

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(2/2)

EPA-107-E3S3-02-01

期末報告

計畫執行期間：107 年 4 月至 107 年 12 月

計畫經費：貳佰柒拾伍萬元

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 107 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(2/2)」

期末報告基本資料表

委辦單位	行政院環境保護署環境檢驗所			
執行單位	中央研究院地球科學研究所			
參與計畫 人員姓名	黃國芳、李德春、吳栢兆、艾夏兒			
年度	107	計畫編號	EPA-107-E3S3-02-01	
研究性質	☐ 基礎研究 ☐ 應用研究 ☒ 技術發展			
研究領域	環境科學			
計畫屬性	☒ 科技類		☐ 非科技類	
全程期間	107 年 4 月 3 日至 107 年 12 月 31 日			
本期期間	107 年 4 月 3 日至 107 年 12 月 31 日			
本期經費	2,750 千元			
	資本支出		經常支出	
	土地建築____千元		人事費 912 千元	
	儀器設備____千元		業務費 1,513 千元	
	其 他____千元		旅運費 75 千元	
			管理費 250 千元	
摘要關鍵詞〈中英文各三則〉				
<u>鋁-鈹-鉛同位素比值、環境鑑識、廢棄物</u>				
<u>Sr-Nd-Pb isotope ratios、environmental forensics、wastes</u>				
參與計畫人力資料：				
參與計畫 人員姓名	工作要項 或撰稿章節	現職與簡要學經歷	參與時間 (人月)	連絡電話及 e-mail 帳號
黃國芳	計畫進度控管、技術資料蒐集與評析、技術指導、報告撰寫	中央研究院地球科學研究所助研究員/ 國立成功大學地球科學系博士	9	02-2783-9910 ext. 1616 kfhuang@earth.sinica.edu.tw

李德春	計畫進度控管、技術資料蒐集與評析、技術指導	中央研究院地球科學研究所副研究員/ 美國密西根大學地質系博士	9	02-2783-9910 ext. 1617 dclee@earth.sinica.edu.tw
吳栢兆	分析方法建立、執行樣品前處理及同位素比值測量、報告撰寫	國立中央大學地球系統科學博士生	9	
艾夏兒	分析方法建立、執行樣品前處理及同位素比值測量	國立中央大學地球系統科學博士生	9	

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(2/2)

二、英文計畫名稱：

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

三、計畫編號：

EPA-107-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：

107/04/03

七、執行結束時間：

107/12/31

八、報告完成日期：

107/12/22

九、報告總頁數：

145

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(2)

十二、報告電子檔格式：

PDF

十三、中文摘要關鍵詞：

鋇-釷-鉛同位素比值、環境鑑識、廢棄物

十四、英文摘要關鍵詞：

Sr-Nd-Pb isotope ratios、environmental forensics、wastes

十五、中文摘要:

本計畫為兩年期計畫，計畫第一年已成功發展鋇-釷-鉛同位素比值分析之方法，並應用於三間煉鋼廠(LC、LD、CS)之爐渣來源追蹤。本年度計畫進一步深入討鋇-釷-鉛同位素比值在爐渣來源區分之可靠性，以及掌握鋇-釷-鉛同位素訊號之來源為何。為達成此目標，已對爐渣進行時間序列(107 年 6 月及 10 月)採樣與同位素分析，如此可以掌握三間工廠之鋇-釷-鉛同位素比值隨時間的變化。此外，也對煉鋼過程中所添加的副料(如：石灰、矽鐵、錳鐵、矽錳鐵、氧化鎂以及螢石)進行採樣與分析，以找出爐渣中鋇、釷、鉛之可能來源。

爐渣之分析結果顯示爐渣在不同時期之同位素比值有顯著差異，還原渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708269 ~ 0.709838, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -14.2 ~ -16.0, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4284 ~ 2.4375, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1540 ~ 1.1736。氧化渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708192 ~ 0.709292, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -15.7 ~ -16.7,

$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4257 ~ 2.4385, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1491 ~ 1.1727。以鋇-釷-鉛同位素比值可區分三間煉鋼廠之還原渣或氧化渣，達到辨別不同工廠之目的。然而對於時間序列樣品（102 年、107 年 6 月及 10 月），各廠之同位素比值隨時間有顯著差異，推測應與各電弧爐廠進料產地會隨時間改變有關，造成同位素比值改變。副料之同位素分析結果證實了爐渣中之鋇、釷同位素比值主要受控於石灰與矽鐵，鉛同位素比值則反映爐渣中的鉛主要受控於矽鐵/錳鐵，這些外觀看似相同之副料，因產地不同而具有不同的鋇-釷-鉛同位素比值(受控於生成時之初始元素比及形成時間)，成為區別不同廠所產生爐渣之關鍵。

綜合本研究分析結果，利用鋇-釷-鉛同位素系統來追蹤爐渣之來源是可行的，也突顯出使用多重同位素系統之重要性。然而，未來仍須建立各工廠之同位素特徵，並且掌握各工廠副料來源之變化，方能真正達到追本溯源之目的。

