。
8. 加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸移去其他 REE 元素。
9. 加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸，共 6 mL，**主要收集釹**。
10. 加入 0.5 mL 6.2M 鹽酸兩次。
11. 加入 6.2M 鹽酸進入管柱到全滿，此步驟為清洗。
12. 加入超純水至管柱全滿。

銅、鐵、鋅、鎘化學純化步驟(流程圖如圖 4-7、實驗圖如圖 4-8)：

1. 取適量已消化之樣品放入 PFA 瓶加熱蒸乾，加入 0.9 mL 10M 鹽酸，使樣本重新溶解。
2. 將 PFA 管柱（ID：3.2 mm）置於管柱架上，填入 AG MP-1 樹脂（Bio-Rad, 75-150 μm, bed volume: 550 μL，高度約 7 公分）。
3. Pre-cleaning: 加入 1 mL 1M 硝酸三次。
4. Pre-conditioning: 加入 0.8 mL 10M 鹽酸兩次。
5. 加入 0.9 mL 10M 鹽酸之樣本。
6. 加入 0.2 mL 10M 鹽酸兩次，**此步驟收集鎳**。
7. 加入 0.5 mL 10M 鹽酸四次，此步驟將鈦沖堤出。
8. 加入 5 mL 4M 鹽酸，**此步驟收集銅**。
9. 加入 5 mL 1M 鹽酸，**此步驟收集鐵**。
10. 加入 2 mL 1M 硝酸+0.1 M HBr，**此步驟收集鋅**。
11. 加入 4 mL 1M 硝酸，**此步驟收集鎘**。
12. 實驗結束後，以超純水回收樹脂，裝入燒杯內保存。

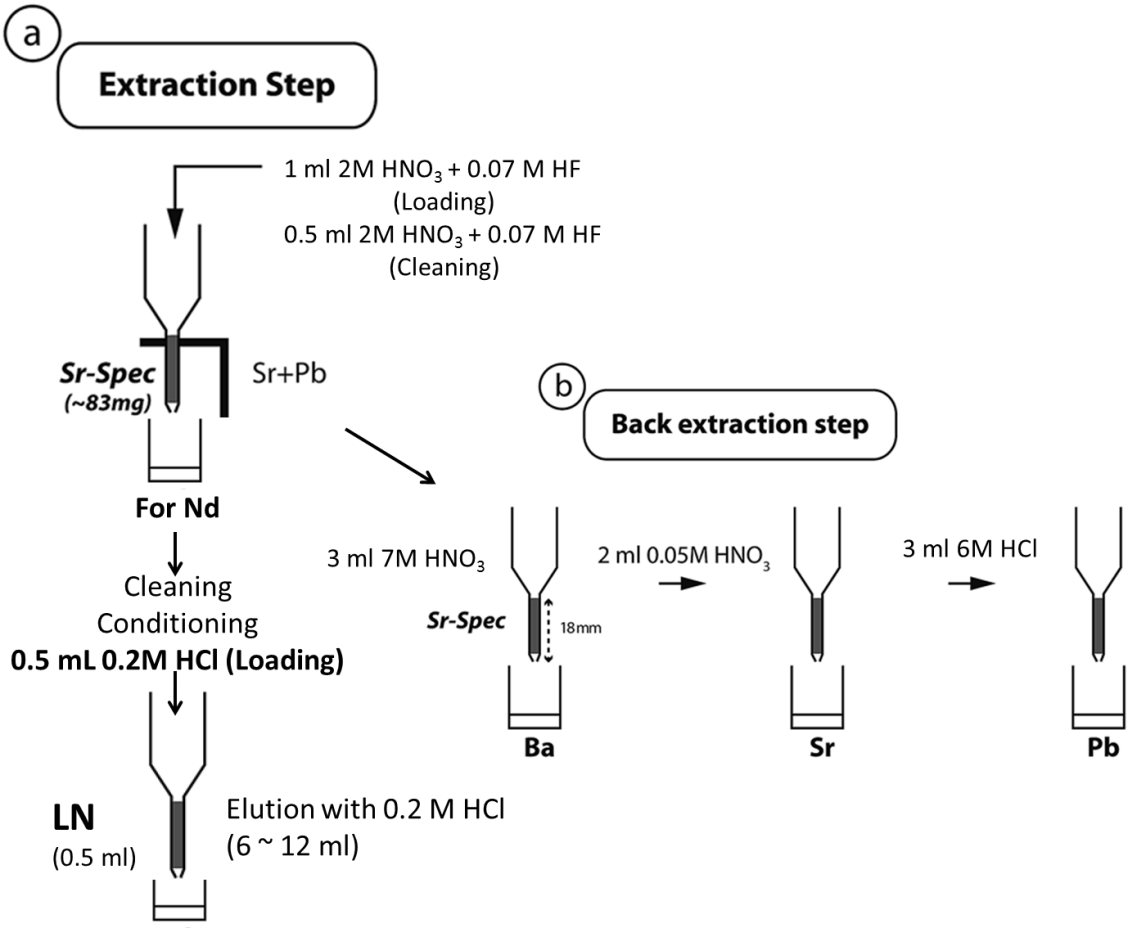


圖 4-4 鋇、釹、鉛之化學純化步驟示意圖 (modified from Pin et al, 2014)

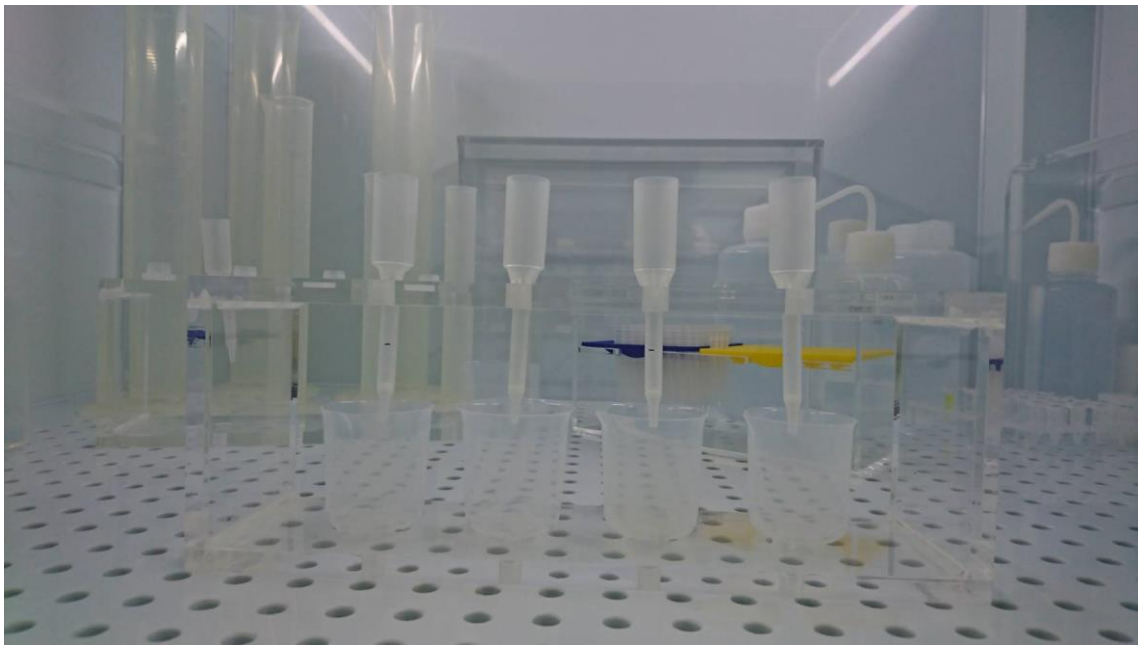


圖 4-5 鍶和鉛之化學純化實驗圖

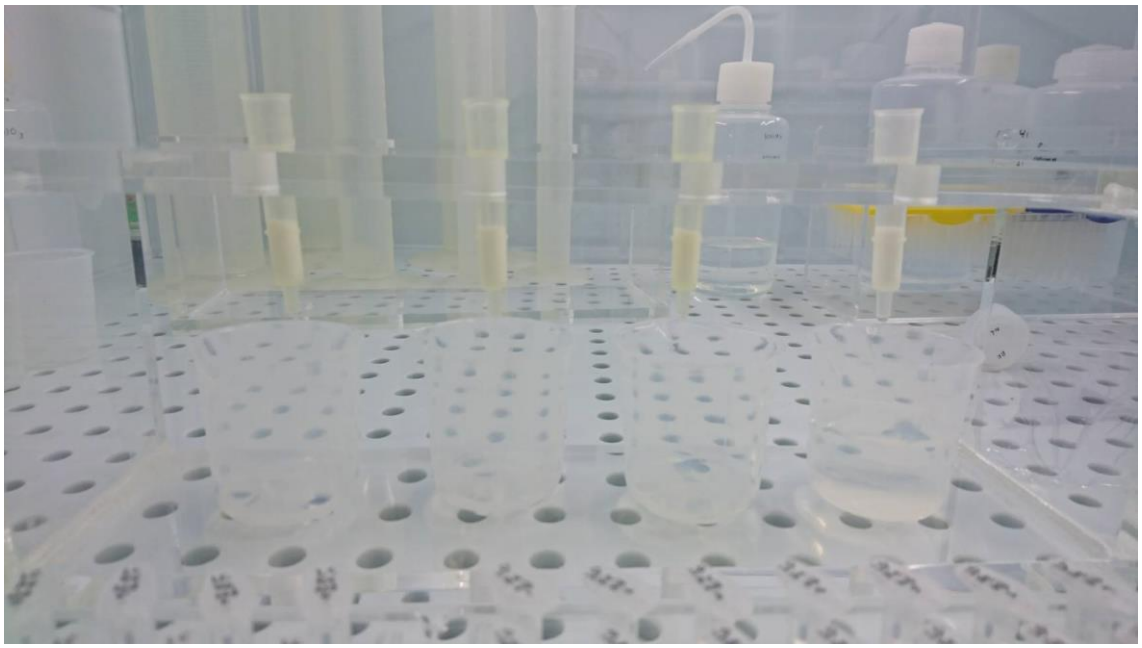


圖 4-6 釹之化學純化實驗圖

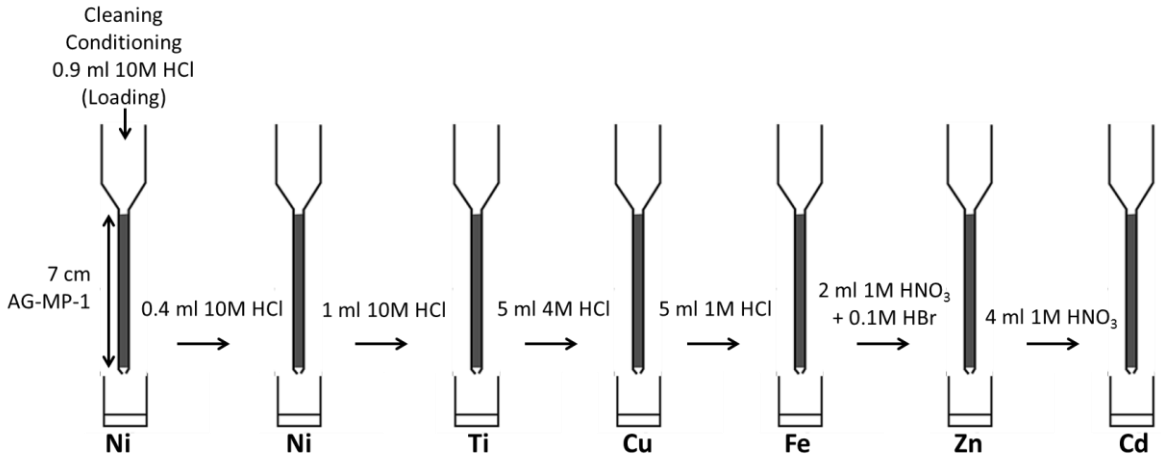


圖 4-7 銅、鐵、鋅、鎘之化學純化步驟示意圖

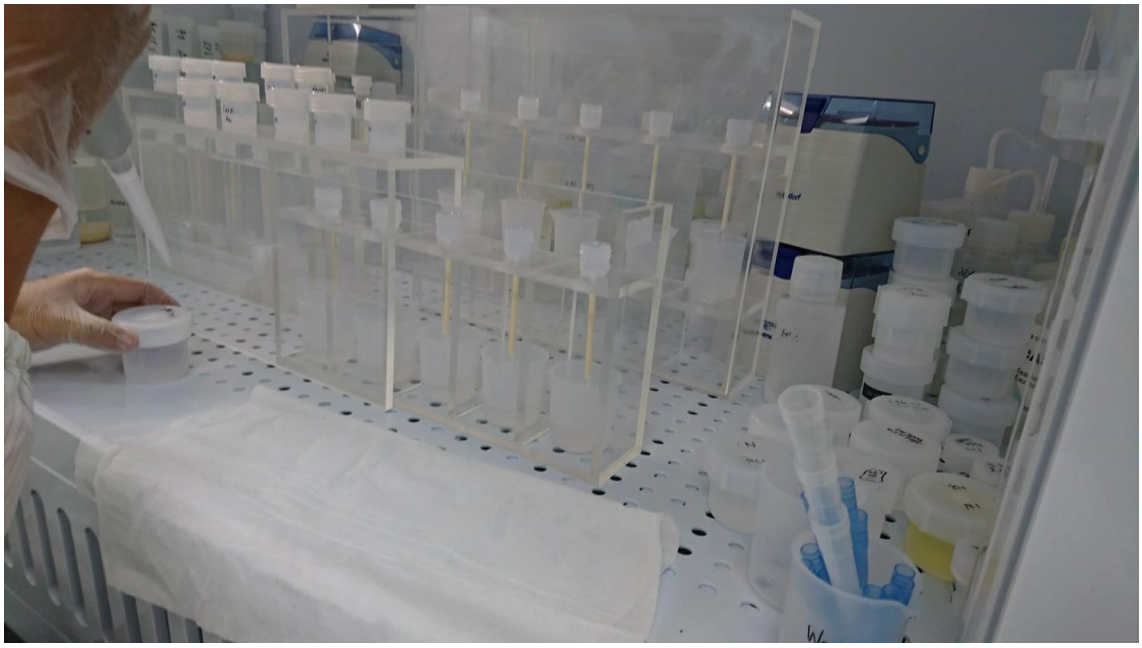


圖 4-8 銅、鐵、鋅、鎘之化學純化實驗圖

4.3. 樣品之測量方法

本研究主要使用 ICP-AES、ICP-MS 等儀器對樣品進行濃度以及同位素組成分析，包含多種不同儀器，其使用時機如表 4-1 所示，較詳細之表格如附表 2。

表 4-1 本研究不同儀器之使用方式表

儀器名稱	使用時機/分析目的
感應耦合電漿-原子放射光譜儀 ICP-AES	樣品消化後之主要元素濃度測量 (Ca, Fe, Mg, Al, Mn and Cr)
四極桿-感應耦合電漿質譜儀 Quadrupole ICP-MS	樣品消化後之微量元素濃度測量 (Sr, Nd, Pb, Cu, Zn and Cd)
高解析-感應耦合電漿質譜儀 （HR-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Element XR, 圖 4-9）	樣品純化後之微量元素濃度測量 （Sr, Rb, Nd, Sm, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb）
多接收器-感應耦合電漿質譜儀 （MC-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Neptune PLUS, 圖 4-10）	同位素比值測量 （Sr, Nd and Pb）

圖 4-9 中研院地球所之高解析感應耦合電漿質譜儀
（HR-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Element XR）

圖 4-10 中研院地球所之多接受器感應耦合電漿質譜儀
（MC-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Neptune PLUS）

4.3.1. 樣品之濃度測量

經過消化之樣品，以環保署環檢所 ICP-AES 測量樣本主要元素濃度。鍶、釹、鉛、銅、鋅及鎘則使用環檢所之四極桿感應耦合電漿質譜儀(Q-ICP-MS Agilent 7700X)測量，量測濃度時使用內標準法監控基質效應的影響，內標準品變化過大之樣品則須稀釋再測量。此外，在測量微量元素時也使用標準添加法，如此也可對純化步驟的回收率作更精準的評估。

進行化學純化步驟後，為確認元素之濃度及回收率，以中研院地球所之高解析感應耦合電漿質譜儀量測元素之濃度。經過兩年多以來的監測，鍶、釹、鉛、鐵、銅、鋅、鎘（濃度範圍為 ppb-ppt）之分析精度皆優於 3% (2SD)。

本研究因應各階段之需求選擇合適之儀器來進行樣品之濃度測量。由於 Q-ICP-MS 之偵測極限較 ICP-AES 佳(附表 2)，可量測得到較準確之微量元素濃度，同時 Q-ICP-MS 也在樣品基質效應上的表現較 HR-ICP-MS 佳。因此，以 Q-ICP-MS 測量純化前樣品之元素濃度。HR-ICP-MS 有絕佳的感度(附表 2)，偵測極限可達 ppq 或更低；然而，以 HR-ICP-MS 分析基質濃度過高的樣品易對儀器造成記憶效應，背景值的提高，影響測量結果的精準度，因此本研究以 HR-ICP-MS 分析純化後之樣品。

4.3.2. 化學純化之回收率

進行化學純化時，為確保在純化過程中不發生同位素分化作用，因此回收率必須達到 90%以上才不至於對同位素分析結果造成影響。然而，不同同位素系統對回收率之要求也有所差異。根據文獻之建議，鉛以離子交換樹脂方法純化，於回收率低於 50%時(Vlastélic et al., 2013)，會產生些微同位素分化作用，造成同位素比值改變。鍶系統中因本身具有四個同位素，可利用其中的兩個穩定同位素（$^{86}Sr/^{88}Sr$）修正 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，因此回收率之要求可不高。釹同位素系統與鍶之修正方式相似。鐵與鋅同位素系統則可藉由使用雙示蹤劑添加法（Double-spike technique, 須有四種以上穩定同位素之系統)來計算樣品之同位素組成，可克服回收率不高所產生之分化作用。銅則因為不能以上述的方式(自然界中只有兩種穩定同位素)進行校正，因此銅純化之回收率必須到達 100%，才能排除分化作用之疑慮。本研究所測量之鍶-釹-鉛同位素系統，其化學純化之回收率需求表如表 4-2。

樣品純化前必須準確量出目標元素之濃度，化學純化之後再量一次目標元素的濃度，而回收率之計算如下：

$$\frac{\textbf{化學純化後之元素量(ng)}}{\textbf{化學純化前之元素量(ng)}} \times \mathbf{100}\ \%$$

為得到準確之回收率，樣品消化後濃度分析的準確度是很重要的。因此本研究使用環檢所四極桿感應耦合電漿質譜儀搭配標準添加法測量出來的濃度作為純化前之元素量計算，純化後之元素濃度則使用中研院地球所之高解析感應耦合電漿質譜儀測量濃度並確定純化後已排除可能產生干擾之物質。

實際回收率計算例子如下：已知某廠之爐碴消化液，經由 Q-ICP-MS 配合標準添加法測量之鉛濃度為 100 ppb (原液濃度)，於純化步驟時取 0.2 毫升進行化學純化。純化後之鉛收集在 1 毫升之弱硝酸中，經稀釋 10 倍後由 HR-ICP-MS 量測之鉛濃度為 1.8 ppb，此時回收率之計算：

$$\frac{1\ (\mathrm{mL}) \times 1.8\ (\mathrm{ppb}) \times 10(\text{稀釋倍數})}{0.2\ (\mathrm{mL}) \times 100(\mathrm{ppb})} \times 100\% = 90\%$$

4.3.3. 樣品之同位素比值測量

以中研院地球所之多接受器感應耦合電漿質譜儀進行同位素比值量測。過去兩年多以來，量測一系列國際標準品，目前已成功建立鍶、釹及鉛同位素質譜分析技術，並廣泛地用於地球科學及海洋科學相關領域。

多接受器感應耦合電漿質譜儀之使用流程如圖 4-11。儀器在電漿點燃並完成暖機後（約 1-2 小時），先進行訊號強度及穩定度的調整，接者再以一系列國際標準品進行 QA/QC 及儀器穩定度的確認，以確定儀器是否達到所需的精準度，若符合，則繼續分析待測樣品的同位素比值，若不符合，則重新調整儀器設定，直到獲取所需的儀器精準度。

待測元素在電漿中游離後，由於空間電荷效應（space-charge effect），經過樣品錐及削減錐時會產生儀器分化 (Instrumental Mass Fractionation)，目前也已有方法可進行儀器分化的修正，本研究所使用之修正方式如表 4-2 所示，詳細之修正請參考附錄。

表 4-2 鍶-釹-鉛同位素系統在本研究測量中所使用之修正方式與回收率需求表

同位素系統	儀器分化修正方式	化學純化回收率要求
鍶	以 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 比值 修正鍶之儀器分化作用	> 80%
釹	以 $^{144}Nd/^{146}Nd$ 比值 修正釹之儀器分化作用	> 80%
鉛	樣品純化後加入 Tl 標準品，以 $^{203}Tl/^{205}Tl$ 修正鉛之儀器分化作用	> 80%

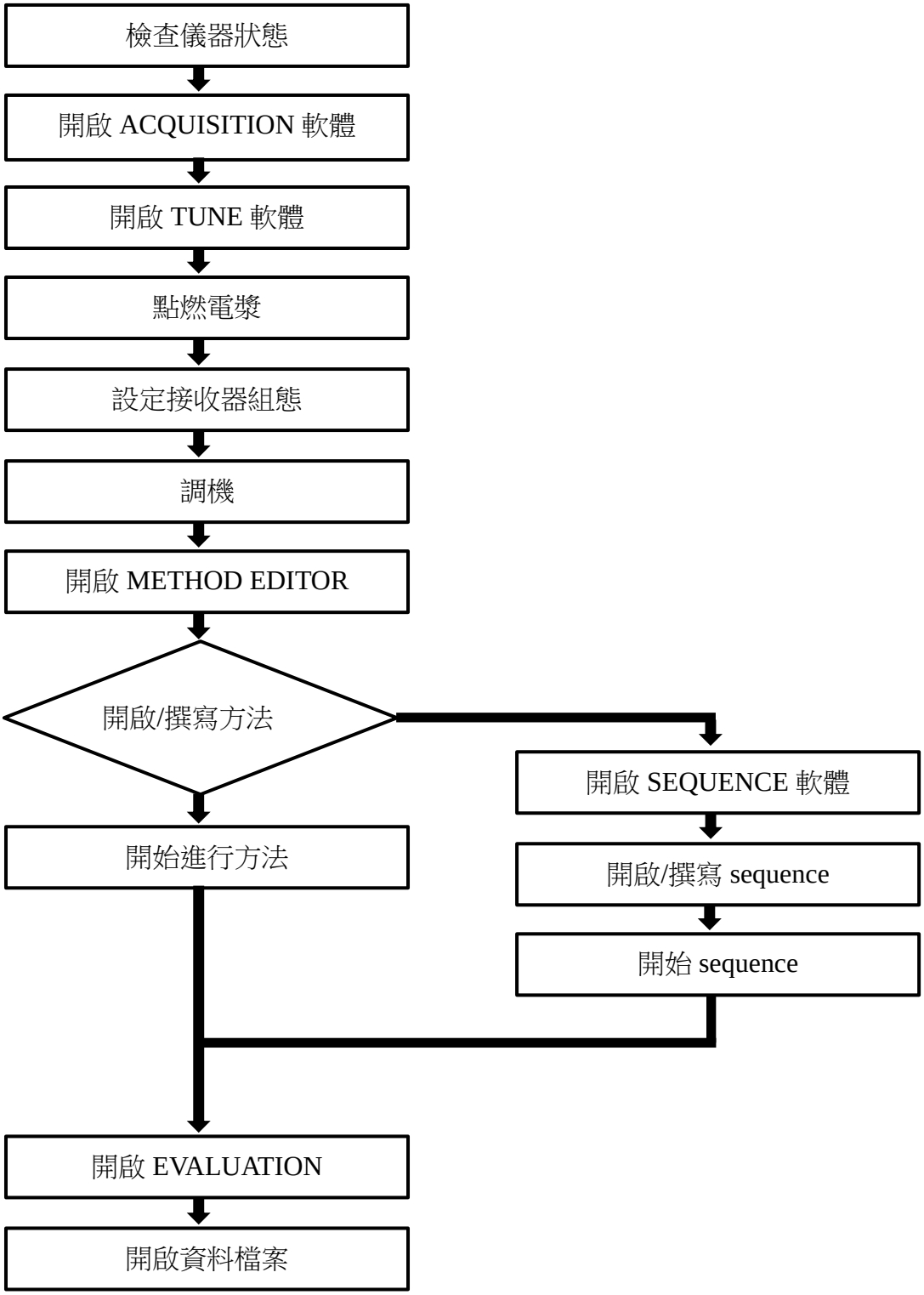


圖 4-11 多接收器感應耦合電漿質譜儀操作流程圖

第 5 章　結果與討論

5.1. 樣品消化結果

以環檢所新型高溫持壓微波消化瓶（iPrep digestion vessel）並經實驗測試後，發現消化能力明顯提升，幾乎所有物質皆可溶解，僅 LC 廠-還原碴有較明顯之殘留物，此結果較計畫前期所使用的消化瓶組改進很多，可見溫度及壓力條件對爐碴消化之重要性。在消化裝置升級以前，進行消化方法測試時仍有許多殘留物，殘留物以中研院地球所的電子探針分析得知主要組成為碳物質、氧化鋁、鉻鐵礦及含鈣鋁鐵的氟化物(可參考附圖 1)。使用新型微波消化系統消化後爐碴樣本之主要及微量元素濃度分別列於表 5-1 與表 5-2。

表 5-1 主要元素濃度在 iPrep 方法以及 XRF 結果之比較 (單位：w/w%)

樣品	方法	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr
LC 廠	**iPrep**	21.8%	4.48%	11.25%	2.60%	1.00%	0.12%
還原碴	**XRF**	22 - 26%	2 - 5.3%	6.2 - 8.4%	1.4 - 2.5%	0.4 - 1%	<0.1- 0.2%
LD 廠	**iPrep**	30.0%	2.37%	3.91%	2.49%	0.52%	0.05%
還原碴	**XRF**	30 - 31%	1.1 - 2.4%	0.92 - 1.1%	1.9 - 2.6%	0.58 - 0.86%	<0.1%
CS 廠	**iPrep**	36.6%	0.45%	4.69%	2.15%	0.27%	0.01%
還原碴	**XRF**	27 - 40%	0.5 - 2.3%	1.5 -2.2%	1.2 - 3.4%	0.5 - 1.8%	<0.1%
LC 廠	**iPrep**	17.2%	24.8%	3.42%	4.37%	3.82%	0.83%
氧化碴	**XRF**	15 - 17%	17 - 24%	1.4 - 2.9%	3.7 - 4.5%	3.3 - 4.4%	0.7 - 0.9%
LD 廠	**iPrep**	16.7%	20.8%	4.01%	4.00%	3.28%	0.72%
氧化碴	**XRF**	16 - 17%	21 - 24%	1.5 - 1.6%	3 - 3.9%	3.4 - 4.2%	0.83 - 1.1%
CS 廠	**iPrep**	16.0%	24.6%	3.62%	5.24%	3.63%	0.84%
氧化碴	**XRF**	13 - 15%	19 - 23%	1.7 - 2.1%	3.5 - 4%	3.9 - 4.4%	1.2 - 1.4%

註： XRF 之鉻濃度數據因接近儀器偵測極限，僅供參考。

表 5-2 微量元素濃度表 (單位：mg/kg)

樣品	Cd	Nd	Cu	Zn	Pb	Sr
LC 廠還原碴	2.066	11.76	88.70	1381	173.8	239.1
LD 廠還原碴	0.170	13.48	52.06	115.0	8.624	489.6
CS 廠還原碴	0.085	14.95	5.390	14.26	1.645	308.7
LC 廠氧化碴	0.385	27.29	139.3	235.5	14.15	427.3
LD 廠氧化碴	1.679	36.22	239.4	2860	127.9	663.2
CS 廠氧化碴	0.523	38.45	161.4	702.6	37.91	450.4

註：本表所列之元素濃度為 Q-ICP-MS 搭配標準添加法所測量之結果。

因目前尚未有國際認證之爐碴標準品，本研究選用岩石標準品 BHVO-2 作為化學分離技術與同位素質譜分析術建立的參考，表 5-3 為標準品 BHVO-2 與 LC 廠-氧化碴、還原碴主要元素組成之比較。

表 5-3 岩石標準品與 LC 廠還原碴、氧化碴主要元素組成比較 (單位：w/w%)

	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr	Si	Na	K	Ti
BHVO-2	8.17	8.63	4.36	7.16	0.13	0.03	23.3	1.64	0.43	1.63
LC 廠還原碴	21.8	4.48	11.25	2.60	1.00	0.12	3.1 ~ 5.8*	0.21	0.06	0.19
LC 廠氧化碴	17.2	24.79	3.42	4.37	3.82	0.83	5.6 ~ 6.4*	0.09	0.05	0.38

註：*表示由環檢所 XRF 所測量之結果

5.2. 元素之化學純化結果

鍶、鉛、釹之化學純化結果：

以岩石標準品、LC 廠之還原碴與氧化碴樣本進行測試，並建立各自的沖堤曲線。鍶、鉛、釹之純化回收率及實驗背景值如表 5-4。圖 5-1 為鍶之沖堤曲線，結果顯示在不同樣品基質下，鍶的沖堤行為差異不大，且都在加入 2 毫升 0.05M 硝酸後即可回收大部分之鍶（80-100%）。本實驗結果顯示鍶之回收率相當良好，皆高於 90%。鉛之回收率在岩石標準品及還原碴接近 100% (表 5-4)，而在氧化碴約只有 80%，此應與氧化碴的鉛濃度甚低而不易量測準確有關。針對此問題，未來將以高靈敏度的質譜儀來協助分析，以確認真正的回收率。圖 5-2 為經由調整樹脂顆粒大小、酸液配製後所測試之釹沖堤曲線，還原碴與氧化碴之沖堤行為差異不大，並且可分離會影響釹同位素測量之元素釤，建議收取 1.5 mL ~ 7 mL 之沖堤液以進行釹之同位素測量。

在進行鍶、釹、鉛化學純化時，也同時評估整個實驗的背景值。空白組之結果顯示進行這三種元素純化時，背景值最高只佔樣品含量的 0.6%以下，不影響同位素之測量準確度。

表 5-4 鍶、鉛、釹之化學純化回收率(初估)與空白組之背景值

	Recovery (Sr)	**Recovery (Pb)**	**Recovery (Nd)**
BHVO-2	81.7 %	100.2 %	80.1 %
LC 廠還原碴	106.3 %	114.0 %	
LC 廠氧化碴	104.6 %	73.6 %	
空白測試	10.7 pg	82.4 pg	4 pg

銅、鐵、鋅、鎘之初步化學純化結果：

本階段的測試，以岩石標準品與 LC 廠之氧化碴樣本進行測試，並建立各自的沖堤曲線。圖 5-3 及圖 5-4 顯示本研究所發展的化學分離技術可成功並有效率地分離銅、鐵、鋅和鎘，且回收率可達 80%以上（表 5-5）。除了銅同位素以外，其他三個同位素系統可利用雙示蹤劑的方法來修正化學純化及儀器造成的分化作用，回收率不必達到 100%。未來將特別針對銅同位素技術進行更進一步的評估。本階段測試時，發現有背景值問題（特別是銅），造成回收率超過 100%之情形，未來也將特別注意並降低實驗背景值之影響。此外，亦可能由於微量元素濃度量測上因基質效應或質譜干擾所造成的誤差，未來將以更精準的儀器來分析其濃度。

表 5-5 銅、鐵、鋅、鎘化學純化之回收率(初估)

	Recovery (Cu)	**Recovery (Fe)**	**Recovery (Zn)**	**Recovery (Cd)**
BHVO-2	120.0 %	85.9 %	99.2 %	-
LC 廠氧化碴	139.7 %	80.3 %	95.1 %	116.8%

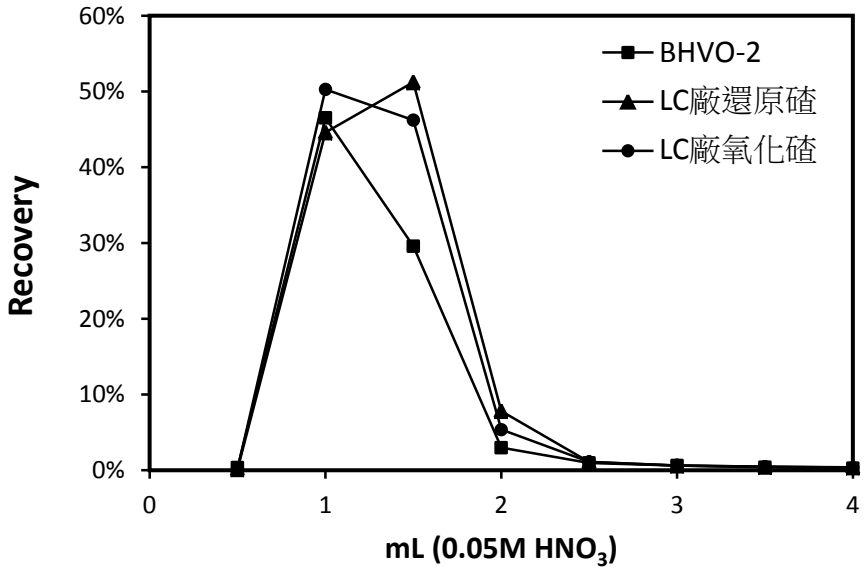


圖 5-1 元素鍶之沖堤曲線

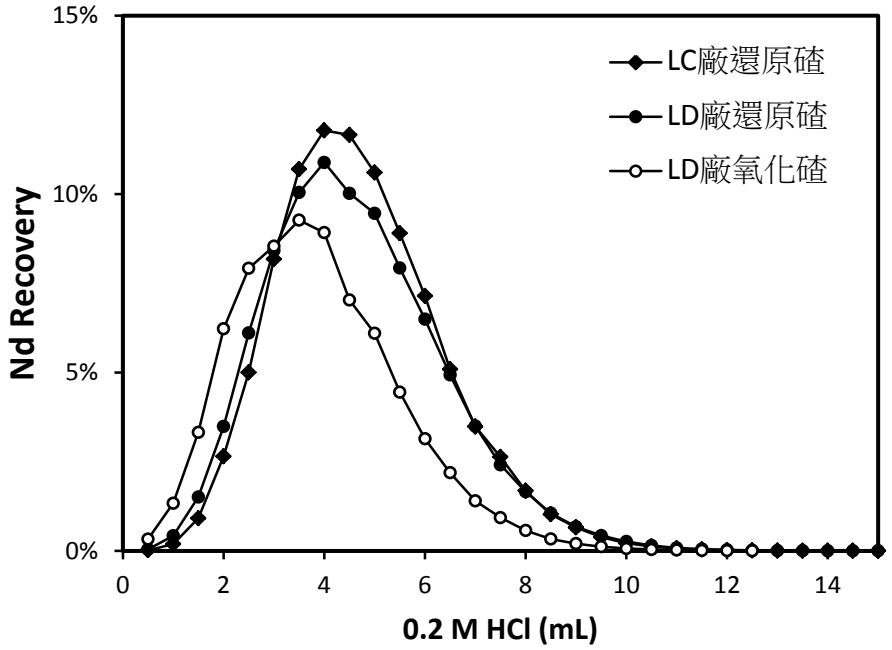


圖 5-2 元素釹之沖堤曲線

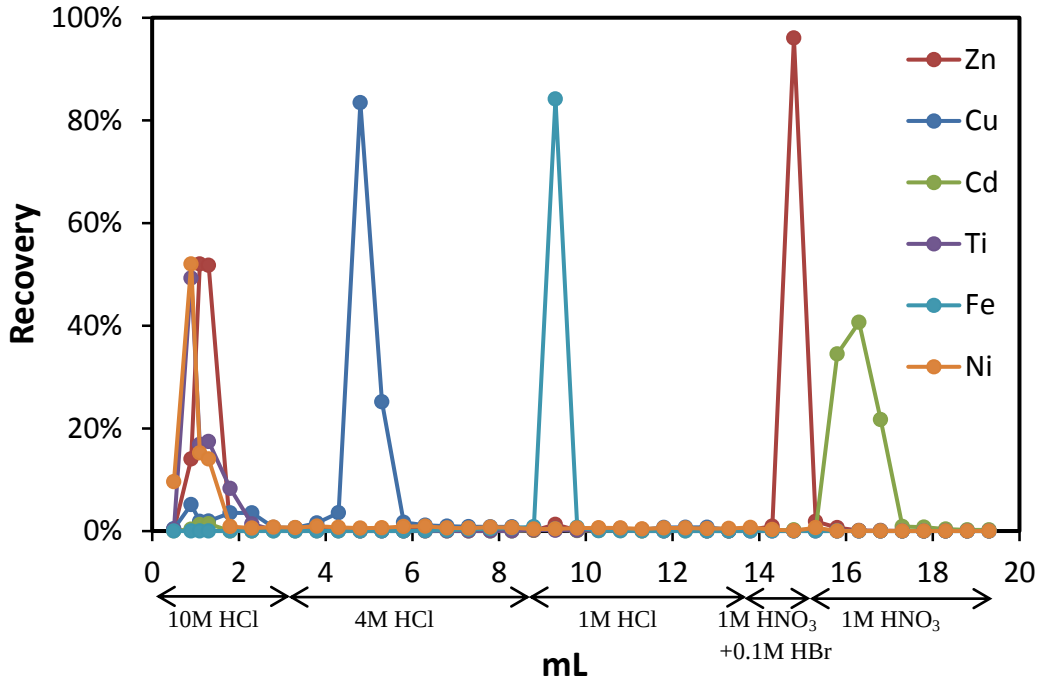


圖 5-3 標準品 BHVO-2 經由 AG MP-1 樹脂純化之沖堤曲線

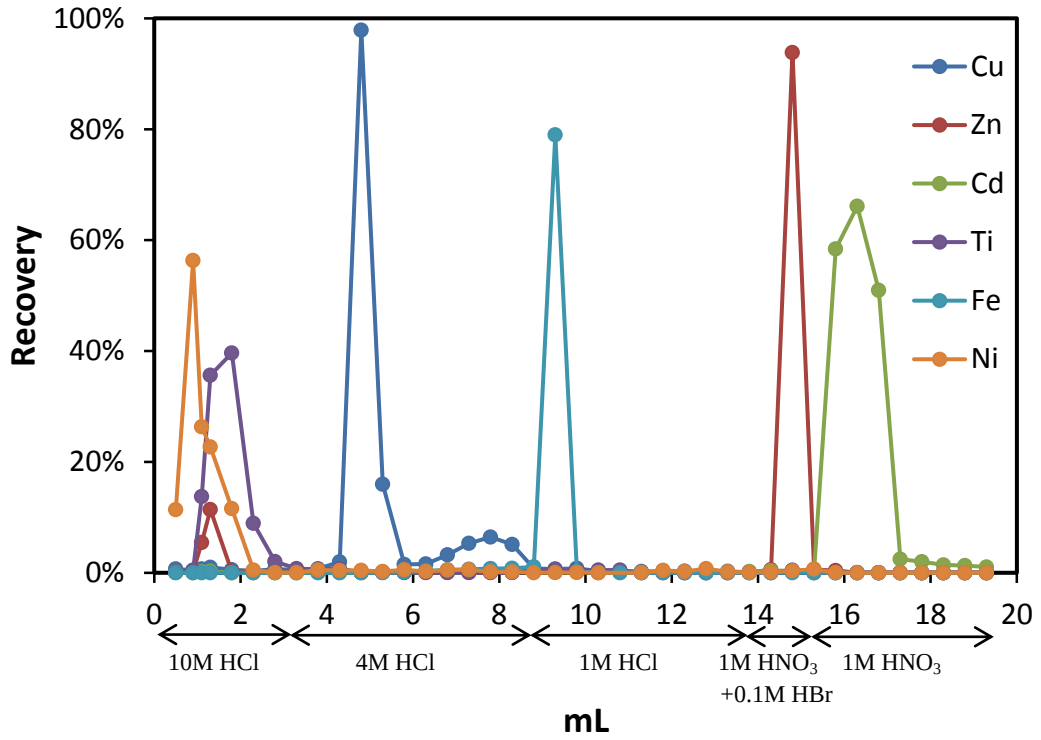


圖 5-4 LC 廠-氧化碲經由 AG MP-1 樹脂純化之沖堤曲線

5.3. 同位素分析結果與討論

本研究在鍶之純化上，經測試後純化效果佳，因此將純化後之樣本與標準品進行鍶同位素比值測量。在標準品分析上，國際標準品 NBS SRM 987、海水標準品 IAPSO 以及岩石標準品 BHVO-2 及 BCR-2 也已測量，量測的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 分別為 0.710262 ± 0.000020 (2 s.d., n= 20)、0.709176 ± 0.000010 (2 s.d., n = 25)、0.703530 ± 0.000020 (2 s.d., n = 10)及 0.705015 ± 0.000023 (2 s.d., n = 13)，與已發表之建議值一致（見表 5-6），表示此技術已發展成功。以此技術分析了三間工廠之還原碴與氧化碴，結果顯示具有明顯之鍶同位素比值差異（表 5-7）。圖 5-5 顯示 CS 廠之氧化碴與還原碴具有比較高之 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，LC 廠次之，而 LD 廠之氧化碴及還原碴有最低的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。若配合 Sr 濃度資料，已可完全區分出三間工廠所產生之爐碴。目前推測應與各個工廠所使用不同來源的助熔劑（如：石灰或白雲石，含有相當高的鍶）有關。同一工廠的氧化碴及還原碴，在 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 也有相當顯著的差異，此結果顯示利用爐碴的鍶同位素及其濃度資料可用於區別不同工廠所產生的爐碴。然而，仍需進一步追蹤同一工廠在不同時間所產生的爐碴，其 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值是否固定不變，以及確認所產生爐碴的樣品是否均勻。

為確認研磨後樣本之均勻度，額外三重複之測試（以 LC 與 CS 還原碴測試）結果如表 5-8，爐碴樣本之鍶同位素比值有相當高的再現性，顯示樣本已均勻化，代表本研究方法上，秤取 50 毫克樣品分析結果相當一致。