十六、英文摘要：

In the first year of this project, we have successfully developed an analytical protocol for tracing slag materials from three steel plants (i.e., LC, LD and CS) using the Sr-Nd-Pb isotope ratios. This year, we further evaluate the reliability of the combined Sr-Nd-Pb isotope approach in slags as a reliable tracer for discriminating sources of slags, and to better constrain where the Sr-Nd-Pb isotopic signals in slags come from. To do so, we collected slag samples twice from the three plants (June and October, 2018), which were used to investigate if there is any temporal variations of Sr-Nd-Pb isotope signatures from the studied plants. Several fluxes (including lime, ferro-silicon, ferromanganese, ferromanganese-silicon, magnesia oxide and fluorite) were also sampled for identifying possible sources of Sr-Nd-Pb in slag samples. The results show that reductive or oxidative slags from the three plants can be discriminated by Sr-Nd-Pb isotope ratios. However, Isotope ratios of slags are significantly different between the samples collected in 2013 and 2018, probably due to changes in sources of fluxes through time. The measured isotope data of the fluxes indicate that Sr and Nd isotope ratios are mainly controlled by lime and ferro-silicon, and Pb isotope ratios are

most likely related to ferro-silicon or ferromanganese. Our results demonstrate that sources of slags can be discriminated by the combined Sr-Nd-Pb isotope ratios, and has great potential as a probe for tracing sources of slags if the databases for plants and associated fluxes can be established.

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	3
1.3. 計畫工作內容	3
第 2 章 計畫背景	5
2.1. 金屬穩定同位素在環境地球化學之應用	5
2.2. 鋇-釷-鉛同位素系統	7
2.3. 其他金屬穩定同位素系統	17
第 3 章 計畫工作流程與樣品採集	21
3.1. 計畫工作流程	21
3.2. 電弧爐煉鋼業之樣品	22
第 4 章 金屬同位素分析方法	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	32
第 5 章 結果與討論	37
5.1. 標準品之測量結果	37
5.2. 電弧爐煉鋼廠樣品分析結果	40
5.3. 爐渣樣品分析方法精進之測試	62
5.4. 爐渣樣品之混樣測試	67
第 6 章 結論與建議	71
6.1. 結論	71
6.2. 建議	72

參考文獻	74
附錄	80
中文摘要	113
行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之 可行性研究(2/2)」評選審查會議紀錄	134
行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之 可行性研究(2/2)」第一次工作進度報告意見回覆	137
行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之 可行性研究(2/2)」期中報告意見回覆	138
行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之 可行性研究(2/2)」期末報告意見回覆	141

表目錄

表 2-1 106 年度樣品之鋇、釷、鉛同位素比值測量結果.....	16
表 3-1 三間煉鋼廠之樣品列表.....	23
表 4-1 本研究不同儀器之使用方式表.....	32
表 4-2 鋇-釷-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 ..	34
表 5-1 本研究所使用的國際標準品及其同位素建議值.....	38
表 5-2 本研究所使用之國際標準品同位素發表值與其建議值.....	39
表 5-3 樣品同位素分析之執行進度表.....	41
表 5-4 煉鋼廠爐渣樣品之主要元素濃度 (w/w %).....	42
表 5-5 煉鋼廠爐渣樣品之微量元素濃度表 (mg/kg).....	43
表 5-6 電弧爐煉鋼廠爐渣樣本之鋇、釷同位素比值表.....	46
表 5-7 電弧爐煉鋼廠爐渣樣本之鉛同位素比值表.....	47
表 5-8 爐渣樣本之鋇、釷濃度與其同位素比值表.....	48
表 5-9 爐渣樣本之鉛濃度與其同位素比值表.....	49
表 5-10 煉鋼廠副料之主要元素濃度表-107 年 6 月 (w/w %).....	55
表 5-11 煉鋼廠副料之微量元素濃度表 (mg/kg).....	56
表 5-12 電弧爐煉鋼廠副料之鋇、釷同位素比值表.....	57
表 5-13 電弧爐煉鋼廠副料之鉛同位素比值表.....	58
表 5-14 爐渣樣本以不同消化方式所得之主要元素濃度比較表 (w/w %).....	63
表 5-15 爐渣樣本以不同消化方式所得微量元素濃度比較表 (mg/kg).....	64
表 5-16 爐渣以兩種消化方所測得之鋇、釷同位素比值表.....	65
表 5-17 爐渣以兩種消化方式所測得之鉛同位素比值表.....	66
表 5-18 樣品混合測試之主要、微量元素濃度以及同位素比值表.....	68