在釹同位素質譜分析技術建立方面，分析國際標準品 La Jolla、JNdi-1 以及岩石標準品 BCR-2，量測的 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 分別為 0.511835 ± 0.000010 (2 s.d., n= 55)、0.512105 ± 0.000010 (2 s.d., n = 55)及 0.512641 ± 0.000011 (2 s.d., n = 17)，與已發表之建議值一致（見表 5-6）。在鉛同位素質譜分析技術建立上，分析國際標準品 NBS SRM 981 以及岩石標準品 BCR-2 及 BHVO-2，量測的 $^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$ 及 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 皆與已發表之建議值一致（表 5-6）。表明釹及鉛同位素系統的純化及分析技術已發展成功。本研究分析爐碴樣品之鍶-釹-鉛同位素組成可參考表 5-7。

圖 5-5、圖 5-6 分別比較了爐碴與自然、爐碴與人為來源之鍶-釹同位素訊號，

圖 5-5 顯示爐碴之鍶釹同位素組成與中洋脊玄武岩(MORB)、海洋島弧玄武岩(OIB)、Depleted Mantle (DM)、高 $^{238}U/^{204}Pb$ 比地幔(HIMU)、Enriched Mantle (EMI, EMII)、上部大陸地殼(UCC)等岩石訊號相當不同，爐碴之鍶-釹同位素組成較接近海洋碳酸鈣經過低度變質後形成之物質，如大理岩及白雲石。由 1.1.4 節所述，在煉鋼過程中會加入石灰石等碳酸鈣類物質作為助熔劑，各地區所生產之白雲石、石灰石可能因生成環境條件不同而具有不同之鍶-釹同位素訊號，此特性使得以鍶-釹同位素組成追蹤爐碴來源時相當具有潛力。然而，過去文獻中缺少關於台灣地區大理岩或白雲石的鍶-釹同位素比值。因此，若要應用於爐碴之追蹤，建立所有可能端源成份的資料庫是最重要的。各個工廠訊號特性變化有所掌握後才能真正發揮鑑識之功用。圖 5-6 顯示本研究所測量之爐碴結果與國外分析人為活動產生之氣溶膠(Lahd Geagea et al., 2008; Guéguen et al., 2012)，在鍶-釹同位素組成上相似，其中包含鋼鐵廠(SP)、燃木熱能電廠(TPP)、造紙廠(PP)、生活垃圾焚化廠(DWI)、化學廢棄物焚化廠(CWI)等來源之氣溶膠。

鉛同位素結果在爐碴樣品上表現較複雜，單就鉛同位素組成結果顯示僅 LC 廠之爐碴可被區分開來，LD、CS 廠爐碴之鉛同位素組成較相似而不易區分(圖 5-7)。圖 5-7、圖 5-8 分別比較了爐碴與台灣的環境樣本(姚, 2015; 陳, 2012; Hsu et al., 2006)、爐碴與外國樣本之 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 比值，其中也包含全球主要鉛礦之鉛同位素組成。圖 5-7 顯示，爐碴相較於其他台灣地區環境樣本，鉛同位素訊號落在相對較小之範圍內，圖 5-8 顯示本研究之爐碴鉛同位素組成與國外文獻發表工業活動相關之氣溶膠鉛同位素組成(Lahd Geagea et al., 2008; Guéguen et al., 2012)相似。然而，由於樣品之資料數不足，尚無法深入探討爐碴中鉛的來源。

表 5-6 本研究所使用的國際標準品及其同位素建議值

RM	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2 s.d.	N	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 987	0.710262	0.000020	20	0.710248	0.000030
IAPSO	0.709176	0.000010	25	0.710176	0.000035
BHVO-2	0.703530	0.000020	10	0.703478	0.000068
BCR-2	0.705015	0.000023	13	0.704920	0.000085

Nd isotope

RM	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2 s.d.	N	Recomm. Value	2 s.d.
La Jolla	0.511835	0.000010	55	0.512850	0.000020
JNdi-1	0.512105	0.000010	55	0.512115	0.000007
BCR-2	0.512641	0.000011	17	0.512638	0.000018

Pb isotope

RM	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2 s.d.	N	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 981	16.938	0.003	18	16.941	0.003
BCR-2	18.749	0.003	10	18.754	0.009
BHVO-2	18.636	0.012	3	18.641	0.022

RM	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2 s.d.	N	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 981	15.494	0.003	18	15.497	0.003
BCR-2	15.623	0.004	10	15.622	0.005
BHVO-2	15.544	0.006	3	15.538	0.018

RM	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2 s.d.	N	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 981	36.708	0.005	18	36.716	0.008
BCR-2	38.727	0.015	10	38.726	0.022
BHVO-2	38.197	0.021	3	38.228	0.052

註：表中之 2 s.d.為長期測量之標準差(external precision)。

表 5-7 本研究之樣本及標準品之鍶、釹、鉛同位素比值測量結果

	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2 s.e.
LC 廠還原碴	0.708906	0.000018
LD 廠還原碴	0.708413	0.000017
CS 廠還原碴	0.709838	0.000012
LC 廠氧化碴	0.708474	0.000013
LD 廠氧化碴	0.708524	0.000011
CS 廠氧化碴	0.709292	0.000012
BHVO-2	0.703530	0.000020

	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2 s.e.	ε_{Nd}	2 s.e.
LC 廠還原碴	0.512083	0.000016	-10.8	0.3
LD 廠還原碴	0.511909	0.000014	-14.2	0.3
CS 廠還原碴	0.512153	0.000013	-9.5	0.3
LC 廠氧化碴	0.512268	0.000014	-7.2	0.3
LD 廠氧化碴	0.511903	0.000014	-14.3	0.3
CS 廠氧化碴	0.512054	0.000015	-11.4	0.3

	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2 s.e.	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2 s.e.	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2 s.e.
LC 廠還原碴	18.3334	0.0011	15.6219	0.0009	38.0779	0.0026
LD 廠還原碴	18.0664	0.0013	15.6101	0.0011	37.9206	0.0028
CS 廠還原碴	18.1219	0.0012	15.6199	0.0010	37.9865	0.0028
LC 廠氧化碴	18.3293	0.0013	15.6297	0.0011	38.1135	0.0031
LD 廠氧化碴	18.1551	0.0014	15.6152	0.0013	37.9842	0.0036
CS 廠氧化碴	18.1876	0.0012	15.6211	0.0011	38.0144	0.0031
BHVO-2	18.6531		15.5323		38.2510	

註：表中 2 s.e.為儀器分析 56 次之 internal error（= 2 s.d./√n）。

表 5-8 樣品均勻度測試(四重複)結果表-鍶同位素(LC 與 CS 還原碴)

	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2 s.e./2 s.d.
LC 廠還原碴	0.708906	0.000018[a]
	0.708887	0.000018[a]
	0.708893	0.000015[a]
	0.708899	0.000015[a]
平均值	0.708896	0.000024[b]
CS 廠還原碴	0.709838	0.000012[a]
	0.709804	0.000016[a]
	0.709830	0.000017[a]
	0.709816	0.000017[a]
平均值	0.709822	0.000032[b]

註：[a] 儀器分析 56 次之 internal error（= 2 s.d./√n）；[b] 重複測量之標準誤差。

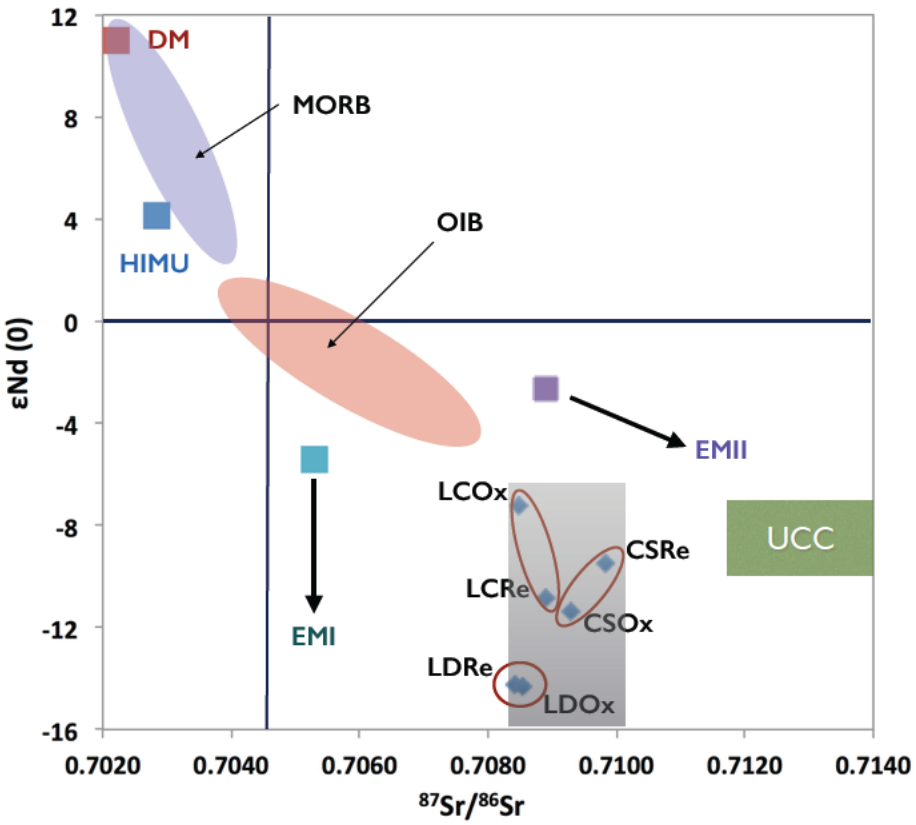


圖 5-5 鍶-釹同位素組成圖 (本研究分析之爐碴樣品與自然界不同端源之比較)

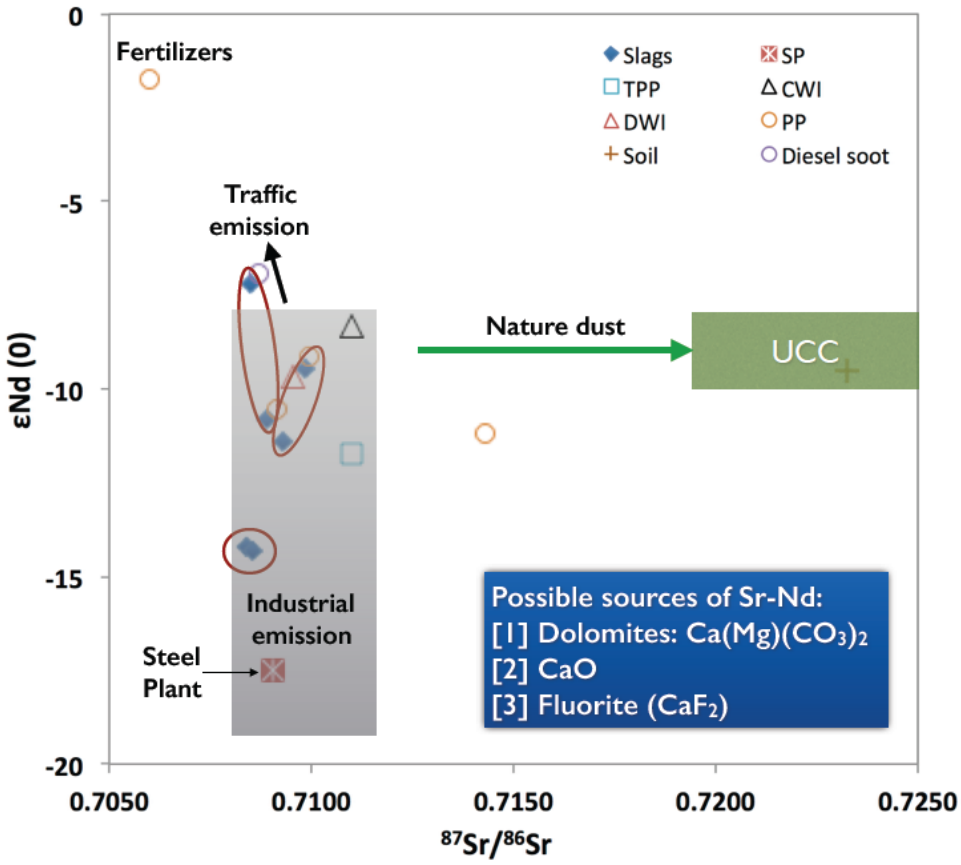


圖 5-6 鍶-釹同位素組成圖 (本研究之結果與國外已發表之研究結果比較)

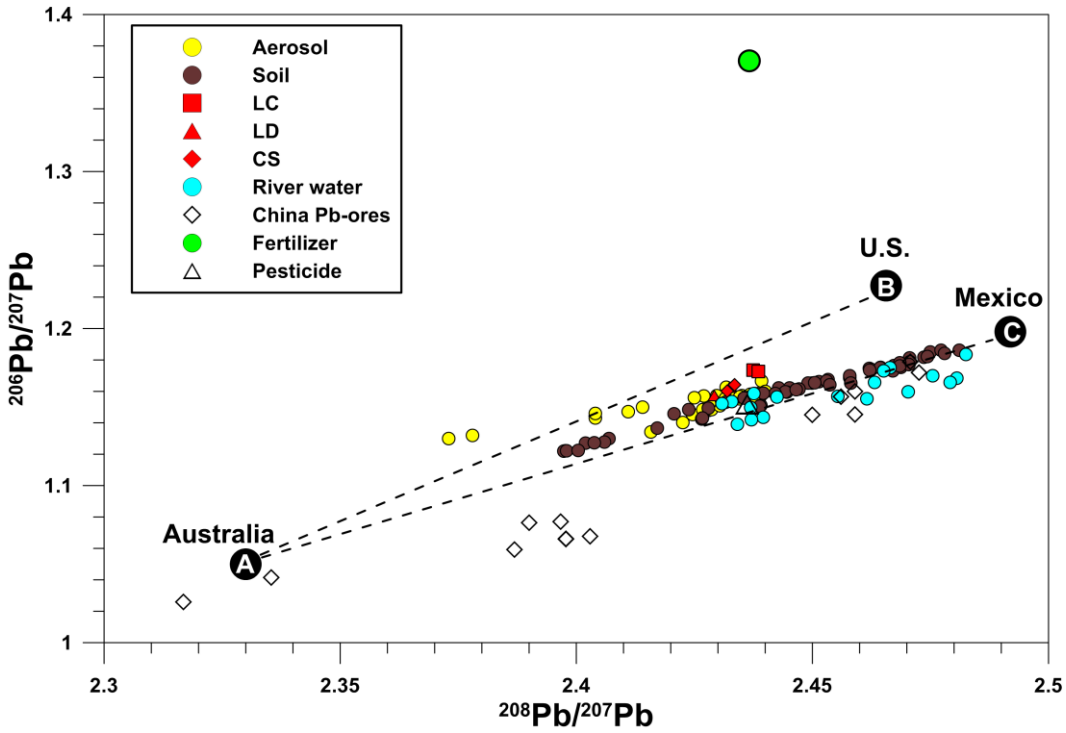


圖 5-7 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖 (台灣不同環境樣品之比較)

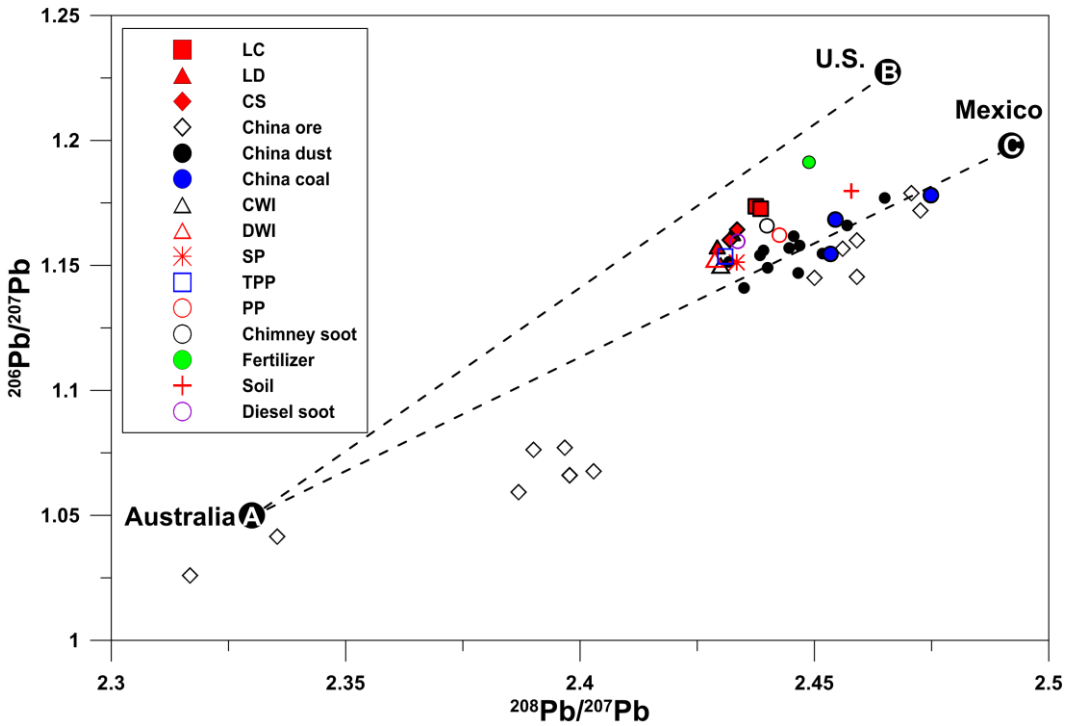


圖 5-8 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 對 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 圖 (本研究與國外環境樣品之比較)

第 6 章　結論與建議

6.1.　結論

本研究針對環境樣品-爐碴進行消化方法、選定元素之化學純化技術及同位素質譜分析技術的建立。在消化方法上，經由微波消化系統，配合 iPrep 新型高壓消化瓶，可將爐碴樣本消化並得到更好的結果。此方法在大部分樣品上可以全部溶解。

在化學純化上，已對鍶、鉛、釹、銅、鐵、鋅、鎘等元素進行純化測試。鍶、釹和鉛皆有良好之回收率。以 AG MP-1 樹脂分離並純化銅、鐵、鋅、鎘的實驗，結果亦顯示絕佳的純化及分離效果。未來將可應用此純化技術進一步分析環境樣品中的銅、鐵、鋅、鎘等金屬穩定同位素組成。

以目前所建立的鍶-鉛-釹同位素質譜分析技術分析一系列國際標準品，結果皆與已發表之建議值一致，表明此三個同位素系統的純化及分析技術已發展成功。分析了三間工廠的之還原碴與氧化碴，結果顯示具有明顯之鍶同位素比值差異。配合 Sr 濃度資料，已可完全區分出三間工廠所產生之爐碴。同一工廠的氧化及還原碴，在 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值上也有相當顯著的差異。進一步搭配釹同位素（ε_{Nd}）及鉛同位素比值，可完全區分出三間工廠所產生之爐碴。此外，同一工廠的氧化碴及還原碴，於 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 及 ε_{Nd} 比值上也有顯著的差異。此結果顯示爐碴的鍶-釹-鉛同位素可用於鑑別不同工廠所產生的爐碴，達到環境鑑識的目的。

6.2.　建議

1.　取樣之代表性

對於爐碴樣品，由於每一家煉鋼廠所使用之原料、副料可能會因不同時期有不同的來源，因此要掌握每一家之同位素特性變化，必須針對其使用不同原料、副料時期進行不同時期的採樣。此外，取樣時，所採集樣品的均勻性問題也需進一步考慮，以確保樣品之代表性。

2. 消化方法之建議

為了去除不溶物質對樣品同位素比值的影響，完全消化是最好的結果。然而本研究所測試的消化方式，部分樣本仍有殘留固體未被消化。對於此問題，目前有兩種解決方案。第一，使用可維持壓力之微波消化管。有一些氧化物需要在相對高壓之下才能溶解，因此將與環檢所的團隊使用可維持壓力之消化管再進行樣品消化測試。第二，若消化後仍有固體殘留，必須確定殘留之物質是否會對目標同位素比值造成影響。若含有影響同位素比值之物質，如鐵氧化物，則必須利用其他溶樣方法（如：高壓釜），特別針對這些物質進行溶解。

3. 同位素精準分析上之要求

為增加分析結果之準確度及代表性，取已均勻化之樣本足夠量(避免取樣所產生之誤差)，並進行多次同位素測量，以確認方法、技術之可信度。另外，由於缺乏爐碴的國際標準品，應選擇一個合適的爐碴樣本，以標準添加法的方式標定出其濃度及同位素比值，以作為每一次實驗之所需的標準品。

4. 多重同位素系統之建立

本研究建議，欲評估金屬穩定同位素於環境鑑識之應用，應建立多重同位素示蹤技術。使用單一同位素系統時經常不足以區分環境樣品的來源，而搭配兩種或兩種以上之同位素系統，將使其於環境示蹤的應用上更加有效。目標為至少建立 2~3 個同位素系統進行環境示蹤。

實際預定進度及查核點說明

契約書之預定進度累積百分比(%)					實際執行進度 (%)		
工作內容項目	實際執行情形	差異分析(打√)			落後原因	困難檢討及對策	預計改善完成日期
		符合	落後	超前			
文獻彙整							
文獻資料彙整	完成	V			100%		
中文摘要 10 篇	完成中文摘要 10 篇	V			100%		
方法測試							
找尋金屬同位素	目前選定鍶、釹、鉛等同位素系統，其他過渡金屬同位素持續進行測試中	V			100%		
化學純化方法發展	已可成功純化樣品之鍶、釹、鉛、銅、鐵、鋅、鎘等元素	V			100%		
同位素分析							
建立分析技術	完成鍶、釹、鉛同位素質譜分析技術	V			100%		
數據結果分析	完成 6 件環境樣品鍶、釹、鉛同位素量測並於 2017/11/8 辦理技術轉移	V			100%		
進度報告		V			100%		
查核點	完成時間	查核點內容說明					
第一次工作報告	106/5/15	進行第一次工作報告					
期中報告	106/7/30	繳交期中報告與期中成果摘要					
期末報告	106/11/15	繳交期末報告初稿					

參考文獻

環保署環境檢驗所第三組。電弧爐煉鋼業無機物指紋鑑識計畫。2012。

環保署環境檢驗所。沉積物、污泥及油脂中金屬元素總量之檢測方法-微波消化原子光譜法(NIEA R355.00C)

姚佩萱，2015。鉛同位素特徵在土壤與水稻鑑識上的應用。國立臺灣大學生物環境系統工程學研究所博士論文。

陳易正，2012。二仁溪河水溶解鉛之分布及來源。國立成功大學地球科學系碩士論文。

行政院環境保護署。有害事業廢棄物認定標準法規。

Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., & Wilcke, W. (2010). Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, ***74***(23), 6801-6813.

Bollhöfer, A., & Rosman, K. J. R. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, ***65***(11), 1727-1740.

Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., & Le Forestier, L. (2005). Lead Isotopic Composition of Fly Ash and Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors in France: Implications for Atmospheric Lead Source Tracing. *Environmental Science & Technology*, ***39***(7), 2018-2024.

Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., & Huon, S. (2009). Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, ***73***(14), 4060-4076.

Chiarizia, R., Horwitz, E. P., & Dietz, M. L. (1992). ACID DEPENDENCY OF THE EXTRACTION OF SELECTED METAL IONS BY A STRONTIUM.SELECTIVE EXTRACTlON CHROMATOGRAPHIC RESIN: CALCULATEDVS.EXPERIMENTAL CURVES*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, ***10***(2), 337-361.

Cloquet, C., Rouxel, O., Carignan, J., & Libourel, G. (2005). Natural Cadmium Isotopic Variations in Eight Geological Reference Materials (NIST SRM 2711, BCR 176,

GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and Anthropogenic Samples, Measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, ***29***(1), 95-106.

Dolgopolova, A., Weiss, D. J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T. F. D., Coles, B., & Stanley, C. J. (2006). Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia). *Applied Geochemistry*, ***21***(4), 563-579.

Ellis, A. S., Johnson, T. M., & Bullen, T. D. (2002). Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment. *Science*, ***295***(5562), 2060.

Finnigan™ Neptune Multicollector Software Version 3.1 Operating Manual. Retrieved from http://wwz.ifremer.fr/neptune/content/download/27931/388664/file/

Francová, A., Chrastný, V., Šillerová, H., Vítková, M., Kocourková, J., & Komárek, M. (2017). Evaluating the suitability of different environmental samples for tracing atmospheric pollution in industrial areas. *Environmental Pollution*, ***220, Part A***, 286-297.

Geagea, M. L., Stille, P., Millet, M., & Perrone, T. (2007). REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of The Total Environment*, ***373***(1), 404-419.

Geol. 655 Isotope Geochemistry. Retrieved from http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes03/656%2003Lecture15.pdf

Grousset, F. E., & Biscaye, P. E. (2005). Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chemical Geology*, ***222***(3), 149-167.

Guéguen, F., Stille, P., Dietze, V., & Gieré, R. (2012). Chemical and isotopic properties and origin of coarse airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments. *Atmospheric Environment*, ***62***, 631-645.

Hoàng-Hòa, T. B., Stille, P., Dietze, V., Guéguen, F., Perrone, T., & Gieré, R. (2015). Pb, Sr and Nd isotopic composition and trace element characteristics of coarse airborne particles collected with passive samplers. *Comptes Rendus Geoscience*, ***347***(5), 267-276.

Hsu, S.-C., Chen Liu, S., Jeng, W.-L., K. Chou, C. C., Hsu, R.-T., Huang, Y.-T., & Chen, Y.-W. (2006). Lead isotope ratios in ambient aerosols from Taipei, Taiwan: Identifying long-range transport of airborne Pb from the Yangtze Delta. *Atmospheric Environment*, ***40***(28), 5393-5404.

Irrgeher, J., & Prohaska, T. (2016). Application of non-traditional stable isotopes in

analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS--A critical review. *Anal Bioanal Chem*, ***408***(2), 369-385.

Izbicki, J. A., Ball, J. W., Bullen, T. D., & Sutley, S. J. (2008). Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, ***23***(5), 1325-1352.

Juillot, F., Maréchal, C., Morin, G., Jouvin, D., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M. F., Ildefonse, P., Sutton, S., Guyot, F., & Brown, G. E. (2011). Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, ***75***(9), 2295-2308.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., & Millet, M. (2008). Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. *Environmental Science & Technology*, ***42***(3), 692-698.

Mattielli, N., Petit, J. C. J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., & Weis, D. (2009). Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmospheric Environment*, ***43***(6), 1265-1272.

Pin, C., & Gannoun, A. (2017). Integrated Extraction Chromatographic Separation of the Lithophile Elements Involved in Long-Lived Radiogenic Isotope Systems (Rb–Sr, U–Th–Pb, Sm–Nd, La–Ce, and Lu–Hf) Useful in Geochemical and Environmental Sciences. *Analytical Chemistry*, ***89***(4), 2411-2417.

Pin, C., Gannoun, A., & Dupont, A. (2014). Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, ***29***(10), 1858-1870.

Schoenberg, R., Zink, S., Staubwasser, M., & von Blanckenburg, F. (2008). The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, ***249***(3–4), 294-306.

Shiel, A. E., Weis, D., & Orians, K. J. (2010). Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Sci Total Environ*, ***408***(11), 2357-2368.

Sonke, J., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., Andre, L., Aggarwal, J., Fontan, F., & Dupre, B. (2008). Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology*, ***252***(3-4), 145-157.

Steinmann, M., & Stille, P. (1997). Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*, ***12***(5),

607-623.

Vlastélic, I., Staudacher, T., Deniel, C., Devidal, J. L., Devouard, B., Finizola, A., & Télouk, P. (2013). Lead isotopes behavior in the fumarolic environment of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Geochimica et Cosmochimica Acta, **100***(Supplement C), 297-314.

Wiederhold, J. G. (2015). Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology, **49***(5), 2606-2624.

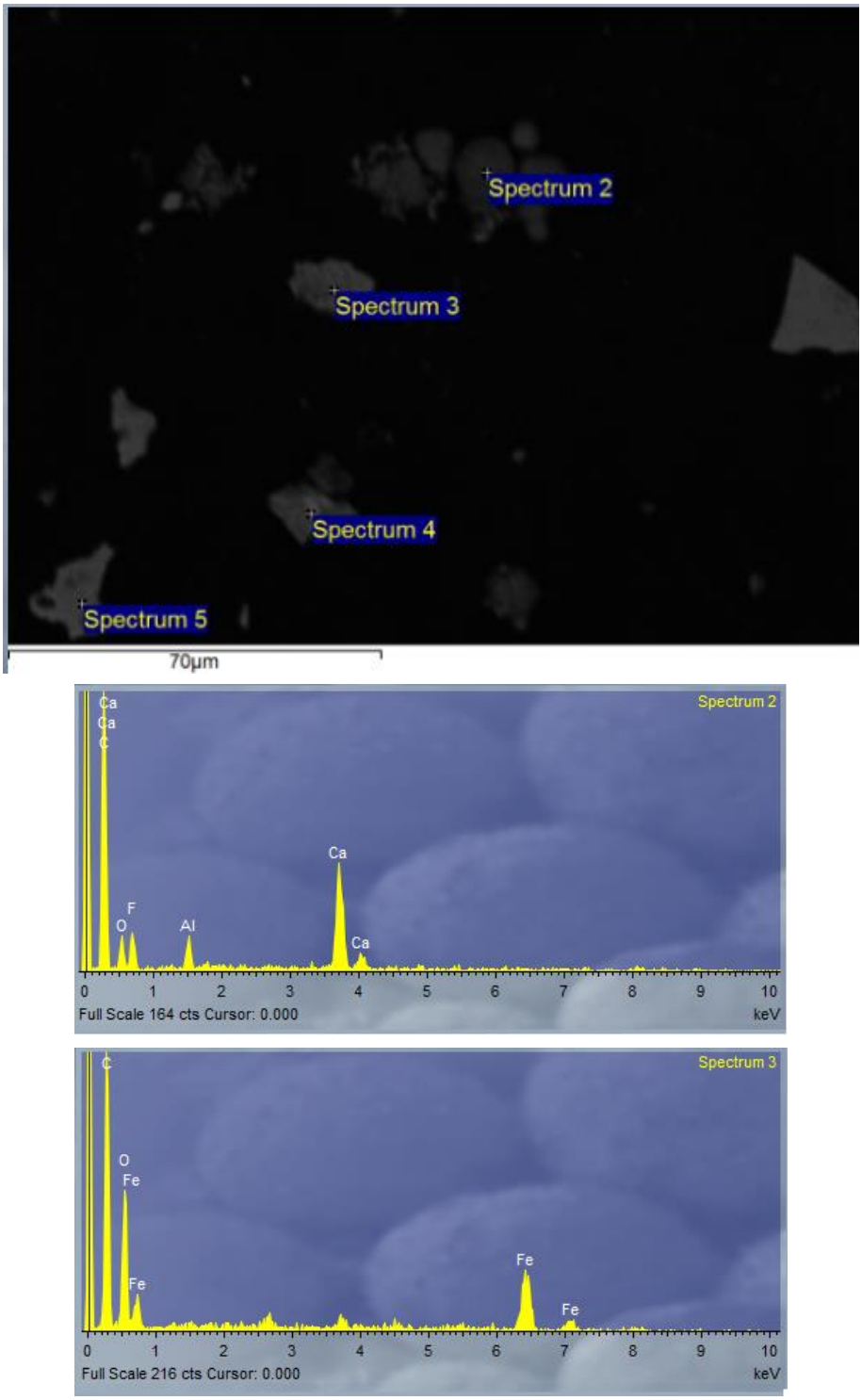
Wiederhold, J. G., Skyllberg, U., Drott, A., Jiskra, M., Jonsson, S., Bjorn, E., Bourdon, B., & Kretzschmar, R. (2015). Mercury isotope signatures in contaminated sediments as a tracer for local industrial pollution sources. *Environ Sci Technol, **49***(1), 177-185.

Yin, N.-H., Sivry, Y., Benedetti, M. F., Lens, P. N. L., & van Hullebusch, E. D. (2016). Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn–Pb metallurgical industries: A mini review. *Applied Geochemistry, **64***, 128-135.

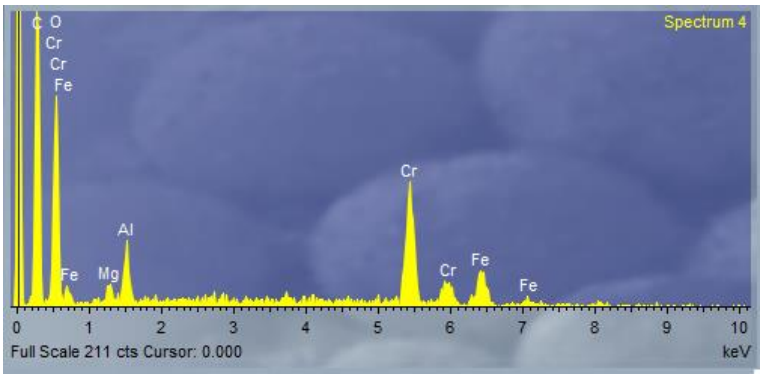
附錄

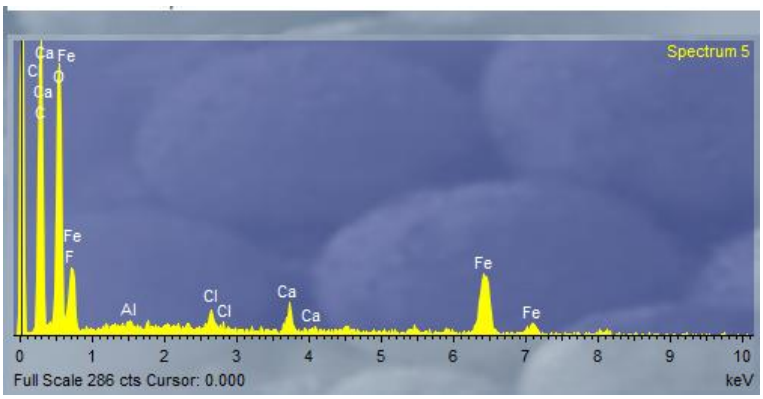
- 附圖 **1** 殘餘物質由電子探針分析結果圖**(LC** 廠氧化碴**)**
- 附表 **1** 樣品前處理所使用之實驗室設備、器材、試劑表
- 附表 **2** 本研究所使用之儀器與其原理、應用、本研究使用目的表
- 樣品前處理技術手冊
- 多接收器感應耦合電漿質譜儀簡易操作說明
- **Aridus II** 進樣系統使用方式說明
- 多接收器感應耦合電漿質譜儀-儀器同位素分化之修正方式

附圖 1 殘餘物質由電子探針分析結果圖(LC 廠氧化碴)



附圖 **1** 殘餘物質由電子探針分析結果圖**(LC** 廠氧化碴**)(**續**)**





附表 1 樣品前處理所使用之實驗室設備、器材、試劑表

項目	材質	廠牌
Clean room class 1000		
HEPA laminar flow bench class 10		
MilliQ system		
Sr-Pb column (10 mL)	PP	Eichron
Sr spec resin (50-100 µm)		Eichron
Nd column (1.2 mL)	PP	BIO-RAD
Ln resin (100-150 µm)		Eichron
Fe-Cu-Zn column (5 mL)	PFA	Savillex
AG MP-1 resin (75-150 µm)		BIO-RAD
PMMA (Acrylic) frame		
Pipette (1000 µL , 20-200 µL)		
50 mL beaker	PFA	
15 mL beaker	PFA	Savillex
8 mL beaker	PFA	Savillex
3 mL beaker	PFA	Savillex
1 L bottle	Teflon	
500 mL bottle	Teflon	
250 mL bottle	Teflon	
Acid boiling wash system		
Conc. HNO_3 ultrapure grade		
Conc. HCl ultrapure grade		
Conc. HF ultrapure grade		
Acid distillation system		Savillex
Double Distilled concentrated HCl		
Double Distilled concentrated HNO_3		

附表 2 本研究所使用之儀器與其原理、應用、本研究使用目的表

儀器名稱	原理簡述	應用	本研究使用時機/目的
感應耦合電漿-原子放射光譜儀 ICP-AES	進入電漿的氣溶膠在高溫的作用下，經過蒸發、乾燥、分解、原子化和電離的過程，所產生的原子和離子被激發，並發射出各種特定波長的光，經由偵測器比較樣品與標準品之訊號強度來計算容液之濃度。	用於測定除氬以外所有已知光譜的元素。元素週期表內大部分元素在水溶液中的偵測極限可達到 0.01~10 ppm。	樣品消化後之主要元素濃度測量 (Ca, Fe, Mg, Al, Mn, Cr)
四極桿-感應耦合電漿質譜儀 Quadrupole ICP-MS	當加速的離子進入四極桿間之震盪電場時，可藉著改變電極電位，使特定 m/z 值離子以正弦波之行進方式通過四極桿，並由偵檢器偵測其強度。	掃描快速，可快速分析多個元素。偵測極限可達 ppb-ppt 之範圍，ICP-AES 之 10 至 1000 倍。	樣品消化後之微量元素濃度測量 (Sr, Nd, Pb, Cu, Zn, Cd)

附表 2 本研究所使用之儀器與其原理、應用、本研究使用目的表(續)

儀器名稱	原理簡述	應用	本研究使用時機/目的
高解析度-感應耦合電漿質譜儀（HR-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Element XR, 圖 4-9）	帶電粒子經過雙聚焦(Double focusing)後，由偵測器分析訊號。雙聚焦式質量分析器主要由一個電場(E)與一個磁場(B)組成，質量解析能力強，大幅降低同質量光譜干擾。	具有高靈敏度，偵測極限低之優點，一般用於微量元素濃度之量測，對於一些感度較佳之元素可達 ppq 以下。	樣品純化後之微量元素濃度測量（Sr, Rb, Nd, Sm, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb）
多接收器-感應耦合電漿質譜儀（MC-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Neptune PLUS, 圖 4-10）	與高解析-感應耦合電漿質譜儀一樣具有雙聚焦系統，再搭配多接收器，可同時測量多種不同質荷比之訊號，適合同位素組成之測量。	同位素比值測定	同位素比值測量（Sr, Nd and Pb）

樣品前處理技術手冊

➢ 樣品之處理與保存

樣品研磨並過篩(100 mesh)，並適當保存。

➢ 樣品消化

1. 秤取樣品 50 mg，置於微波消化管內。
2. 加入 9 mL 濃硝酸與 3mL 濃氫氟酸，待其無劇烈反應後蓋上蓋子。
3. 放入微波消化裝置內，以 250℃ 條件進行微波消化(ramp time: 30 min; hold time: 15 min; cooling time: 15min)。依此條件進行重複步驟共三次。(環檢所微波消化裝置 MARS 6 (CEM)，選擇 classic → 選擇消化方法 slag sinica v3。)
4. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(約 100℃)。
5. 加入 10 mL 濃鹽酸溶解後再倒回消化管內，以步驟 3 之條件再進行消化一次。
6. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(約 100℃)。
7. 蒸乾後加入 8 mL 王水後放置於加熱板上上以 120℃ 閉蓋加熱反應 48 小時。
8. 將王水蒸乾後，以 1mL 濃硝酸溶解後加入超純水 9 mL，待上機測量時依需要量稀釋。
9. 若有未溶之固體，將液體倒入離心管，離心(4500 rpm; 15~30 min)後取上清液以分離未溶解之固體。

➢ 樣品化學純化(鍶-釹-鉛同位素)

化學純化之前置步驟：

I. 將管柱以超純水洗淨後泡入 2M 鹽酸清洗，取出使用前再以超純水洗淨。
II. 將需要使用之 PFA 瓶、容器酸洗，先以 8M 硝酸加熱清洗一天，再以 6M 鹽酸加熱清洗一天。酸洗結束後以超純水洗淨 6 次後晾乾。
III. 將需要使用之離子交換樹脂清洗乾淨，裝入 PFA 燒杯內保存。

鍶、鉛化學純化步驟

1. 取適量已消化之樣品放入 PFA 瓶加熱蒸乾，加入 1 ~ 1.5 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸，使樣本重新溶解。
2. 將 PP 管柱（ID：5 mm）置於管柱架上，填入 Sr spec 樹脂（Eichrom, 50-100 μm, bed volume: 350 μL，高度約 2 公分）。
3. Pre-cleaning: 依序加入 10 mL 6M 鹽酸及 10 mL 0.05M 硝酸，共進行兩次。
4. Pre-conditioning: 加入 0.75 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸。
5. 將樣本加入管柱，流過之溶液以另一 PFA 瓶收集，此部分為釹及其他主要元素。
6. 以 0.25 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸取出 PFA 瓶殘餘的樣品。
7. 再次以 0.25 mL 2M 硝酸+0.07M 氫氟酸清洗管柱內壁。
8. 加入 3 mL 7M 硝酸，此步驟主要將鋇沖出。
9. 加入 0.75 mL 2M 硝酸沖洗。
10. 加入 2 mL 0.05M 硝酸，此步驟收集鍶。
11. 加入 3mL 3M 鹽酸沖洗。
12. 加入 3mL 6M 鹽酸，此步驟收集鉛。