圖目錄

圖 2-1 來源追蹤方法之示意圖 (Wiederhold, 2015)	5
圖 2-2 鉻(VI)產生鉻(III)沉澱時之同位素分化圖 (Wiederhold, 2015).....	6
圖 2-3 自然界中不同地區沙塵之鋁、鈦同位素組成圖 (Aarons et al., 2013).....	10
圖 2-4 義大利洛克里鎮 A、B 地區出土之煉鐵爐渣與其鉛同位素組成	11
圖 2-5 使用鉛同位素追蹤鋅冶煉廠之鋅污染案例 (Jeon et al., 2017).....	12
圖 2-6 北京市區氣溶膠之鉛與鋁同位素組成圖 (Widory et al., 2010)	12
圖 2-7 法國 Kehl 市內氣溶膠之鋁、鈦同位素組成 (Guéguen et al., 2012).....	13
圖 2-8 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 對 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 圖.....	14
圖 2-9 爐渣之鋁-鈦-鉛同位素組成圖	15
圖 2-10 中國金鼎礦區附近土壤之鉛同位素調查 (Wen et al., 2015)	18
圖 2-11 中國金鼎礦區附近土壤之鎢同位素與濃度調查 (Wen et al., 2015)	18
圖 2-12 巴西聖保羅市大氣氣溶膠之鉛、銅、鋅同位素來源分析圖.....	20
圖 3-1 電弧爐煉鋼業之製造流程圖.....	22
圖 3-2 煉鋼廠採樣之樣品圖.....	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 鋁、鈦、鉛之化學純化步驟示意圖 (modified from Pin et al, 2014).....	31
圖 4-5 多接收器感應耦合電漿質譜儀操作流程圖.....	35
圖 5-1 三間煉鋼廠還原渣之鋁-鈦同位素在不同時間之變化圖.....	50
圖 5-2 三間煉鋼廠氧化渣之鋁-鈦同位素在不同時間之變化圖.....	50
圖 5-3 煉鋼廠還原渣之鋁-鈦-鉛同位素組成圖	51
圖 5-4 煉鋼廠氧化渣之鋁-鈦-鉛同位素組成圖	51

圖 5-5 LC 廠爐碴與副料之鋇、釷同位素比值圖.....	59
圖 5-6 LD 廠爐碴與副料之鋇、釷同位素比值圖	59
圖 5-7 CS 廠爐碴與副料之鋇、釷同位素比值圖.....	60
圖 5-8 LC 廠爐碴與副料之鉛同位素比值圖.....	60
圖 5-9 LD 廠爐碴與副料之鉛同位素比值圖	61
圖 5-10 CS 廠爐碴與副料之鉛同位素比值圖.....	61
圖 5-11 混樣測試之鋇、釷同位素比值圖.....	69
圖 5-12 混樣測試之鉛同位素比值圖.....	69

報告大綱

本報告第一章為前言，內容為研究緣起，為嘗試發展金屬同位素追蹤環境廢棄物之來源，本計畫為第二期之研究計畫，承第一期所發展之方法，探討金屬同位素於環境鑑識之可行性，同樣以爐碴為例進行深入探討。本章節也包含計畫目標與計畫工作內容。

第二章為本計畫之計畫背景，概要說明同位素分化作用之原理，以及在環境中之應用方式。其中金屬同位素系統又可分為穩定金屬同位素系統與放射性衰變所產生之金屬穩定同位素系統，兩大類別。本期著重於放射衰變之金屬同位素系統，並列舉數篇相關之應用文獻。

第三章包含本計畫之工作流程與樣品採集、描述，內容提供本計畫之整體工作流程以及 107 年度之採樣清單、樣品狀態與外觀，呈現清楚之樣品收集情形。

第四章為金屬同位素分析方法，內容說明本計畫所建立之樣品消化方式，樣品濃度測量方式，化學純化原理與步驟，標準品、設備與藥品，以及銦、釷、鉛同位素分析方法之介紹。

第五章為結果與討論，內容包含三間煉鋼廠爐碴在不同時間(102 年、107 年 6 月)之金屬濃度、銦-釷-鉛同位素測量結果。其中也選擇一間煉鋼廠，分析 107 年 10 月之樣品，探討同位素訊號隨時間之變化。此外，本章也討論副料對爐碴之同位素之影響、消化方法精進之測試結果以及樣品混合後同位素分析結果是否與理論相符之驗證。

第六章為本研究之結論與建議，總結研究調查結果並提出本期計畫執行過程之問題與建議。

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
(2/2)

計畫編號：EPA-107-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：107 年 04 月 03 日起 107 年 12 月 31 日止

計畫經費：2750 千元

中文摘要：

本計畫為兩年期計畫，計畫第一年已成功發展鋇-釷-鉛同位素比值分析之方法，並應用於三間煉鋼廠(LC、LD、CS)之爐渣來源追蹤。本年度計畫進一步深入討論鋇-釷-鉛同位素比值在爐渣來源區分之可靠性，以及掌握鋇-釷-鉛同位素訊號之來源為何。為達成此目標，已對爐渣進行時間序列(107 年 6 月及 10 月)採樣與同位素分析，如此可以掌握三間工廠之鋇-釷-鉛同位素比值隨時間的變化。此外，也對煉鋼過程中所添加的副料(如：石灰、矽鐵、錳鐵、矽錳鐵、氧化鎂以及螢石)進行採樣與分析，以找出爐渣中鋇、釷、鉛之可能來源。

爐渣之分析結果顯示爐渣在不同時期之同位素比值有顯著差異，還原渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708269 ~ 0.709838, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -14.2 ~ -16.0, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4284 ~ 2.4375, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1540 ~ 1.1736。氧化渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708192 ~ 0.709292, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -15.7 ~ -16.7, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4257 ~ 2.4385, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1491 ~ 1.1727。以鋇-釷-鉛同位素比值可區分三間煉鋼廠之還原渣或氧化渣，達到辨別不同工廠之目的。然而對於時間序列樣品(102 年、107 年 6 月及 10 月)，各廠之同位素比值