釹之化學純化步驟：

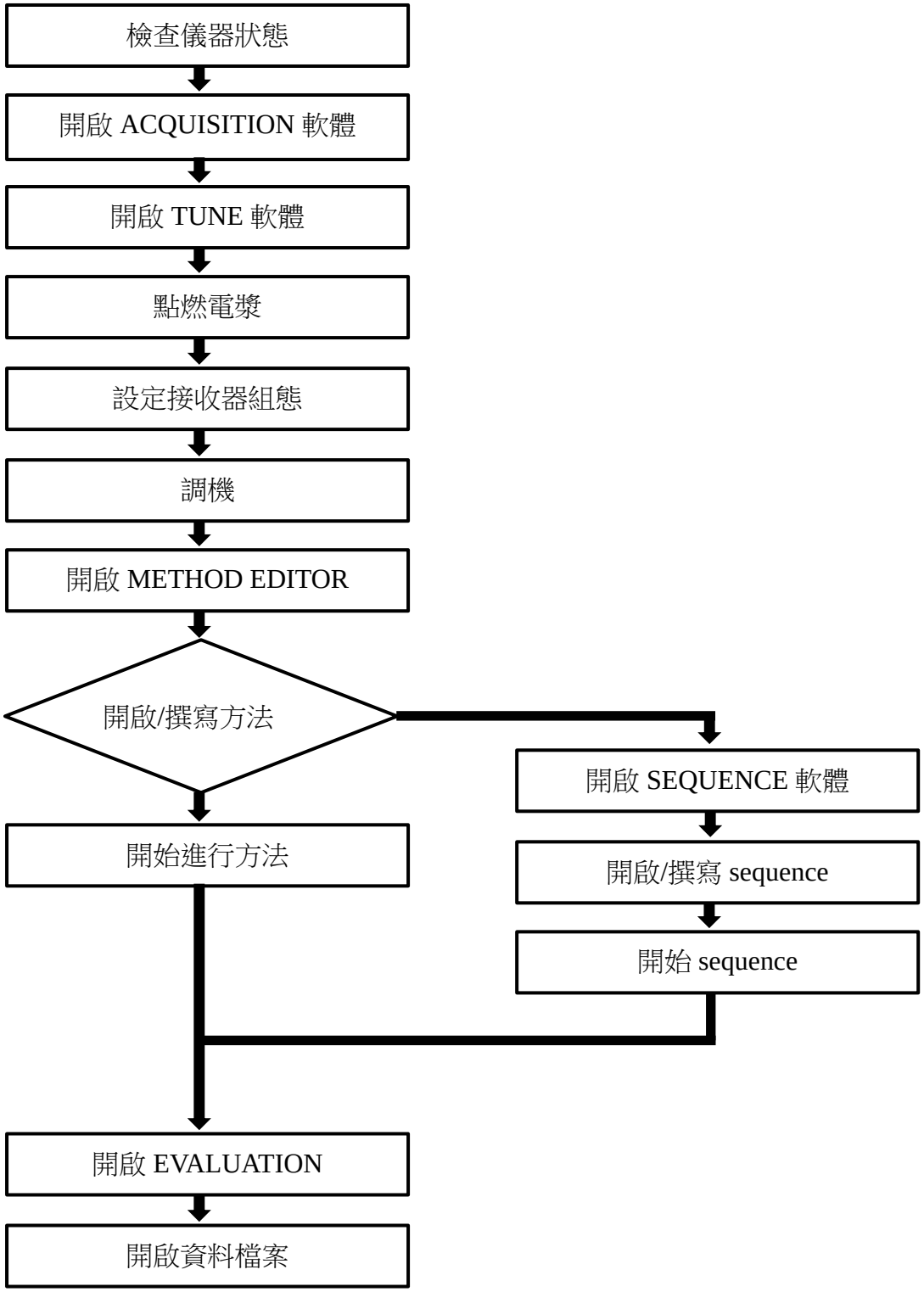
1. 將前一步驟 5 之溶液蒸乾，加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸溶解。
2. 將 PP 管柱（ID：6.2 mm）置於管柱架上，填入 LN 樹脂（Eichrom, 100-150 μm, bed volume: 500 μL，高度約 1.5 公分）。

3. Pre-cleaning:加入 0.5 mL 6.2M 鹽酸，此步驟進行三次。
4. 加入超純水，至管柱全滿。
5. Pre-conditioning: 加入 0.3 mL 0.2M 鹽酸，此步驟進行六次。
6. 加入 0.5 mL 溶於 0.2M 鹽酸之樣本。
7. 加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸移去其他主要元素。
8. 加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸移去其他 REE 元素。
9. 加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸，共 6 mL，主要收集釹。
10. 加入 0.5 mL 6.2M 鹽酸兩次。
11. 加入 6.2M 鹽酸進入管柱到全滿，此步驟為清洗。
12. 加入超純水至管柱全滿。

- 將純化後所收集之釹、鉛溶液放置於加熱板上蒸乾酸液，再以少量濃硝酸溶解後加入超純水至 1~2 毫升保存(溶液約 0.6M 硝酸以下)，準備進行元素濃度測量與同位素比值測量。
- 鉛部分在純化沖堤過程中也會沖出有機物，在蒸乾後應先加入 100-300 μL 濃硝酸去除有機物，再蒸乾、溶解於濃酸後稀釋至 0.6N 以下。
- 實驗結束後將用過之樹脂、酸液回收。以超純水清洗管柱清洗，待下次實驗前酸洗後可再使用。

多接收器感應耦合電漿質譜儀簡易操作說明

測量之操作流程如下（以 **Thermo-Fisher Scientific, *Neptune PLUS*** 為例）：



➢ **檢查儀器狀態**

確認燈號正常、沒有錯誤訊號。

打開氬氣、氮氣氣體閥門。

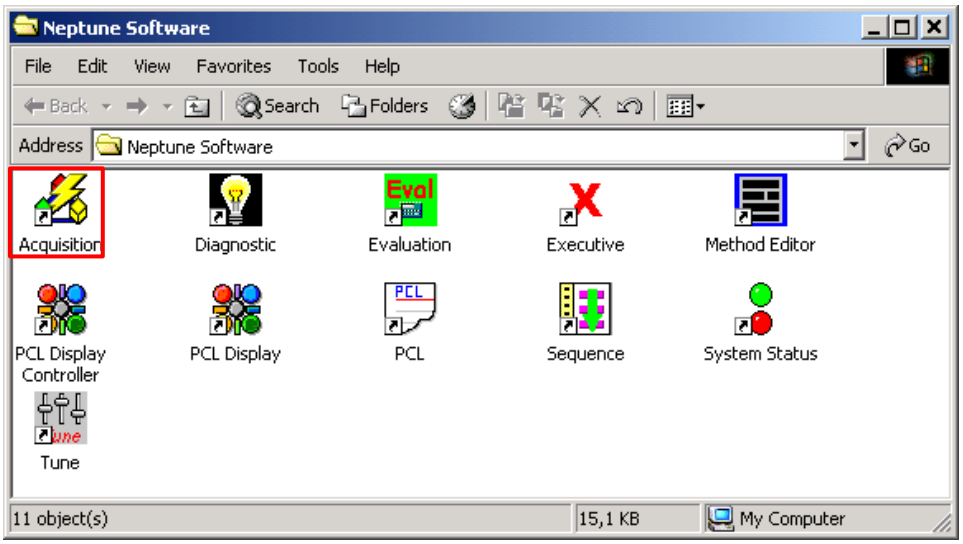
確認氣體壓力正常、冷卻機進行運作。

開啟蠕動幫浦電源(進樣用)、Aridus II 電源。

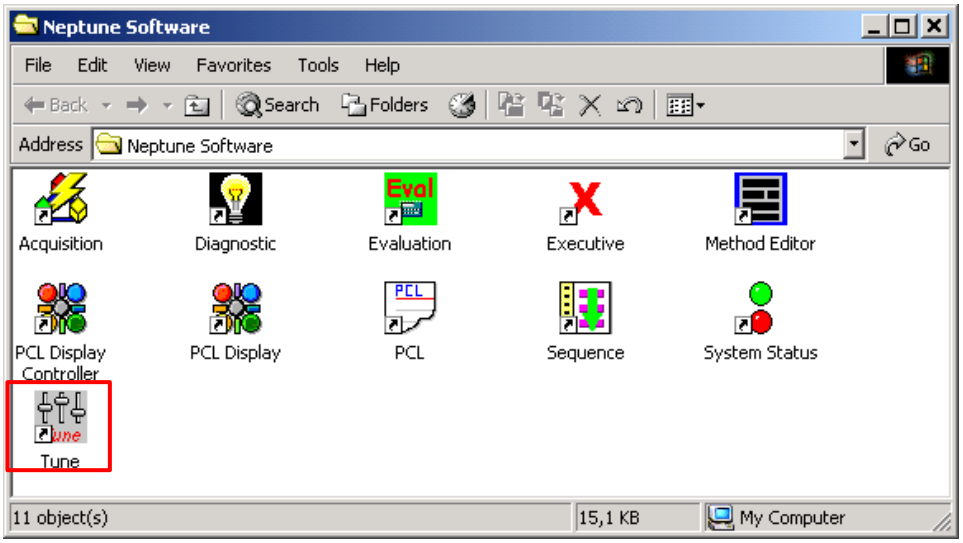
儀器狀態表

主電源開關

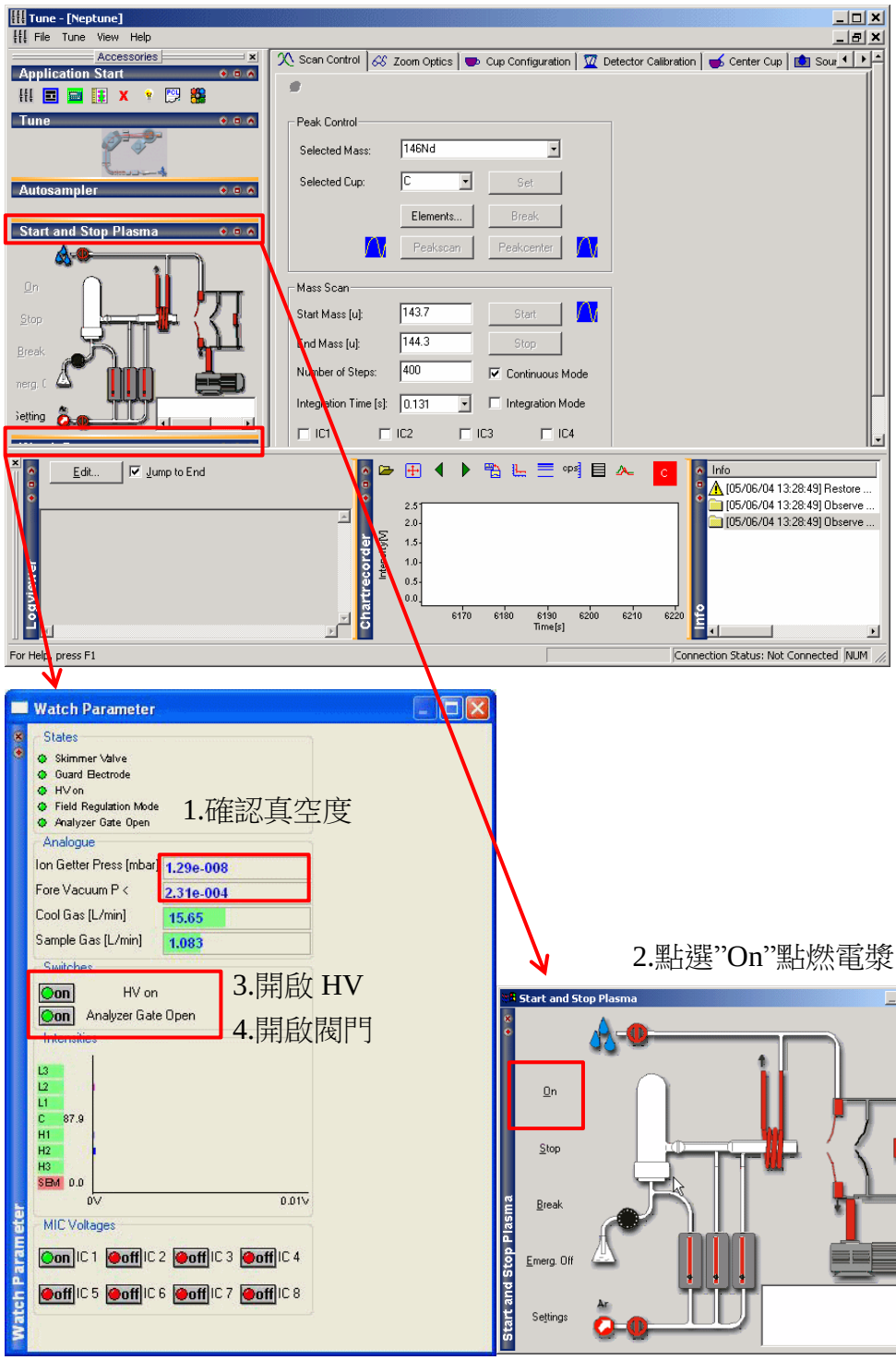
➢ 由工作電腦打開 Acquisition 軟體
確定儀器與電腦連線



➢ 開啟 Tune 軟體

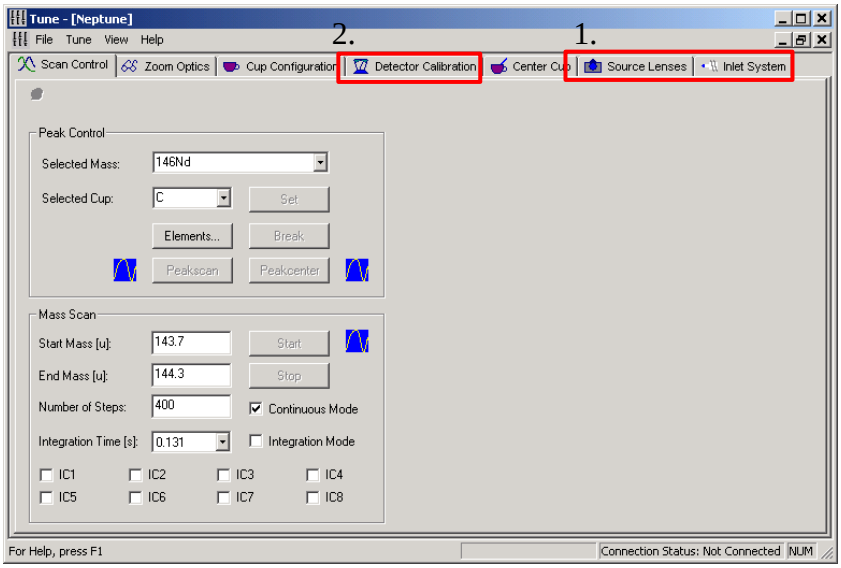


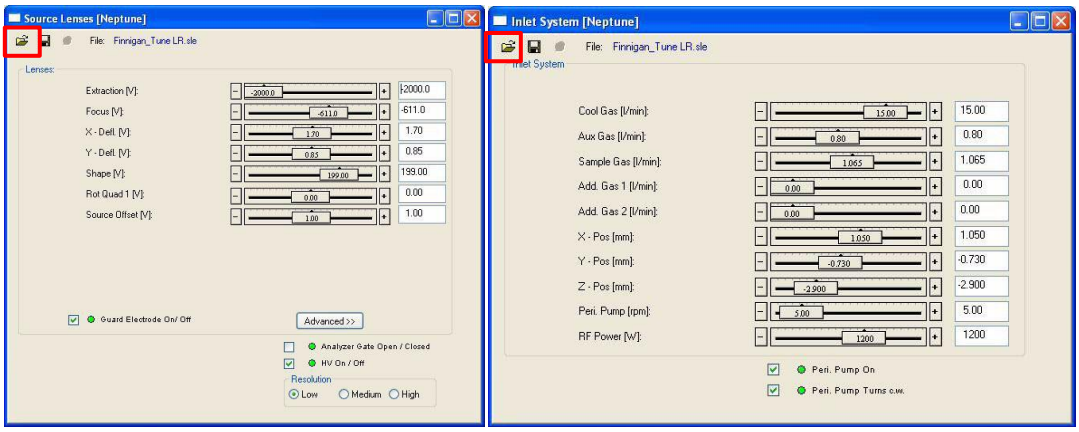
➢ 點燃電漿


Tune - [Neptune]
File Tune View Help
Accessories
Application Start
Tune
Autosampler
Start and Stop Plasma
On
Stop
Break
Setting
Scan Control
Zoom Optics
Cup Configuration
Detector Calibration
Center Cup
Peak Control
Selected Mass:
146Nd
Selected Cup:
C
Set
Elements...
Break
Peakscan
Peakcenter
Mass Scan
Start Mass [u]:
143.7
Start
End Mass [u]:
144.3
Stop
Number of Steps:
400
Continuous Mode
Integration Time [s]:
0.131
Integration Mode
IC1
IC2
IC3
IC4
Edit...
Jump to End
Chartrecorder
Time[s]
Info
[05/06/04 13:28:49] Restore ...
[05/06/04 13:28:49] Observe ...
[05/06/04 13:28:49] Observe ...
For Help, press F1
Connection Status: Not Connected
NUM
Watch Parameter
States
Skimmer Valve
Guard Electrode
HV on
Field Regulation Mode
Analyzer Gate Open
1.確認真空度
Analogue
Ion Getter Press [mbar]
1.29e-008
Fore Vacuum P <
2.31e-004
Cool Gas [L/min]
15.65
Sample Gas [L/min]
1.083
Switches
on
HV on
on
Analyzer Gate Open
3.開啟 HV
4.開啟閥門
Intensities
MIC Voltages
on IC 1
off IC 2
off IC 3
off IC 4
off IC 5
off IC 6
off IC 7
off IC 8
2.點選"On"點燃電漿
Start and Stop Plasma
On
Stop
Break
Emerg. Off
Settings

➢ 設定接收器組態

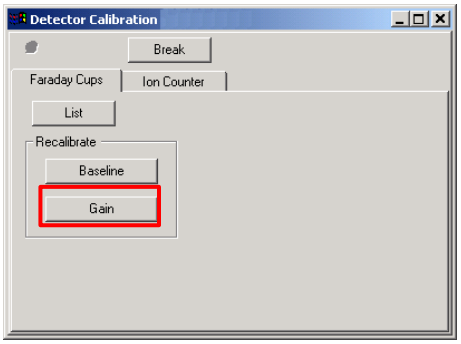
1. 先由 Source lenses 與 Inlet system 開啟舊檔，打開已建立之方法(不同同位素系統所設定之參數不同)



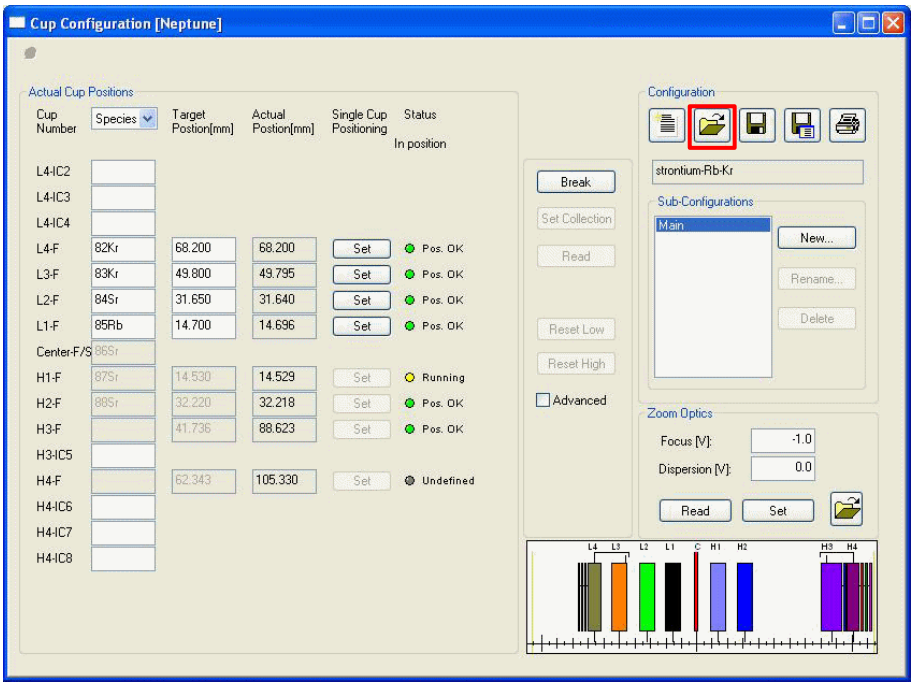


2. 訊號放大器校正

校正連接法拉第杯的放大器及儀器背景訊號，點選”Gain”



設定接收器組態，可開啟已建立之方法，亦可依據需求設定監測元素及同位素

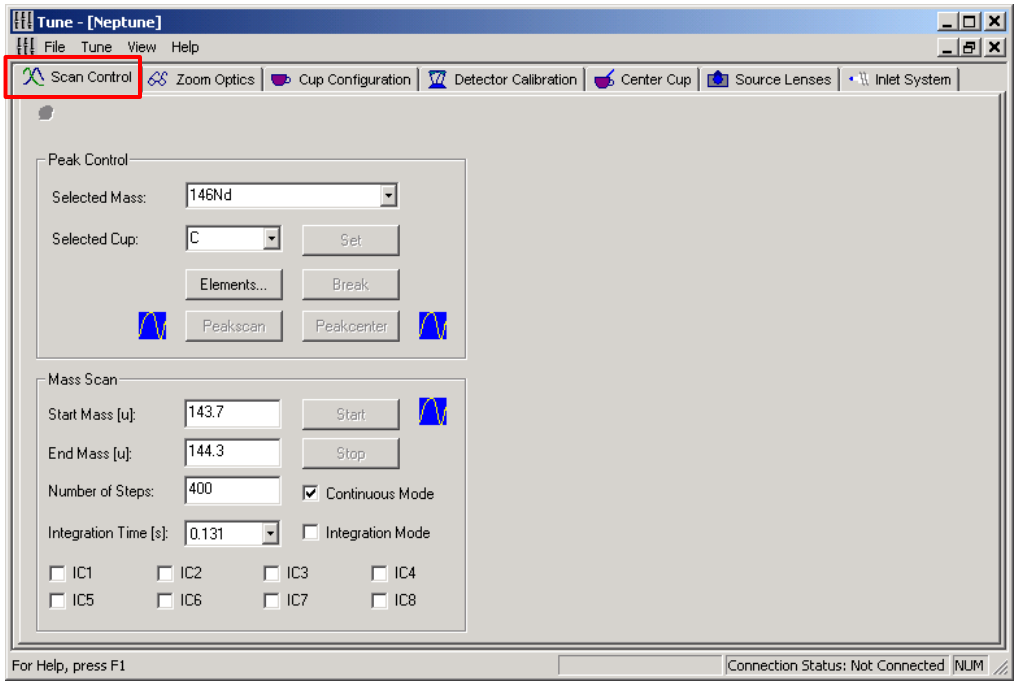


待設定完後等待儀器暖機 1~2 小時

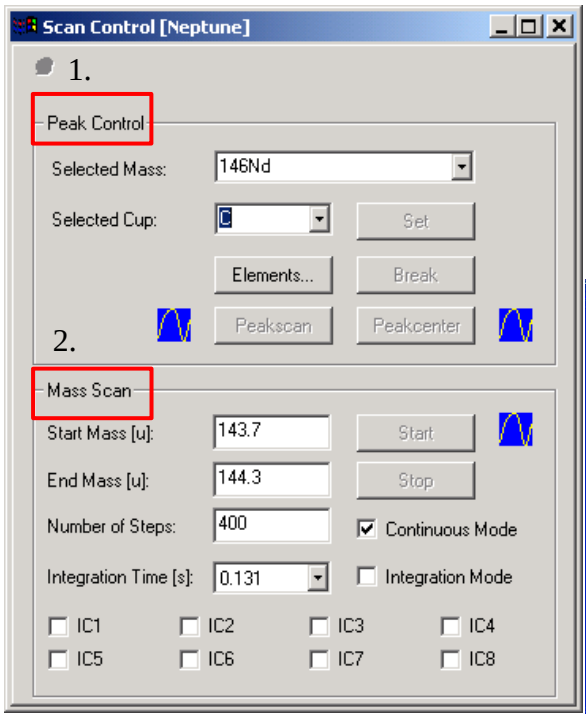
➢ 調機

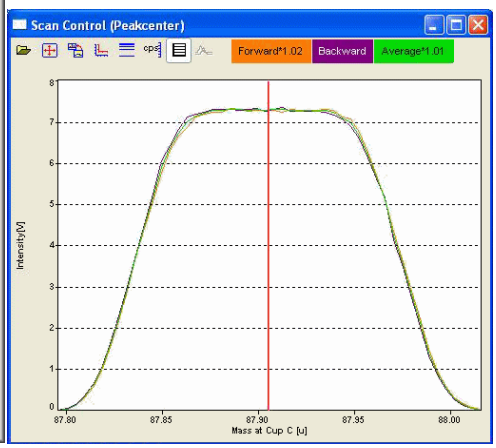
開啟已建立之方法，每次之測量元素不同，方法則不同。

使 Auto-sampler 吸取標準品(含待測目標元素之標準品)

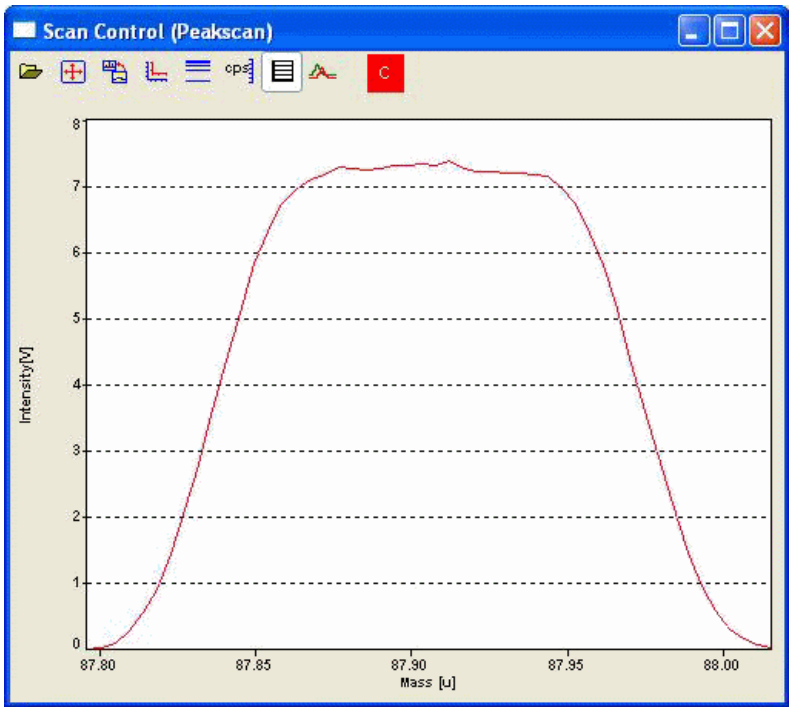


1. 確認目標質量之訊號中心位置正確、訊號正常、訊號是否正常重疊

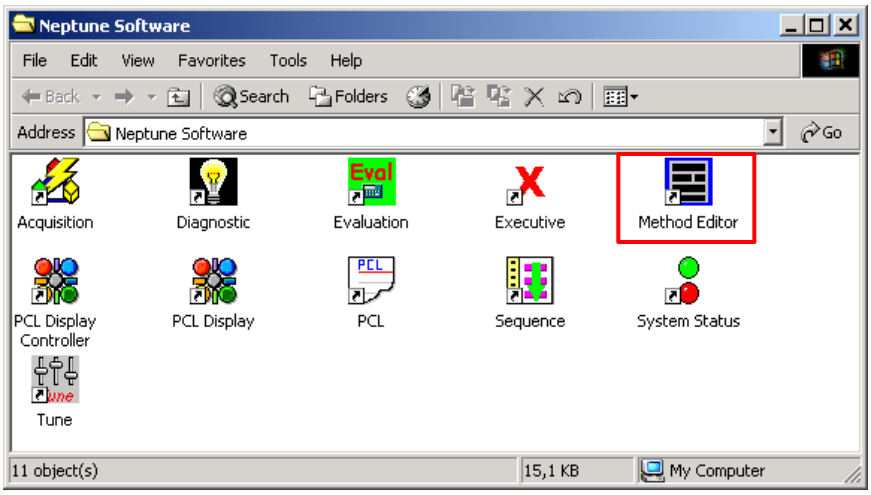




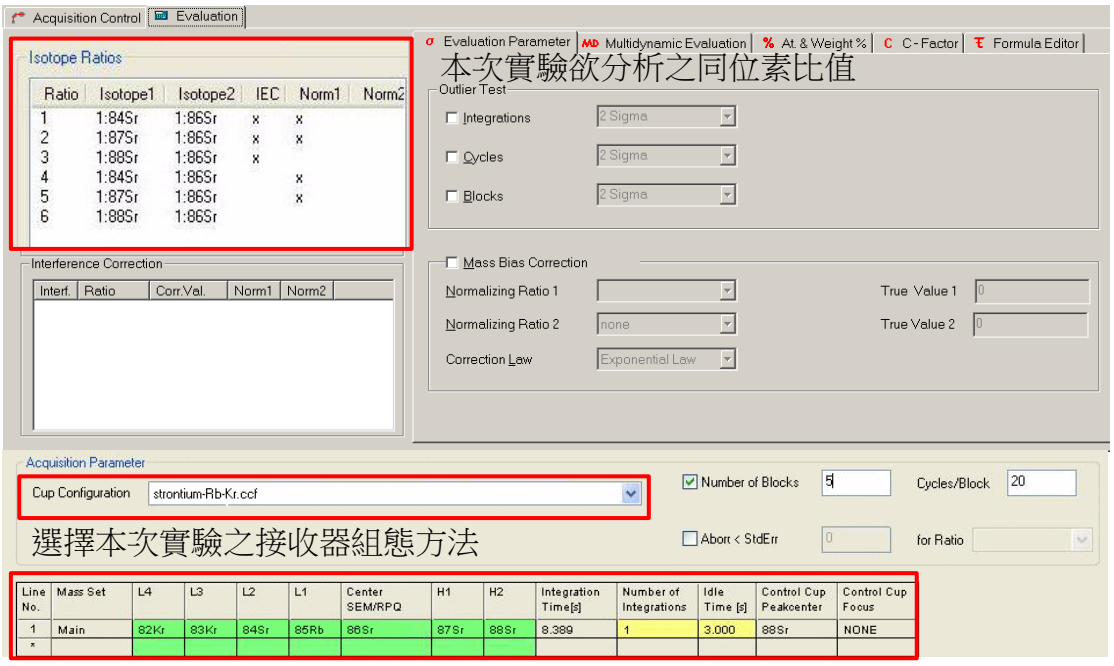
2. 由 Mass scan 調整所掃描之質量並確認訊號形狀適合進行同位素分析(如下圖顯示之平台狀)



➢ 開啟 Method Editor



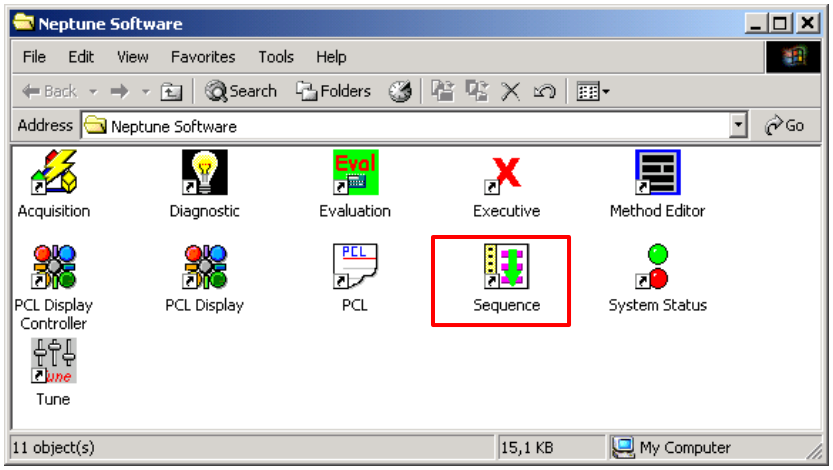
1. 設定測量元素、質量之方法



接收器組態表

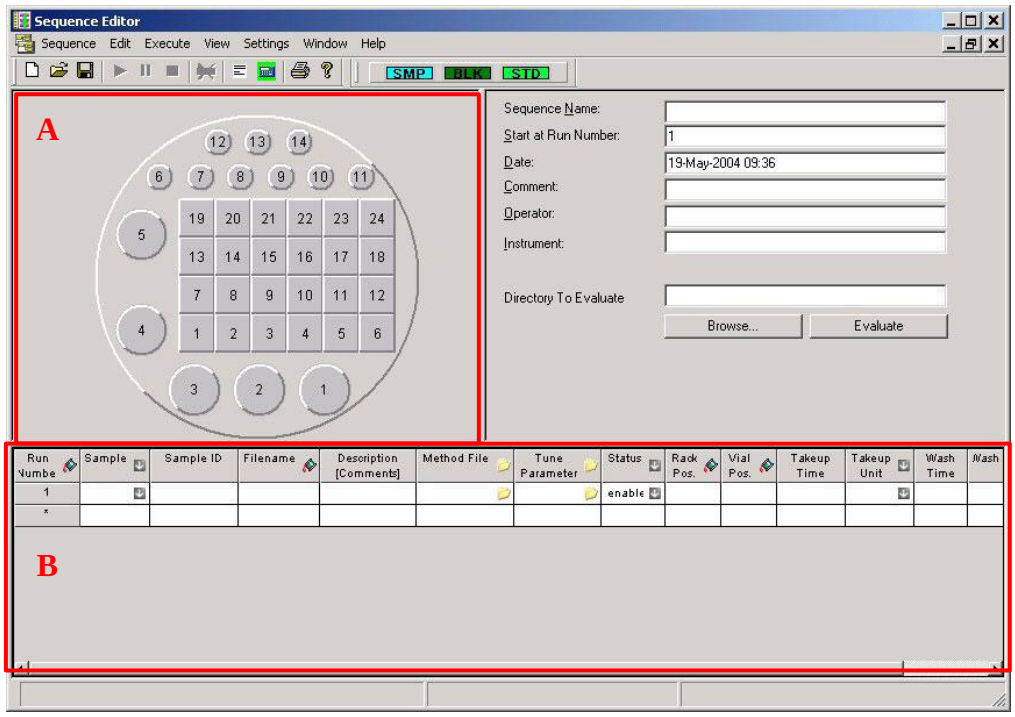
2. 由 Evaluation parameter 介面設定修正 Mass Bias 之同位素比值之真值

➢ 開啟 Sequence 軟體



A 設定樣品、標準品在測量時之放置位置

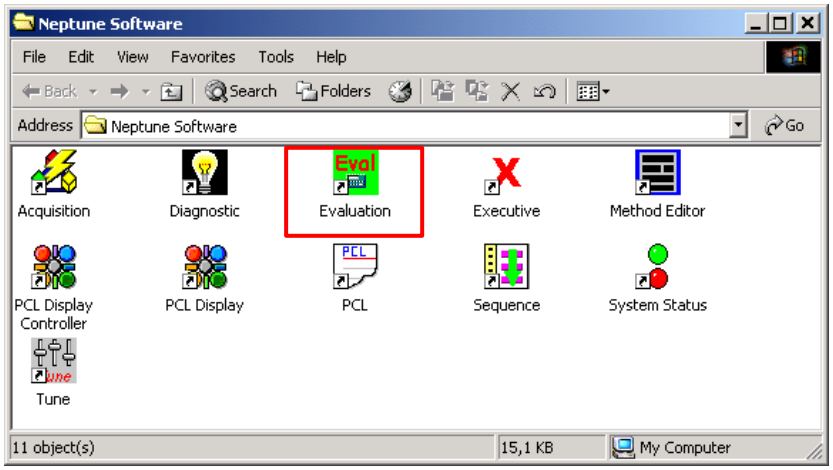
B 設定樣品之測量順序



➢ 按下 Run Method 的 Start 鍵，開始進行分析

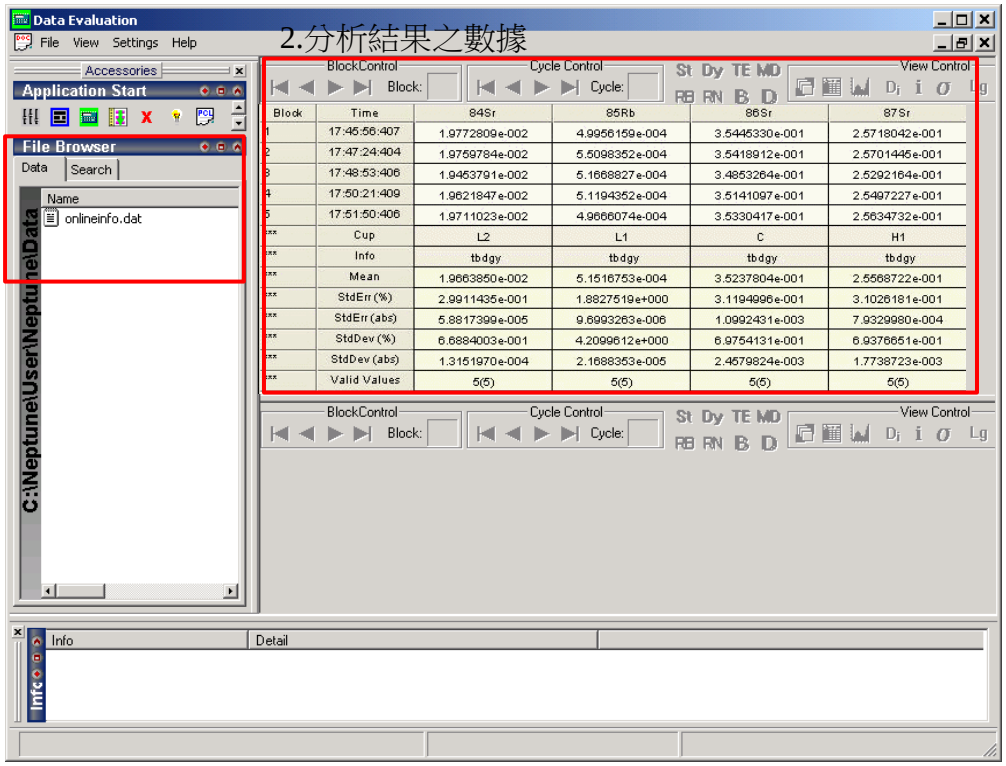
1. 進行樣品量測前，先進行一系列國際標準品量測，確認儀器穩定度及精準度。
2. 確認通過穩定度及精準度，才進行樣品同位素比值量測。

➢ 開啟 Evaluation 軟體



1. 瀏覽並選取已測量之結果
2. 檢視分析數據

1.



可隨時存取 Evaluation 之資料結果

➢ 關閉電漿

1. 取完 Data 要關機時，先以 2 %（or 5 %）硝酸對進樣系統進行清洗 5 分鐘，而後提離液面 5 分鐘吹乾霧化器。
2. 按下左上角的 HV on 及 Analyzer Gate open 鍵，以關掉高壓及 Valve。
3. 在 Tune 頁中 Start and Stop Plasma 視窗下，按下 Off 鍵。
4. 測量完畢後，將氣體、蠕動幫浦、Arirdus II 關閉。

Aridus II 進樣系統使用方式說明

本研究使用 MC-ICP-MS 搭配 Aridus II 進樣系統

1. 開機後將氬氣流速調整為 1 L/min，氮氣流速調整為 1 mL/min，吹氣 5 分鐘。
2. 質譜儀要點火之前，將氬氣流速調整為 0.25 L/min，氮氣流速調整為 1 mL/min。
3. 隨質譜儀開啟後暖機，暖機 1~2 小時。
4. 依照不同測量元素調整氬氣、氮氣流量，以取得同位素測量時最佳訊號。

多接收器感應耦合電漿質譜儀-儀器同位素分化之修正方式

待測元素在電漿中游離後，由於空間電荷效應（space-charge effect），經過樣品錐及削減錐時會產生儀器分化 (Instrumental Mass Fractionation)，目前也已有方法可進行儀器分化的修正。

以鍶為例，我們可以測量 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 比值，並假設其比值為 0.11940，因 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 在自然界中之變化非常小。然而在同位素測量時，電漿因為經過樣品削減錐時會產生排擠效應，此效應大過自然界 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 之變化，因此任何所測量到之比值與 0.11940 之差異皆假設為儀器所產生之分化作用。欲修正儀器所產生之分化作用，最簡單的方法是假設儀器的分化作用和將測量的同位素質量之差異呈線性關係，換句話說，就是 ^{87}Sr 與 ^{86}Sr 之分化作用為 ^{88}Sr 與 ^{86}Sr 分化作用之一半。因此，若可以知道 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 比值與真質之差異，便可計算 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 之分化作用。

線性質量分化律(Linear Law)可寫成：

$$\alpha(u,v) = \left(\frac{R_{uv}^{N}}{R_{uv}^{M}}\right)/\Delta m_{uv}$$

其中 α 為同位素 u 和 v 之同位素分化係數，Δm 為 u 與 v 之質量差異(如 86 與 88 之差為 2)，R^N 為同位素比值之真值(如 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 為 0.11940)，R^M 為測量所得之比值。

另外兩個同位素比值(如 $^{87}Sr/^{86}Sr$)之修正可用以下公式計算：

$$R_{ij}^{C} = R_{ij}^{M}(1 + \alpha(i,j)\Delta m_{ij})$$

其中 R^C、R^M 分別為同位素 i、j 修正後之比值與測量所得之比值。

且 $\alpha(i,j) = \frac{\alpha(u,v)}{1-\alpha(u,v)\Delta m_{vj}}$

當選擇 v、j 為同一個同位素(如 ^{86}Sr)時，$\Delta m_{vj} = 0$，且 $\alpha(i,j) = \alpha(u,v)$。在計算上方便，通常都使用 $^{88}Sr/^{86}Sr$ 比值(= 8.37521)來做計算。

鍶同位素比值之修正公式為：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)^{c} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)^{M}\left[1+\left\{\frac{8.37521}{(^{88}Sr/^{86}Sr/^{M})}-1\right\}/2\right]$$

除了線性公式修正之外，也有冪定律(Power Law)與指數律(Exponential Law)之方法來修正儀器所產生之同位素分化作用。目前最能夠正確描述同位素在儀器中之行為，為指數律，其同位素分化係數可由以下公式計算：

$$\alpha = \frac{ln[R_{uv}^{N}/R_{uv}^{M}]}{m_j \ln(m_u/m_v)}$$

同位素比值修正公式：

$$R_{i,j}^{C} = R_{i,j}^{M}\left(\frac{m_i}{m_j}\right)^{\alpha m_j} = R_{i,j}^{M}\left[1+\alpha\Delta m_{i,j}-\alpha\frac{m_{i,j}^{2}}{2m_j}+\alpha^{2}\frac{m_{i,j}^{2}}{2}+\cdots\right]$$

中文摘要

在過去研究中已有許多金屬穩定同位素應用於環境樣品中之成功案例，以下摘錄十篇關於金屬穩定同位素在環境中應用之論文摘要重點。

篇名：Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry

作者：Wiederhold, J. G.