隨時間有顯著差異，推測應與各電弧爐廠進料產地會隨時間改變有關，造成同位素比值改變。副料之同位素分析結果證實了爐渣中之鋇、釷同位素比值主要受控於石灰與矽鐵，鉛同位素比值則反映爐渣中的鉛主要受控於矽鐵/錳鐵，這些外觀看似相同之副料，因產地不同而具有不同的鋇-釷-鉛同位素比值(受控於生成時之初始元素比及形成時間)，成為區別不同廠所產生爐渣之關鍵。

綜合本研究分析結果，利用鋇-釷-鉛同位素系統來追蹤爐渣之來源是可行的，也突顯出使用多重同位素系統之重要性。然而，未來仍須建立各工廠之同位素特徵，並且掌握各工廠副料來源之變化，方能真正達到追本溯源之目的。

英文摘要:

In the first year of this project, we have successfully developed an analytical protocol for tracing slag materials from three steel plants (i.e., LC, LD and CS) using the Sr-Nd-Pb isotope ratios. This year, we further evaluate the reliability of the combined Sr-Nd-Pb isotope approach in slags as a reliable tracer for discriminating sources of slags, and to better constrain where the Sr-Nd-Pb isotopic signals in slags come from. To do so, we collected slag samples twice from the three plants (June and October, 2018), which can be used to investigate if there is any temporal variations of Sr-Nd-Pb isotope signatures from the studied plants. Several fluxes (including lime, ferro-silicon, ferromanganese, ferromanganese-silicon, magnesium oxide and fluorite) were also sampled for identifying possible sources of Sr-Nd-Pb in slag samples. The results show that reductive or oxidative slags from the three plants can be discriminated by Sr-Nd-Pb isotope ratios. However, Isotope ratios of slags are significantly different between the samples collected in 2013 and 2018, probably due to changes in sources of fluxes through time. The measured isotope data of the fluxes indicate that Sr and Nd isotope ratios are mainly controlled by lime and ferro-silicon, and Pb isotope ratios are most likely related to ferro-silicon or ferromanganese. Our results demonstrate that sources of slags can be discriminated by the combined Sr-Nd-Pb isotope ratios, and has great potential as a probe for tracing sources of slags if the databases for plants and

associated fluxes can be established.

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、掩埋有害事業廢棄物會造成人類及生物暴露於高濃度之有害廢棄物中。爐渣即含有高濃度之重金屬，若處置不當，會是環境重金屬汙染來源之一，過量的重金屬會對人們產生疾病威脅。本計畫即以爐渣為例，分析其金屬同位素，並嘗試追蹤其來源，同時評估其在環境鑑識上之可行性。

本計畫為兩年期計畫，計畫第一年已成功發展鋇-釷-鉛同位素比值分析之方法，並應用於三間煉鋼廠(LC、LD、CS)之爐渣來源追蹤。本年度計畫進一步探討鋇-釷-鉛同位素比值在爐渣來源區分之可靠性，以及掌握鋇-釷-鉛同位素訊號之來源為何。為達成此目標，已對爐渣進行時間序列(107年6月及10月)採樣與同位素分析，如此可以掌握三間工廠之鋇-釷-鉛同位素比值隨時間的變化。此外，也對煉鋼過程中所添加的副料(如：石灰、矽鐵、錳鐵、矽錳鐵、氧化鎂以及螢石)進行採樣與分析，以找出爐渣中鋇、釷、鉛之可能來源。

研究方法

三間電弧爐煉鋼廠之爐渣樣品與副料樣品於2018年6月與10月進行採集，收集之樣品經破碎後均勻混合，取適量(約30克)樣品以球磨機研磨後過篩(150 μm)，裝入保存瓶中確認均勻混合後保存。

已均勻化之樣本秤重後，使用微波消化系統(MARS6)輔以高壓消化管(iPrep digestion vessels)消化，前後分別使用濃硝酸加濃氫氟酸、濃鹽酸等酸液(皆為超純酸等級)。消化後之元素濃度由四極桿-感應耦合電漿質譜儀(Q-ICP-MS)搭配內標準品法測量得到準確之元素濃度。接著將消化後之樣本進行純化，純化方式使用管柱搭配不同樹脂以及不同酸液，分離鋇、釷、鉛等元素。純化後之元素濃度以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

本研究分析了三間煉鋼廠在 2013 年以及 2018 年之爐渣樣本，其中還原渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708269 ~ 0.709838, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -14.2 ~ -16.0, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4284 ~ 2.4375, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1540 ~ 1.1736。氧化渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708192 ~ 0.709292, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -15.7 ~ -16.7, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4257 ~ 2.4385, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1491 ~ 1.1727。整體來說，還原渣與氧化渣之鋇、鉛同位素比值變化相似，而氧化渣具有較低之釷同位素比值。

三間電弧爐煉鋼廠之爐渣具有各自不同的鋇-釷同位素比值範圍，部分工廠可能有相近或範圍重疊的鋇-釷同位素訊號。此時，若加入鉛同位素之分析結果，三間煉鋼廠之還原渣或氧化渣在鋇-釷-鉛同位素比值上是可區別的，各自有不同的同位素特徵值範圍，可達到辨別不同工廠之目的。副料之鋇、釷、鉛同位素分析可見爐渣之鋇、釷、鉛同位素比值與副料關係非常密切，特別是石灰與矽鐵，應為控制爐渣之鋇-釷同位素改變之主要因素，鉛同位素比值應由矽鐵/錳鐵所控制。

結論

根據爐渣之分析結果，由鋇-釷同位素比值再搭配鉛同位素比值後，三間煉鋼廠之還原渣或氧化渣在鋇-釷-鉛同位素比值上是可區別的，各自有不同同位素特徵值範圍，可達到辨別不同工廠之目的。時間序列分析顯示，102 年與 107 年 6 月樣本之同位素比值差異較大，此結果顯示爐渣同位素比值因不同時期使用不同產地之副料所造成。而同一年之內之爐渣分析結果顯示同位素比值變化較小(以 LC-2018 年 6 月、10 月分析為例)，表示短時間內爐渣之同位素比值變化較小(小於 2013 年與 2018 年之間之變化)。

經由副料之同位素分析結果顯示了爐渣中之鋇、釷同位素比值主要受控於石灰與矽鐵，鉛同位素比值則反映出鉛主要由矽鐵/錳鐵所貢獻。這些副料外觀看似

相同，因其產地而具有不同的鋇-釷-鉛同位素比值(受控於生成時之初始元素比與形成時間)，可成為區別不同工廠爐渣之重要關鍵。

本研究於分析過程中瞭解到電弧爐煉鋼業之煉鋼過程有許多複雜因素會影響同位素比值特徵，嘗試從中找出不同工廠之同位素比值特徵及變化範圍，分析爐渣以及副料之同位素比值，進行完整的調查。根據本研究之結果，以鋇-釷-鉛同位素系統來追蹤爐渣之來源是可行的，分析結果也突顯出使用多重同位素系統之重要性。然而，未來仍須建立台灣地區各工廠之同位素指紋資料庫，並掌握換料時間與副料來源之變化，才能真正達到追本溯源之目的。

建議

1. 採樣之全面性

為增進同位素在環境鑑識上之示蹤能力，在人力、物力、經費充裕下，每次採樣時都必須做好規劃，盡可能考慮所有可能的來源並且進行採樣與分析，如此一來才能夠得到完整的調查。不論是哪一種污染案件，都必須盡可能考慮所有的端源並進行採樣分析。對不同端源之訊號有良好掌握之後，同位素示蹤分析才能夠完全發揮其效果。

2. 同位素指紋資料庫之建立

欲增進金屬同位素於環境樣品之應用，同位素指紋資料庫的建立是很重要的，資料數據之累積可協助污染來源的判斷。由於台灣環境樣本之同位素分析目前仍為起步階段，資料相當有限，若未來執行相關同位素分析時，可逐步累積檢測數據，建立指紋資料庫。

第1章 前言

1.1. 廢棄物與其對環境之影響

1.1.1. 廢棄物之來源追蹤

有害事業廢棄物污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屢見不鮮，然而常常不知罪魁禍首，使我們的生活環境受到威脅。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，若不當處置，會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。

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，不僅可幫助找出污染元凶，更有機會將其應用於其他廢棄物上。

1.1.2. 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，煉鋼爐渣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、鈮、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) 加入的造渣劑，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渣的脫硫產物等。

煉鋼過程中所產生的煉鋼爐渣會因為不同的原料、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。電弧爐煉鋼爐渣由於出渣時期不同，分成氧化渣和還原渣兩種。

本研究著重在應用有害事業廢棄物(爐渣)之重金屬同位素組成，評估金屬穩定同位素追蹤爐渣污染源之可行性。本研究為第二期計畫，前期計畫已完成鋁、鈉、鉛同位素之質譜分析技術。為確認金屬同位素在環境鑑識之可行性，將進行更多樣品分析測試，包含爐渣同位素比值在同一煉鋼廠之變化、助熔劑與副料之同位素比值測量、樣品混合測試以及方法改進等，盼未來此方法能夠發揮其應用價值。

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，深入探討爐渣、原/副料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. 持續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. 依蒐集之文獻及 106 年度的特徵金屬之穩定同位素比值分析技術成果，精進其分析技術。
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. 完成相關技術移轉。

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. 依所蒐集之文獻及 106 年度所建立的多接收器感應耦合電漿質譜儀 (MC-ICP-MS) 特徵金屬之穩定同位素比值分析技術成果，精進其分析技術，包含取樣之代表性及前處理技術等，依其成果撰寫技術手冊。
3. 依據上述所建立之技術，取得代表性樣品，以至少 10 件環境廢棄物真實樣品進行測試，並適當進行混樣處理，評估其鑑識之可行性及完成相關技術報告。
4. 辦理至少 1 場次之教育訓練，完成技術移轉。

第2章 計畫背景

2.1. 金屬穩定同位素在環境地球化學之應用

金屬穩定同位素在環境地球化學中最重要的應用有 (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度。如圖 2-1，假設在下游處採集到一河水樣本其同位素組成為 δ_{sample} ，已知上游來自 A、B 兩種不同端源並且已知其同位素組成分別為 δ_A 及 δ_B ，即可透過式(2-3)計算求出不同端源的貢獻。

$$\delta_{\text{sample}} = \delta_A \times f_A + \delta_B \times f_B \quad (2-1)$$

$$f_A + f_B = 1 \quad (2-2)$$

將(2-2)式代入(2-1)式整理得到： $f_B = \frac{\delta_{\text{sample}} - \delta_A}{\delta_B - \delta_A}$ (2-3)