出處：Environmental Science & Technology, 49(5), 2606-2624 (2015)

Abstract：

The biogeochemical cycling of metals in natural systems is often accompanied by stable isotope fractionation which can now be measured due to recent analytical advances. In consequence, a new research field has emerged over the last two decades, complementing the traditional stable isotope systems (H, C, O, N, S) with many more elements across the periodic table (Li, B, Mg, Si, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Br, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, W, Pt, Hg, Tl, U) which are being explored and potentially applicable as novel geochemical tracers. This review presents the application of metal stable isotopes as source and process tracers in environmental studies, in particular by using mixing and Rayleigh model approaches. The most important concepts of mass-dependent and mass-independent metal stable isotope fractionation are introduced, and the extent of natural isotopic variations for different elements is compared. A particular focus lies on a discussion of processes (redox transformations, complexation, sorption, precipitation, dissolution, evaporation, diffusion, biological cycling) which are able to induce metal stable isotope fractionation in environmental systems. Additionally, the usefulness and limitations of metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry are discussed and future perspectives presented.

摘要：

自然環境系統中之金屬生地化循環常伴隨著穩定同位素之分化作用，現今由

於分析方法之發展，這些金屬同位素訊號皆可準確量測。因此，在近 20 年也開啟了一門新的研究領域，許多橫跨週期表之元素(Li, B, Mg, Si, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Br, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, W, Pt, Hg, Tl, U)補足傳統同位素系統(H、C、O、N、S)之不足，這些元素在地球化學上皆是具有應用潛力之示蹤劑。此篇回顧文章說明金屬穩定同位素在環境中之應用，可分為來源追蹤與過程追蹤，所使用原理則是基於混合模式與 Rayleigh 模式(Rayleigh fractionation model)。在此篇文章也介紹了遵守質量的同位素分化與不遵守質量的同位素分化兩種分化作用最重要的概念，也講述了不同元素在自然界中之同位素組成變化範圍。本文也特別著重在討論“反應過程”(氧化還原反應、錯合反應、吸附反應、沉澱反應、蒸發、擴散、生物循環)導致的同位素分化作用。此外，金屬穩定同位素在環境地球化學中之實用性與限制也做了討論。

篇名：Chemical and isotopic properties and origin of coarse airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments

作者：Guéguen, F., Stille, P., Dietze, V., & Gieré, R.

出處：Atmospheric Environment, 62, 631-645 (2012)

Abstract：

Passive air samplers have been installed in industrial, urban, rural and remote forested environments in order to collect coarse airborne particles for subsequent chemical characterization. To identify principal polluting sources, isotopic tracers, such as Sr, Nd and Pb isotopic ratios, have been used. The mass deposition rates (MDRs) of trace metals, determined for each of the studied environments, clearly indicate that industrial and traffic sites are especially affected by air pollution. Elements such as V, Pb, Fe, Cr, Co, Mo, Cd, Ni, As, Sb and Zn are notably enriched in samples from industrial zones, whereas V, Mn, Ba, Sr, Al, U, Th, rare earth elements (REE), Zr, Y, Cs, Rb, Sb, Sn and Cu are principal components of the airborne particles collected close to areas influenced by heavy traffic. The chemical/isotopic baseline composition derived from the airborne particles is the result of mixing of particles from different industrial sources, traffic and fertilizers. The monthly analysis of trace-metal MDRs of the collected airborne particle samples from different stations around the industrial zone allows for the detection of distinct atmospheric dust-deposition events during the year, characterized by high MDRs. “Natural” dusts from regional soil re-suspension, including from more distant regions like the Sahara desert, might overprint the regional atmospheric baseline composition, as suggested by trace metal trajectories in ternary diagrams and by Sr, Nd and Pb isotope data.

摘要：

為了收集粗顆粒的氣溶膠顆粒進行化學分析，被動式集塵器已安裝在法國工業區、都市區、郊區以及偏遠叢林等地區。為了區分汙染來源，使用同位素示蹤

劑，如鍶(Sr)、釹(Nd)、鉛(Pb)等同位素比值。不同地區的微量元素沉降速率(MDRs)顯示工業地區與交通地區受空氣汙染最為嚴重。來自工業區的樣本特別富含元素 V, Pb, Fe, Cr, Co, Mo, Cd, Ni, As, Sb 和 Zn；而靠近交通壅塞地區受汽機車排放影響，其大氣沉降顆粒之主要組成為 Vn, Mn, Ba, Sr, Al, U, Th 與稀土元素 Zr, Y, Cs, Rb, Sb, Sn 和 Cu。由化學/同位素組成來看，大氣沉降顆粒為來自工業區、交通區、農業區之顆粒所混合之結果。從工業區附近不同觀測站所收集到之每個月微量金屬元素沉降速率分析資料可幫助偵測有無明顯之大氣沉降事件發生。由三元圖中之微量元素傳輸軌道以及鍶、釹、鉛同位素資料建議：來自土壤再懸浮之自然的灰塵，以及來自遙遠的沙哈啦沙漠，皆有可能會覆蓋過區域性大氣顆粒之訊號。

篇名：Lead Isotopic Composition of Fly Ash and Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors in France: Implications for Atmospheric Lead Source tracing

作者：Author: Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., & Le Forestier, L.

出處：Environmental Science & Technology, 39(7), 2018-2024 (2005)

Abstract：

Fly ash and flue gas residues from eight municipal solid waste combustors (MSWC) in France (1992−93 and 1998/2002) were analyzed for their Pb isotopic composition. Fly ashes are more representative of solid residual particles, whereas flue gas residues reflect mostly the composition of gas phases. Both sample types contain hundreds to thousands of micrograms of metals per gram. Leaching experiments showed that metals are present in condensed phases, probably as sulfates and chlorides, and suggest that Cd, Pb, and Zn are highly fractionated from one another during volatilization/condensation processes occurring during combustion. Although all the samples analyzed define a fairly restricted range in Pb isotopic compositions ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.148 − 1.158 and $^{208}Pb/^{206}Pb$ = 2.101 − 2.114) compared to other environmental samples, some MSWC produce materials having distinct isotopic compositions, whereas others display very similar ones. Isotopic heterogeneity is also measured between samples from a single MSWC. This is interpreted as resulting from the heterogeneity of the waste source materials. The range of Pb isotopic composition of incinerator materials form a well-defined linear array in the $^{208}Pb/^{206}Pb$ versus $^{206}Pb/^{207}Pb$ diagram. This array is compatible with the previously reported European standard pollution (ESP) line and most probably represent the average lead isotopic composition of industrial atmospheric emissions in France, with the following ratios: $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.154 \pm 0.003$ and $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.107 \pm 0.003$ (1σ).

摘要：

在巴黎，本研究收集了由八座城市生活垃圾焚化廠所排放之飛灰與煙氣殘留物(1992-93 與 1998/2002)，並且分析它們的鉛同位素組成。飛灰比較能夠代表殘留之固態顆粒，而煙氣殘留物則幾乎反映排放氣體之組成。兩種樣品每克含有數百至數千微克微量金屬元素。淋溶(leaching)實驗顯示金屬出現在凝絮相，可能為硫酸鹽和氯化物，由此可見：在燃燒過程中，鎘、鋅、鉛經過揮發/凝結作用而產生高度同位素分化作用。儘管所有分析出的樣品鉛同位素相較於其他環境樣品變化範圍很小($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.148 ~ 1.158 以及 $^{208}Pb/^{206}Pb$ = 2.101 ~ 2.114)，仍可看出有一些市政生活垃圾燃燒產生的物質具有非常明顯不同之同位素組成，同時有一些同位素訊號則非常相似。本文也分析出同一間焚化廠之同位素具有差異性，導致差異性的原因是每次焚燒時，廢棄物來源不同。焚化廠物質所測量出之鉛同位素變化範圍在 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 對 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 圖上呈線性排列，此排列與 European Standard Pollution 所報導過之結果一致，很有可能代表了法國工業廢氣排放之平均鉛同位素組成，其比值：$^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.154 ± 0.003 和 $^{208}Pb/^{206}Pb$ = 2.107 ± 0.003。

篇名：Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery

作者：Mattielli, N., Petit, J. C. J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., & Weis, D.

出處：Atmospheric Environment, 43(6), 1265-1272 (2009)

Abstract：

The present paper examines the use of zinc isotopes as tracers of atmospheric sources and focuses on the potential fractionation of Zn isotopes through anthropogenic processes. In order to do so, Zn isotopic ratios are measured in enriched ores and airborne particles associated with pyrometallurgical activities of one of the major Pb–Zn refineries in France. Supporting the isotopic investigation, this paper also compares morphological and chemical characteristics of Zn particles collected on dry deposition plates ("environmental samples") placed within a 5 km radius of the smelter, with those of Zn particles collected inside the plant ("process samples"), i.e. dust collected from the main exhaust system of the plant. To ensure a constant isotopic "supply", the refinery processed a specific set of ores during the sampling campaigns, as agreed with the executive staff of the plant. Enriched ores and dust produced by the successive Zn extraction steps show strong isotope fractionation (from −0.66 to +0.22 ‰) mainly related to evaporation processes within the blast furnaces. Dust from the main chimney displays a δ^{66}Zn value of −0.67 ‰. Application of the Rayleigh equation to evaluate the fractionation factor associated with the Zn vapor produced after a free evaporation gives a range of αore/vapor from 1.0004 to 1.0008. The dry deposits, collected on plates downwind of the refinery, display δ^{66}Zn variations of up to +0.7 ‰. However, it is to be noted that between 190 and 1250 m from the main chimney of the refinery, the dry deposits show a high level of large (>10 μm) Zn, S, Fe and O bearing aggregates characterized by positive δ^{66}Zn values (+0.02 to +0.19 ‰). These airborne particles probably derive from the re-suspension of slag heaps and local emissions from the

working-units. In contrast, from 1720 to 4560 m, the dry deposits are comprised of small (PM10) particles, including spherical Zn-bearing aggregates, showing negative δ^{66}Zn values (−0.52 to −0.02 ‰). Our results suggest that the source of the distal dry fallouts is the main chimney plume, whose light Zn isotopic signature they preserve. Based on Zn isotopic analysis in combination with morphological and chemical characteristics of airborne particles, the present study suggests the traceability of smelter dusts by Zn isotopes.

摘要：

本研究使用鋅同位素作為大氣顆粒來源之示蹤劑，並且將重點放在人為過程可能產生的同位素分化影響。為進行此實驗，選取了法國內最大的鉛-鋅精煉廠之一，分析其原礦、氣體顆粒之鋅同位素組成。本研究也比較了乾沉降平台(環境樣本)與工廠內所收集之鋅顆粒(過程樣品)之化學特性與表面構造，乾沉降平台設置於距工廠半徑 5 公里處，廠內灰塵在主要排氣系統中收集。為確保鋅同位素之提供保持不變，徵求執行長同意後，於採樣期間內工廠只進行特定之礦組進行精煉。分析原礦與經由一系列步驟萃取鋅所產生之灰塵後，結果顯示鋅同位素經過劇烈分化，其主要相關分化過程為高爐內之蒸發過程。從主要煙囪所收集之灰塵其鋅同位素組δ^{66}Zn 為-0.67 ‰內。由 Rayleigh 分化方程式計算鋅在汽化時之同位素分化係數約為 1.0004 ~ 1.0008。在工廠下風處所收集到之乾沉降顆粒顯示鋅同位素組成變化最高只到+0.7 ‰下。然而要注意的是，在距離工廠 190 至 1250 公尺之間，乾沉降顯示多量之含有 Zn、S、Fe 與 O 之膠結大顆粒(>10 um)，其δ^{66}Zn 為+0.02 ~ +0.19 ‰。這些空氣傳輸顆粒可能來自爐碴堆再懸浮以及區域性之工廠排放。相較之下，距離工廠 1720 至 4560 公尺之間，其乾沉降主要由小顆粒組成(PM_{10})，包含帶有球型特徵之鋅聚集物，具有δ^{66}Zn = -0.52 ~-0.02 ‰。本文建議較遠之沉降顆粒來源為來自主煙囪排放，並且保留了較輕(負)之同位素組成。基於大氣顆粒之鋅同位素組成並結合了表面構造學與化學特性，本文建議了鋅同位素在冶煉灰塵中具有示蹤能力。

篇名：Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining

作者：Shiel, A. E., Weis, D., & Orians, K. J.

出處：Sci Total Environ, 408(11), 2357-2368 (2010)

Abstract：

To evaluate metallurgical processing as a source of Zn and Cd isotopic fractionation and to potentially trace their distribution in the environment, high-precision MC-ICP-MS Zn, Cd and Pb isotope ratio measurements were made for samples from the integrated Zn-Pb smelting and refining complex in Trail, B.C., Canada. Significant fractionation of Zn and Cd isotopes during processing of ZnS and PbS ore concentrates is demonstrated by the total variation in δ^{66}Zn and δ^{114}Cd values of +0.42 ‰ and +1.04 ‰, respectively, among all smelter samples. No significant difference is observed between the isotopic compositions of the Zn ore concentrates (δ^{66}Zn = +0.09 to +0.17 ‰; δ^{114}Cd = -0.13 to +0.18 ‰) and the roasting product, calcine (δ^{66}Zn = +0.17 ‰; δ^{114}Cd = +0.05 ‰), due to approximately 100% recovery from roasting. The overall Zn recovery from metallurgical processing is approximately 98%, thus the refined Zn metal (δ^{66}Zn = +0.22 ‰) is not significantly fractionated relative to the starting materials despite significantly fractionated fume (δ^{66}Zn = +0.43 ‰) and effluent (δ^{66}Zn = +0.41 to +0.51 ‰). Calculated Cd recovery from metallurgical processing is 72-92%, with the majority of the unrecovered Cd lost during Pb operations (δ^{114}Cd = -0.38 ‰). The refined Cd metal is heavy (δ^{114}Cd = +0.39 to +0.52 ‰) relative to the starting materials. In addition, significant fractionation of Cd isotopes is evidenced by the relatively light and heavy isotopic compositions of the fume (δ^{114}Cd = -0.52 ‰) and effluent (δ^{114}Cd = +0.31 to +0.46 ‰). In contrast to Zn and Cd, Pb isotopes are homogenized by mixing during processing. The total variation observed in the Pb isotopic compositions of smelter samples is attributed to mixing of ore sources with different radiogenic signatures.

摘要：

為了估計冶煉過程所產生的鋅、鎘同位素分化之來源，並且為了追蹤它們在環境中的分布，本文使用多接收器感應耦合電漿質譜儀分析鋅、鎘與鉛之同位素組成，所分析之樣本來自加拿大鉛-鋅冶鍊與精煉複合廠 Trail 公司。結果發現在工業處理閃鋅礦與方鉛礦的過程中，鋅與鎘發生了顯著的同位素分化作用，其變化為範圍為，鋅δ^{66}Zn =+ 0.42 ‰, δ^{114}Cd = +1.04 ‰。

研究發現，原礦(δ^{66}Zn = +0.09 ~ +0.17 ‰, δ^{114}Cd = -0.13 ~ +0.18 ‰)與燒結(鍛燒)(δ^{66}Zn = +0.17, δ^{114}Cd = +0.05 ‰)產物之同位素組成差異並不大，是因為燒結過程之回收率接近 100%。鋅元素在整體冶煉過程之回收率為 98%，因此精煉出之鋅塊並未受到顯著同位素分化之影響(δ^{66}Zn = +0.22 ‰)。然而，冶煉過程之煙塵(δ^{66}Zn = +0.43 ‰)與汙水(δ^{66}Zn = +0.41 ~ +0.51 ‰)則產生顯著同位素分化。鎘在冶鍊過程中之回收率為 72 - 92%，大部分未回收之鎘是在煉鉛時所損失。精煉之鎘金屬(δ^{114}Cd = +0.39 ~ +0.52 ‰)相較於原礦具有較重之同位素組成。此外，冶煉所產生之煙塵(δ^{114}Cd = -0.52 ‰)與汙水(δ^{114}Cd = +0.31 ~ +0.46 ‰)則產生明顯鎘同位素分化。與鋅、鎘相比，鉛同位素則因為混合之關係而比較均勻，其原因是由於混合了原礦與不同的放射性的訊號。

篇名：Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn–Pb metallurgical industries: A mini review

作者：Yin, N.-H., Sivry, Y., Benedetti, M. F., Lens, P. N. L., & van Hullebusch, E. D.

出處：Applied Geochemistry, 64, 128-135 (2016)

Abstract：

Zn and Pb smelters are the major contributors to Zn and Pb emissions among all anthropogenic sources, thus, it is essential to understand Zn isotopic variations within the context of metallurgical industries, as well as its fractionation in different environments impacted by smelting activities. This mini review outlines the current state of knowledge on Zn isotopic fractionation during the high-temperature roasting process in Zn and Pb refineries; δ^{66}Zn values variations in air emissions, slags and effluents from the smelters in comparison to the geogenic Zn isotopic signature of ores formation and weathering. In order to assess the environmental impact of these smelters, the available and measured δ^{66}Zn values are compiled for smelter impacted natural water bodies (groundwater, stream and river water), sediments (lake and reservoir) and soils (peat bog soil, inland soil). Finally, the discussion is extended to the fractionation induced during numerous physicochemical reactions and transformations, i.e. adsorption, precipitation as well as both inorganic and organic surface complexation.

摘要：

鋅與鉛冶煉廠是人為排放鋅、鉛來源之中最主要的貢獻者，因此了解鋅同位素組成在冶鍊過程中的變化與鋅同位素在冶鍊過程中的分化是很重要的。本回顧性文章概括整理出目前對鋅同位素在鋅鉛精煉廠燒結過程中產生的分化作用之了解；在冶煉廠產生的廢氣、爐碴、汙水中的鋅同位素組成與地質作用中礦物形成、風化所產生的鋅同位素訊號互相比較。為了檢測這些冶煉廠對環境的衝擊，本文也整理了受到冶煉廠影響的水體(地下水、溪流、河水)、沉積物(湖泊、水庫)以及土壤(泥炭沼澤土、內陸土壤)之鋅同位素組成。最後本文也延伸討論了數種物理反

應與轉換所誘發的同位素分化，如吸附、沉澱以及有機/無機表面錯合反應。

鋅、鉛冶煉廠在不同過程中所產生之鋅同位素訊，使其能夠成為受到冶煉活動鋅汙染下，在不同環境地區(空氣、水、土壤、植物)中之來源示蹤劑。舉例來說，鋅同位素組成在地下水中很重($\delta^{66}Zn$ = +1.18 ~ +1.4 ‰)，可能受到從爐碴堆流下來之滲流水(+0.13 ~ +1.49 ‰)、冶煉廠附近受到汙染的土壤(+0.31 ~ +1.21 ‰)藉由孔隙水進入地下水或者由直接排出工廠之廢水(+0.41 ~ +0.51 ‰)所影響。而表水(+0.02 ~ +0.58 ‰)則可能受到河畔土壤(+0.40 ~ +0.96 ‰)與河川沉積物(+0.91 ‰)之影響。此外，河川沉積物(+0.91 ‰)、水庫沉積物(+0.75 ~ +0.94 ‰)、湖泊沉積物(+0.07 ~ +0.39 ‰)可能受到冶煉活動所產生之煙塵(-0.66 ~ +0.21 ‰)與再沉降之顆粒物質(-0.02 ~ +0.07 ‰)(區域性訊號)影響。

。

篇名：Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination

作者：Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., & Huon, S.

出處：Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(14), 4060-4076 (2009)

Abstract：

We report Zn isotopic ratios (δ^{66}Zn) of river suspended particulate matter (SPM) and floodplain deposits (FD) from the Seine basin, France, with a precision ⩽0.05 ‰. A decrease in δ^{66}Zn from +0.30 ‰ to +0.08 ‰ is observed in SPM from the upstream to downstream parts of the fluvial system, associated with an increase in Zn concentration from 100 ppm to 400 ppm. The Zn/Al of SPM at the river mouth is up to five times greater than the Zn/Al of the natural background, and by normalizing to the later value we define a Zn enrichment factor. Suspended sediments from a temporal series of samples collected in Paris display a similar variation in δ^{66}Zn of between +0.08 ‰ and +0.26 ‰, while showing an inverse relationship between the Zn enrichment factor and δ^{66}Zn. The amount of Zn transported as suspended load varies from 10 % to 90 %, as a function of increasing discharge. The δ^{66}Zn of SPM and the dissolved load are correlated, suggesting that adsorption processes are probably not the dominant process by which the Zn enrichment of SPM takes place. Instead, we interpret our data as reflecting the mixture of two main populations of suspended particles with distinct δ^{66}Zn. The first is characteristic of natural silicate particles transported by erosion processes to the river, while the second likely represents anthropogenic particles derived from wastewater treatment plants or combined sewer overflows. Based on isotopic ratios, we calculate that 70 % of Zn in SPM of the Seine River in Paris is of anthropogenic origin.

摘要：

本文報告了在法國塞茵河流域內之懸浮顆粒與氾濫平原沉積物之鋅同位素組成變化，精確度≤0.05 ‰。從上游至下游，由懸浮顆粒所觀測之鋅同位素變化從+0.30 ‰至+0.08 ‰，伴隨著鋅濃度之變化從 100ppm 至 400ppm。懸浮顆粒在河口處之 Zn/Al 比值是環境背景值的五倍高，也就是 Zn 的富含率是環境背景的五倍(以環境背景值當基準)。在巴黎市內所收集之懸浮顆粒鋅同位素組成時間序列變化在+0.08 ~ +0.26 ‰之間，同時顯示鋅同位素組成與鋅富含率呈反比。當河流流量增加時，鋅在懸浮載中之比例從 10 %增加至 90 %。懸浮顆粒與溶解性鋅同位素組成有正相關性，這顯示鋅富含於懸浮顆粒之過程中，吸附過程不是主要控制過程。本文對此的解釋是，觀測結果反映了兩種明顯不同鋅同位素組成之混合結果。一種是來自侵蝕作用所產生之自然界矽酸鹽顆粒，另一種則來自廢水處理廠與汙水排水管之人為排放顆粒(鋅同位素組成可能代表人為來源訊號)。基於同位素比值，本文計算出在塞茵河巴黎之懸浮顆粒中之鋅有 70 %是由人為排放而來。

篇名：Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil

作者：Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., & Wilcke, W.