來自人為的貢獻度與自然的貢獻度可藉此計算出。同樣的原理，不同固體廢棄物之混合也可透過此方式進行來源貢獻計算。

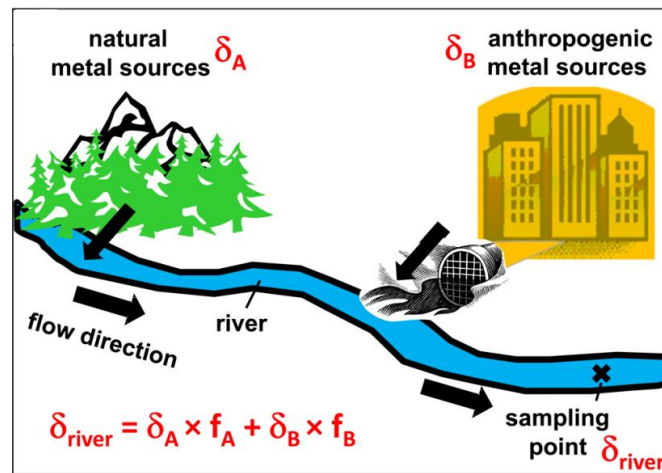


圖 2-1 來源追蹤方法之示意圖 (Wiederhold, 2015)

過程追蹤是利用金屬在反應、轉變過程中所產生的同位素訊號，追蹤一地區之狀態，通常使用 Rayleigh 同位素分化模式模擬同位素組成在反應過程中的變化。例如金屬鉻，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 2-2)。

若已知這個反應過程的同位素分化作用 ε ，而此反應的程度就可以用剩下的反應物透過 Rayleigh 模式推算出(式 2-4)。其中 δ_0 表示反應物之初始同位素組成， ε 表示同位素分化作用， f 表示剩餘反應物的分率。產物在不同反應程度下之瞬時產物同位素組成可由式(2-5)計算得到，而累積的產物其同位素組成由式(2-6)計算出。

$$\delta_{reactant} = \delta_0 + \varepsilon \ln f \quad (2-4)$$

$$\delta_{inst. product} = \delta_0 + \varepsilon \ln f + \varepsilon \quad (2-5)$$

$$\delta_{cum. product} = \delta_0 + \varepsilon \ln f - \frac{\varepsilon \ln f}{1-f} \quad (2-6)$$

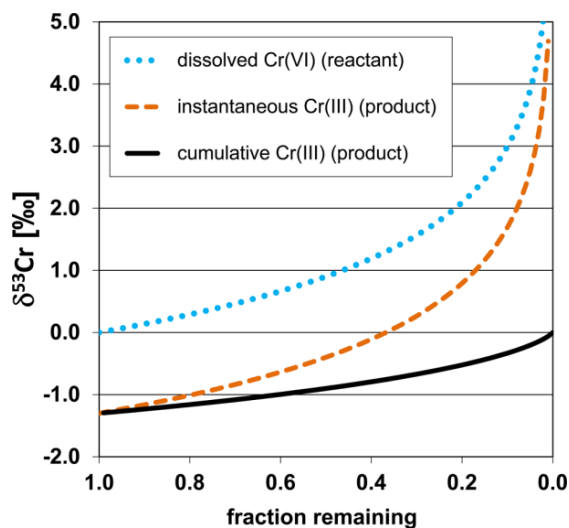


圖 2-2 鉻(VI)產生鉻(III)沉澱時之同位素分化圖 (Wiederhold, 2015)

來源追蹤在環境地球化學應用上，主要是依據不同端源具有不同同位素特徵，這些同位素特徵可能是由放射衰變(與質量無關之反應)或物理化學反應等(與質量有關之反應)所造成。而過程追蹤之應用上，其原理是建立在與質量有關的反應下所產生的同位素分化，並且限制上相對較嚴格，必須對一反應系統有良好的掌握後才能夠應用。

2.2. 鋇-釷-鉛同位素系統

2.2.1. 鋇-釷-鉛同位素地球化學

地球化學家對放射衰變之同位素系統已有良好之方法來測定，透過熱游離質譜儀(Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS)可精準測量鋇、釷、鉛等金屬同位素系統。近來，隨著多接收器感應耦合電漿質譜儀之發展，目前也可以透過MC-ICP-MS 精準量測鋇-釷-鉛同位素比值。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。

鋇(Strontium, Sr)有四個同位素，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 (鉀)衰變後產生，鉀的半衰期為 4.88×10^{10} 年。

釷(Neodymium, Nd)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%)，以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)而被視為穩定，而 ^{143}Nd 是由放射性母核種 ^{147}Sm (釷)衰變後產生，釷的半衰期為 1.06×10^{11} 年。

鉛(Lead, Pb)有四種同位素，分別為： ^{204}Pb (1.4%)、 ^{206}Pb (22.1%)、 ^{207}Pb (24.1%) 和 ^{208}Pb (52.4%)。其中 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 為放射衰變產生，分別由放射性母核種 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 經由一系列衰變後最終產生之穩定且不會繼續衰變之鉛同位素。

由於鋇、釷、鉛同位素質譜分析術建立較早，使得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，更將其應用於環境化學與大氣科學，用來探討大氣中氣膠污染源之追蹤(Steinmann et al., 1997; Carignan et al., 2005; Lahd Geagea et al., 2007; Lahd Geagea et al., 2008a; Guéguen et al., 2012; Hoàng-Hòa et al., 2015)。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，而不同地區礦石因 (1) 初始條件（如：物理環境及化學成份），與 (2) 形成時間的不同，使得不同地區礦石具有不同的同位素比值。這些不同地區的礦石本身具有不同的鋇、釷、鉛同位素比值，隨著人為開採後並使用於工業之中，而這些同位素訊號就存在於工業的產品及廢棄物中。要分辨廢棄物污染的來源常常有它的困難度以及複雜度，鋇、釷、鉛同位素系統就是非常有效之工具來追蹤並分辨這些污染源。相較於過渡金屬之穩定同位素系統，鋇、釷、鉛同位素在追蹤污染源上更能夠反映污染源的特徵，是因為鋇、釷、鉛同位素組成在工業活動過程中不會造成同位素分化作用。相較之下，過渡金屬同位素容易受到製造或生產過程所產生同位素分化影響 (Lahd Geagea et al., 2007; Francová et al., 2017)，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與不同使用目的上時會有不同之結果。

使用這些同位素系統時，通常以同位素比值來表示，例如 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 或 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 來表示鋇或是鉛之同位素組成。一般來說，在地球化學應用之中，同位素比值通常以放射衰變而產生之核種除以該元素在自然界中豐度最高之穩定核種來表示。例如鋇同位素一般以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 表示， ^{87}Sr 為 ^{87}Rb 經由衰變所生成之核種， ^{86}Sr 為自然界中豐度最高之鋇穩定核種，藉由此比值之不同來觀察不同儲存庫之訊號變化，是最常見之鋇同位素比值表示方式。釷同位素系統有較多同位素，通常以 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 為主來表示其變化，其中選擇 ^{144}Nd (豐度 23.8%) 而非 ^{142}Nd (27.2%) 是由於 ^{142}Nd 在測量上會受到同重素(^{142}Ce)之干擾。 ^{143}Nd 為 ^{147}Sm 衰變而來， ^{144}Nd 為長半衰期之釷核種(但是 ^{144}Nd 有來自 Sm 同重素之干擾，而化學純化可有效分離 Nd 與 Sm 避免干擾同位素比值測量，或是經由質譜儀測量 Sm 訊號，以修正方式得到正確之 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位素比值)。由於 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值之變化更小，因此通常以 ϵ 表示(注意：與 2.2 節所述之 ϵ 不同)，將訊號放大一萬倍，如式(2-7)所示。其中 CHUR 為 Chondritic Uniform Reservoir，其 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值為 0.512638 (DePaolo et al., 1976)。

$$\epsilon_{Nd} = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \times 10000 \quad (2-7)$$

鉛同位素比值之表示法，因其有三種放射衰變之核種，有比較多的表示方式，一般以 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 來表示。此外，也有科學家以 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 對 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 作圖表示鉛同位素訊號，藉此顯觀察不同地區之鉛成長曲線。另外，在探討環境議題之科學文章上，例如空氣中氣溶膠來源之鉛同位素訊號，常使用 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 對 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 圖來表示數據。由於環境相關之數據多以 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 對 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 圖來表，為了方便比較數據，本研究也將以樣品之 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值進行作圖比較並討論。

2.2.2. 文獻回顧

在過去前人研究中，已有文獻應用鋇、釷、鉛同位素系統於環境中之來源追蹤。在探討自然環境的議題上，主要為風成顆粒之來源追蹤(Biscaye et al., 1997; Grousset et al., 2005; Lupker et al., 2010)。Aarons et al. (2013)測量來自於撒哈拉沙漠揚塵之鋇、釷同位素比值，並且彙整過去之研究結果(Grousset et al., 1992; Biscaye et al., 1997; Lupker et al., 2010)，如圖 2-3。Aarons et al. (2013)之結果證實格陵蘭冰芯內記錄了來自撒哈拉沙漠之風成顆粒，甚至有部分是來自於戈壁沙漠，而其他可能來源地區之顆粒則不會經由長程傳輸至格陵蘭地區。因此，透過鋇、釷同位素組成圖(圖 2-3)可對風成顆粒之來源與傳輸有更進一步地了解，顯示了鋇與釷同位素在環境顆粒樣品之來源辨別上極具潛力。