出處：Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(23), 6801-6813 (2010)

Abstract：

Copper and Zn metals are produced in large quantities for different applications. During Cu production, large amounts of Cu and Zn can be released to the environment. Therefore, the surroundings of Cu smelters are frequently metal-polluted. We determined Cu and Zn concentrations and Cu and Zn stable isotope ratios (δ^{65}Cu, δ^{66}Zn) in three soils at distances of 1.1, 3.8, and 5.3 km from a Slovak Cu smelter and in smelter wastes (slag, sludge, ash) to trace sources and transport of Cu and Zn in soils. Stable isotope ratios were measured by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) in total digests. Soils were heavily contaminated with concentrations up to 8087 μg g^{-1} Cu and 2084 μg g^{-1} Zn in the organic horizons. The δ^{65}Cu values varied little (−0.12 ‰ to +0.36 ‰) in soils and most wastes and therefore no source identification was possible. In soils, Cu became isotopically lighter with increasing depth down to 0.4 m, likely because of equilibrium reactions between dissolved and adsorbed Cu species during transport of smelter-derived Cu through the soil. The $\delta^{66}Zn_{IRMM}$ values were isotopically lighter in ash (−0.41 ‰) and organic horizons (−0.85 ‰ to −0.47 ‰) than in bedrock (−0.28 ‰) and slag (+0.18 ‰) likely mainly because of kinetic fractionation during evaporation and thus allowed for separation of smelter-Zn from native Zn in soil. In particular in the organic horizons large variations in δ^{66}Zn values occur, probably caused by biogeochemical fractionation in the soil–plant system. In the mineral horizons, Zn isotopes showed only minor shifts to heavier δ^{66}Zn values with depth mainly because of the mixing of smelter-derived Zn and native Zn in the soils. In contrast to Cu, Zn isotope fractionation between dissolved and adsorbed species was probably only a minor driver in producing the observed

variations in δ^{66}Zn values. Our results demonstrate that metal stable isotope ratios may serve as tracer of sources, vertical dislocation, and biogeochemical behavior in contaminated soil.

摘要：

人們為了許多不同應用目的而大量生產銅和鋅金屬。在銅的生產過程中，會排放大量的鋅和銅進入環境之中。因此冶煉廠週遭環境時常受金屬汙染。本文在距離 Slovak 銅冶煉廠 1.1、3.8 與 5.3 公里處收集了 3 個地方之土壤樣品，也收集了冶煉廠內之廢棄物(爐碴、汙泥、飛灰)並測量了銅和鋅的濃度以及銅和鋅之穩定同位素組成，以追蹤銅和鋅在土壤中的來源與傳輸。由多接收器感應耦合電漿質譜儀測量全消化樣品之穩定同位素。結果土壤嚴重受到金屬汙染，在土壤有機層中銅濃度高達 8087 ug/g，鋅濃度高達 2084 ug/g，銅同位素在土壤與大部分廢棄物中之變化範圍小(δ^{65}Cu = -0.12 ~ +0.36 ‰)，因此不容易區分汙染來源。在土壤裡，銅同位素組成自表面至 0.4 公尺深越來越輕，這可能是由於溶解態的銅與吸附在土壤上來自於冶煉廠的銅達到反應平衡之結果。鋅同位素組成在飛灰(-0.41 ‰)與土壤有機層(-0.85 ~ -0.47 ‰)較基岩(-0.28 ‰)與爐碴(+0.18 ‰)輕，有可能是因為在揮發過程所產生之動力分化作用造成可辨別之結果。本研究結果證明穩定同位素在受汙染之土壤上可做為來源、生物行為之示蹤劑。

篇名：Evaluating the suitability of different environmental samples for tracing atmospheric pollution in industrial areas

作者：Francová, A., Chrastný, V., Šillerová, H., Vítková, M., Kocourková, J., & Komárek, M.

出處：Environmental Pollution, 220, Part A, 286-297 (2017)

Abstract：

Samples of lichens, snow and particulate matter (PM_{10}, 24 h) are used for the source identification of air pollution in the heavily industrialized region of Ostrava, Upper Silesia, Czech Republic. An integrated approach that uses different environmental samples for metal concentration and Pb isotope analyses was applied. The broad range of isotope ratios in the samples indicates a combination of different pollution sources, the strongest among them being the metallurgical industry, bituminous coal combustion and traffic. Snow samples are proven as the most relevant indicator for tracing metal(loid)s and recent local contamination in the atmosphere. Lichens can be successfully used as tracers of the long-term activity of local and remote sources of contamination. The combination of PM_{10} with snow can provide very useful information for evaluation of current pollution sources.

摘要：

在捷克 Ostrava 高工業化地區中，地衣、雪、PM_{10} 之樣品已收集用來分辨空氣污染的來源。這篇研究應用的是集成的方法：研究中使用了不同的環境樣品，分析了它們的金屬濃度以及鉛同位素。分析結果樣品之同位素比值變化範圍大，顯示了不同汙染源的混合結果，其中最重要的來源為：冶煉工業、煙煤燃燒、交通排放廢氣。雪樣品是用來追蹤大氣中金屬汙染與近期區域汙染最有力的指標。地衣可以成功地應用在分辨區域性的長期活動與遠端汙染。PM_{10} 與雪樣在估計汙染源時可以提供非常有用之資訊。

篇名：Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia)

作者：Dolgopolova, A., Weiss, D. J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T. F. D., Coles, B., & Stanley, C. J.

出處：Applied Geochemistry, 21(4), 563-579 (2006)

Abstract：

Element concentrations, element ratios and Pb and Zn isotope data are reported for different geologic samples (barren and ore-bearing granites and host rocks), technogenic products (ore concentrates and tailings) and biologic samples (lichens and birch leaves) from the Orlovka–Spokoinoe mining district, Eastern Transbaikalia, Russia, with the aim to trace the sources of Pb and Zn at a local level within the mining site. Lichens and birch leaves were used as receptors of contamination within the mining site. Pb/Zr and Zn/Zr values indicated Pb and Zn enrichment relative to host rocks. Zn isotope data of 15 geologic and 11 lichen samples showed different Zn isotopic signatures with the total range for the geologic suite of −0.4 ‰ to +1.2 ‰ and for lichens of +0.4 ‰ to +1.4 ‰ in δ^{66}Zn relative to Lyon JMC Zn standard. The source of isotopically heavy Zn within the Orlovka–Spokoinoe mining site could be potentially associated with long-range atmospheric aerosols that also contributed Pb to the studied mining site. Our results demonstrated that Zn isotopes might be used as new tools for Zn source assessment.

摘要：

本文報導了俄羅斯 Eastern Transbaikalia 東部 Orlovka-Spokoinoe 礦區，不同地質樣本(荒蕪土、帶有礦石之花崗岩、母岩)與技術性產物(精礦砂、尾礦)以及生物性樣本(地衣、樺木樹葉)之元素濃度、元素比值與鉛、鋅同位素資料，目的在於追蹤採礦區內鉛、鋅之區域性來源。地衣與樺木樹葉是用來當作礦區內汙染的接收器。Pb/Zr 與 Zn/Zr 值用來表示鉛、鋅相對於母岩的富含率。測量 15 個地質樣本與 11 個地衣樣本所得到的鋅同位素組成顯示了不同的鋅來源，地質樣本的鋅同位素

變化範圍在 $\delta^{66}Zn$ = -0.4 ‰ ~ +1.2 ‰之間，而地衣樣本變化範圍在+0.4 ‰ ~ +1.4 ‰之間(相對於 Lyon JMC 鋅標準品)。在 Orlovka-Spokoinoe 礦區內所觀測到鋅同位素組成較重的結果，推測是與長距離大氣中氣溶膠傳輸有關的過程而來，此過程也貢獻了鉛。本研究結果示範了鋅同位素也許可以成為鋅來源檢測之新工具。

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」評選審查會議紀錄

委員意見	回覆意見(中央研究院地球科學研究所)
熊同銘委員意見	
1.服務建議書未述及採樣點及採樣時機的選取，建議補強。	本年度計畫之重點以發展金屬同位素質譜分析技術為主，因此將於未來的計畫中補強。
2.鑑識用的統計方式建議予以著墨。	將依委員建議進行數據討論。
孫毓璋委員意見	
1.本計畫今年係以爐碴為分析標的物,請說明如無法完全溶解爐碴樣品時，對分析的結果影響為何?	若消化後仍有固體殘留，必須確定殘留之物質是否會對目標同位素比值造成影響。若含有影響同位素比值之物質，如鐵氧化物，則必須針對這些物質進行溶解。
2.請說明欲利用 MC-ICP-MS 精密測定 Isotope ratio 到 ‰ 時，可能遭遇到之困難為何?	背景值問題處理、儀器狀況的調整、儀器所產生的同位素分化修正、以及鐵、鋅、鎘同位素在量測時利用雙示蹤劑法修正後之誤差計算。
3.一般爐碴遭棄置後，可能因自然界降雨或水流沖刷，造成部分元素 leach 出來，請說明上述自然因素對分析結果的影響。	淋溶作用發生時，樣品中易被淋溶的部分可能會被先溶出，導致同位素比值失真之情形，建議取樣時應取較內部或較完整之樣品才具有代表性。

4. 請確認本計畫最終是要建立 multiple 或 single tracer 的鑑識技術。	本研究建議，使用單一同位素系統時經常不足以區分環境樣品的來源，搭配兩種或兩種以上之同位素工具，將增進其在環境示蹤的應用上之效果。目標為至少建立 2~3 個同位素系統進行同位素環境示蹤。
5.請針對取樣方法中取樣量、均質技術、研磨技術等對分析結果的影響。	本研究將與環檢所有經驗的同仁共同討論，以確定樣品量、均質技術及研磨技術。
潘復華委員意見	
1.依計畫工作內容、文獻評析中至少篩選 3 種金屬，請教工作團隊依目前評析資料，可否推估是哪 3 種金屬有可能性?哪一種較佳或較有可能性?	目前篩選出鍶、釹、鉛、銅、鐵、鋅、鎘等系統進行測試，鍶、釹、鉛較能反映出原料或添加物料不同所產生的同位素訊號，銅、鐵、鋅、鎘除原料原本之訊號外，可能因不同的製造過程產生同位素分化，在數據解釋上會較為複雜。
2.請教工作團隊金屬穩定同位素的質譜量測技術與儀器為何?宜再加以說明與介紹	於期中報告中加以說明與介紹。
3.不同之同位素效應造成同位素比值的變化，其原理與量測請未來於計畫報告中多加闡述，讓此技術更易推廣與了解。	於期中報告中加以說明與介紹。待確定具潛力的同位素系統後，將於期末報告中完整闡述。
4.未來計畫內可蒐集重金屬穩定同位素之應用，並於已彙整成表，以作為未來發展之參據。	待確定具潛力的同位素系統後，將彙整於期末報告中。

何國榮委員意見	
1.鋅之技術建立後才能探討回收率，建議盡早建立鋅之分析技術。	目前測試結果，已可純化分離、鍶、釹、鉛、銅、鐵、鋅、鎘，謝謝委員建議。
2.建議三種元素選擇之原因明確說明於其中或期末報告中。	待篩選結果更明朗後，將會將選定之元素及原因附於期末報告。
3.期末報告中文獻之收集應包含爐碴以外之環境樣品。	將依委員建議辦理。

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」 第一次工作進度報告意見回覆

環檢所意見	回覆意見(中央研究院地球科學研究所)
1.本計畫為 2 年期之初始計畫，請於期中報告時綜整說明整體計畫評估後之進行方向。	將依環檢所之建議辦理，將於期中報告時說明整體計畫評估後之進行方向。
2.有關年度計畫目標 10 篇文獻資料回顧部分，請將摘要重點放入期中報告說明，另翻譯成中文或將其他重要文獻重點敘述成中文，彙整放入期末報告附錄中。	將依環檢所之建議辦理，目前已將 10 篇文獻摘要重點放入期中書面報告。
3.重金屬穩定同位素技術之原理發展性及困難處為何?請於期中報告簡報中先行說明，以利委員了解。	將依環檢所之建議辦理。
4.今年發展重點可先就前處理及 MC-ICP-MS 操作技術標準化及確認標準之驗證方式是否為本計畫需求，並請於未來計畫中說明。	將依環檢所之建議辦理。

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」期中審查會議紀錄意見回覆

委員意見	回覆意見(中央研究院地球科學研究所)
何國榮委員意見	
1.建議說明測試回收率的原因，測試同位素比值和回收率有沒有直接的關聯，另亦建議說明計算回收率的基準為何?	依照委員之建議加入期末報告，可參考 4.3.2 節之內容。
2.建議說明選擇 Sr、Nd、Pb 的原因，只看這三種元素不能達到鑑識的效果，是否可能執行 Zn 元素的分析？	依照委員之建議加入期末報告中，目前結果顯示 Sr、Nd、Pb 同位素已可區分不同工廠。若未來需要，可進一步應用其他過渡金屬穩定同位素。
3.建議補充 Sr、Nd、Pb 之參考文獻。	依照委員之建議加入期末報告，可參考 3.1 節之內容。
熊同銘委員意見	
1.各樹脂純化技術的原理，建議於期末報告予以重點說明。	依照委員之建議加入期末報告，可參考 4.2 節之內容。
2.金屬穩定同位素分析前處理純化步驟的目的，建議於期末報告予以說明。	依照委員之建議加入期末報告，可參考 4.2 節之內容。
3.單一均質樣品重複分析的再現性建議於期末報告說明。	謝謝委員之建議，已進行樣品均勻度測試，請參考表 5-8。

張尊國委員意見	
1.電弧爐之原料來源是各種不同途徑之回收廢金屬當作原料，是否每一批次的爐碴都有相同之同位素指紋特徵，如果不是，如何確認各工廠的代表樣品以及代表性特徵。	同位素指紋特徵是會隨原料、副料之改變而有不同之特徵。因此必須要了解與監控工廠每一批次進料資料、換料之時間，才能掌握其爐碴之特徵變化狀態，才能有更全面的了解。
2.消化及萃取(純化)所面對樣本不同時所用藥品、步驟都需調整，都必須依靠理學背景與經驗累積，未來都需要列入考量。	謝謝委員之建議，未來會針對不同樣本進行評估。
3.如果只要追查汙染源，外來汙染受背景含量影響其特徵，選用較弱的消化方式，所呈現可能更能代表是外來汙染的特徵。	謝謝委員之建議。由於在工業過程中產生一些較難容之物質，有些物質會抓住一些我們想要分析的元素，如鐵、鋅等，使得同位素組成有些微之差異。因此為避免這些差異之產生，我們的目標是將樣本全部溶解，如此應較具代表性。
巫月春委員意見	
1.本計畫建立之金屬穩定同位素系統至少三種中選一種，目前選定之同位素為何?	目前選定鍶、釹、鉛同位素系統測量，而鍶已具分辨效果，未來仍需搭配兩種或以上之同位素系統更具說服力。
2.電弧爐煉鋼原料來源為廢鋼，且為批次式操作，若以其中金屬穩定同位素作為鑑識可能不容易，可考慮各廠操作時加入之 $CaCO_3$ 或碳粉之同位素特徵或飛灰類 waste。	謝謝委員建議，事實上本研究所提出的鍶、釹、鉛同位素示蹤即是應用相似的論點來鑑識。

3.回收率之計算方式宜加以說明。	依照委員之建議加入期末報告，可參考 4.3.2 節之內容。
4.廢棄物樣品取樣量為幾百或幾十毫克，其不均勻度即已存在，如何克服?	謝謝委員之建議，目前已完成樣品均勻度測試，可參見表 5-8。
潘復華委員意見	
1.不同重金屬穩定同位素測量時，可能有不同的國際認可的標準品來測試儀器之精密度與穩定度，本計畫建議於期末報告中，摘述其對應測試的標準品及其要求之精度為何?	依照委員之建議加入期末報告，可參考表 5-6。
2.MC-ICP/MS 調機與確認的步驟，於期中報告尚未敘及，請於期末報告補充說明。	依照委員之建議加入期末報告，可參考 4.3 節之內容。
3.本計畫敘及的前處理相關器材，如淨化管柱、酸液及實驗室的要求極高，其前處理相關需求可否在期末報告時再撰寫清楚或列表說明。	依照委員之建議加入期末報告，可參考 4.1 節與表附表 1 之內容。

行政院環境保護署環境檢驗所 106 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)」期末審查會議紀錄意見回覆

委員意見	回覆意見(中央研究院地球科學研究所)
何國榮委員意見	
1.淨化用回收率只能顯示目標物的流失程度,不能說明干擾物之排除程度。若用高解析 ICP-MS 作淨化前及後之分析，應較能說明淨化之效果。	謝謝委員之建議，說明已納入期末報告。
2.表 5-5 Cu 回收率淨化後反而超過100%的回收率，建議提出解釋。	推測應與前處理及化學純化過程中的高背景值有關。此外，亦可能由於微量元素濃度量測上因基質效應或質譜干擾所造成的誤差，未來將利用更精準的儀器分析其濃度。也將納入未來方法應用時之改進目標。
張尊國委員意見	
1.本計畫最大貢獻是建立方法程序，針對樣品如何前處理與純化方法，可提供同行(好)參考，減少摸索時間，若能寫成技術手冊更好。	謝謝委員之建議，已完成技術手冊（見附錄）。
2.在作為環境鑑識技術必須建立資料庫，應先規劃可能應用的環境議題。如本研究對象為爐碴溯源。	謝謝委員之建議，將納入後續計畫的目標。
3.由於技術與成本極高，是否可搭配其他低成本方法的搭配，相互輔佐。	謝謝委員之建議，此建議與本研究之想法及規劃完全一致。

熊同銘委員意見	
1.建議就相關演算方式中，強化環境鑑識，本次研究結果可能使用之演算方式的說明。	由於目前處於方法建立階段，資料尚不足以進行演算示範。目前可進行樣品按不同比例混合，驗證本研究提及之演算方式是否符合，可於未來計畫中測試其應用性。
2.Q-ICP-MS 、 HR-ICP-MS 及 MC-ICP-MS 的使用時機可加強敘述；另純化回收率的計算方式，並請強化文字敘述。	依委員之建議加入儀器使用時機表，可參考表 4-1。回收率之計算實例也已加入報告，可參考 4.3.2 節
3. 第 5~6 頁，圖 1-1，灰色字只有一種穩定同位素，不能進行同位素示蹤分析；圖 1-1，Pb 為灰色字，請確認文字及/或圖之表達方式。	謝謝委員之建議，圖 1-1 應為圖 2-1，圖 2-1 之描述有錯誤，已予以修正。
潘復華委員意見	
1.建議在第四章中加入本計畫使用三種不同類型 ICP-MS 的原因，並予以簡述其原理與應用。	依委員之建議加入第四章，詳細表格可參考附表 2。
2.本年度計畫建議之處，或可評估是否優先納入未來計畫執行發展與精進之處，列入未來計畫的工作目標與內容之中。	謝謝委員之建議，將進一步評估列入未來計畫的工作目標與內容。

3. P32 頁中敘及元素純化前與純化後分別使用不同類型的 ICP-MS 進行分析，其原由可否再敘述清楚。	本研究因應各階段之需求選擇合適之儀器來進行樣品之濃度測量。由於 Q-ICP-MS 之偵測極限較 ICP-AES 佳(附表 2)，可量測得到較準確之微量元素濃度，同時 Q-ICP-MS 也在樣品基質效應上的表現較 HR-ICP-MS 佳。因此，以 Q-ICP-MS 測量純化前樣品之元素濃度。HR-ICP-MS 有絕佳的感度(附表 2)，偵測極限可達 ppq 或更低；然而，以 HR-ICP-MS 分析基質濃度過高的樣品易對儀器造成記憶效應，背景值的提高，影響測量結果的精準度，因此本研究以 HR-ICP-MS 分析純化後之樣品。
4.同位素分化效應產生處會有前處理之分化效應及儀器分析時的分化效應等因素影響檢測結果，這修正控制與評估過程建議可於結論時予以摘述，可更彰顯執行單位的技術層次與計畫的成果。	謝謝委員之建議，已於技術手冊（見附錄）中強調。
巫月春委員意見	
1.本計畫將有第二年的後續計畫，建議提供第二年計畫執行之建議。	依照委員之建議辦理。
2.請於期末報告撰寫爐碴樣品進行同位素量測之前處理、上機之操作完整程序(在環境鑑識程序應用同位素分析外，其他設備適時結合之可行性)，亦請所內提供樣品資訊，讓整	謝謝委員之建議，已完成初步的技術手冊（參考附錄）。

個程序完整。	
3.若沒有資料庫，此技術是否可以利用來鑑識工廠到受體之相關性。	若搭配系統性的採樣，此技術應可發揮成效。在國外已有許多相關之應用。