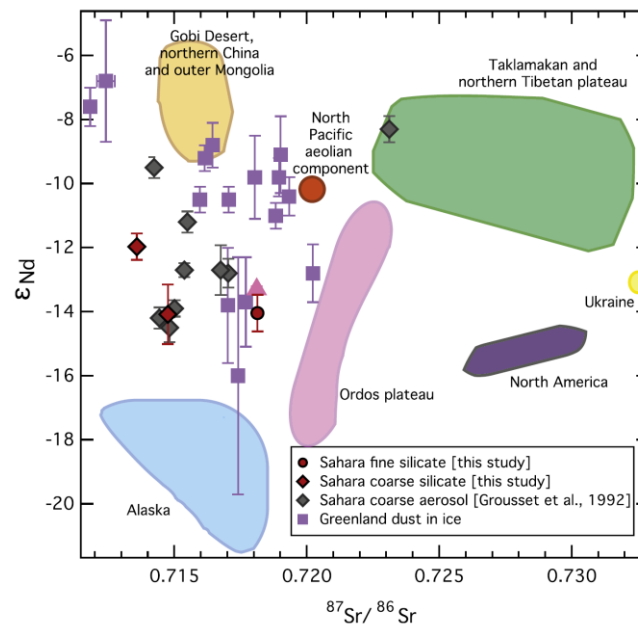


圖 2-3 自然界中不同地區沙塵之鋯、釷同位素組成圖 (Aarons et al., 2013)

在鉛同位素上，也有相當多文獻發表，內容有關於鉛同位素應用於氣膠質 (Hopper et al., 1991; Monna et al., 1997; Carignan et al., 2005)、土壤(Klaminder et al., 2011; Morton-Bermea et al., 2011)及沉積物(Ettler et al., 2006; Townsend et al., 2012)中汙染來源之調查。前人研究已分析世界各地不同地區生產的鉛礦，其鉛同位素組成因受形成之初始條件(元素比)與形成時間不同而有很大的差異(Sangster et al., 2000; Bollhöfer et al., 2001)。因此，科學家可以透過鉛同位素訊號來追蹤煉鋼、精煉廠所使用的原礦是源自哪一個地區。Moretti et al. (2009)分析爐渣之鉛同位素組成，在義大利洛克里鎮內所發現，為西元前 4 至 6 世紀時煉鐵所產生之爐渣，結果如圖 2-4。Moretti et al. 嘗試以煉鐵活動產生的爐渣具有不同鉛同位素組成之特性，探討過去人類的冶煉活動，由爐渣記錄推斷當時礦源，更進一步推測當時貿易活動之範圍。圖中顯示 B 地區較 A 地區有較大之貿易活動範圍，落在 BR 與 EU 之混合線上。A 地區之同位素比值範圍較侷限，顯示當時貿易活動範圍可能較小。

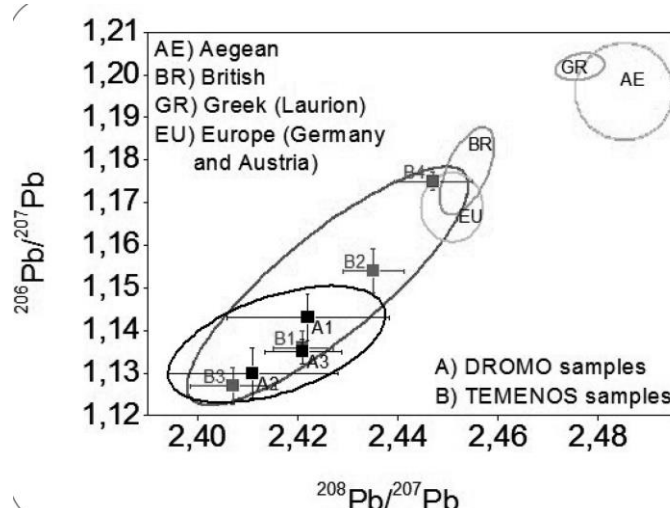


圖 2-4 義大利洛克里鎮 A、B 地區出土之煉鐵爐渣與其鉛同位素組成
(Moretti et al., 2009)

近年，Jeon et al. (2017)利用鉛同位素來追蹤韓國閃鋅礦冶煉廠之鋅污染，研究發現鋅冶煉廠附近的土壤與背景點土壤在鋅濃度與鉛同位素有很大的差異，冶煉廠附近的土壤有較高的鋅濃度，顯示受到冶煉廠的影響，其鉛同位素 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值較低(圖 2-5)。而背景點則鋅濃度較低，且具有較高之 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值，如圖 2-5 所示。顯示閃鋅礦與背景土壤具有顯著不同之鉛同位素組成，透過來源計算便可得到人為過程來源與自然來源各別的貢獻。

隨著同位素測量技術的發展，科學家們發現使用多重同位素系統可提供更多的訊息來幫助環境污染來源之判斷。Widory et al. (2010)使用鋇與鉛同位素訊號探討人為活動產生之氣溶膠來源，並發現鋇、鉛同位素系統可區分北京市內來自煤燃燒、水泥工廠、冶煉廠、交通排放以及鋼鐵廠廢棄物焚化廠所產生之氣溶膠，如圖 2-6，並更加確認煤燃燒與水泥工廠是很重要的市內氣溶膠來源。Lahd Geagea et al. (2007)結合鋇、鈹、鉛多重同位素系統，分析工業活動產物與自然背景之訊號 (Lahd Geagea et al., 2007; Lahd Geagea et al., 2008a; Lahd Geagea et al., 2008b)。隨後由 Guéguen et al. (2012)彙整法國 Kehl 都市區內之氣溶膠同位素訊號，發現氣溶膠之來源主要為工業排放、交通排放與自然灰塵所組成(圖 2-7)，並且建議鈹同位素系統之分析可用於區分工業排放、交通排放之污染來源。這些結果皆顯示使用多重同位素系統判別來源之重要性。

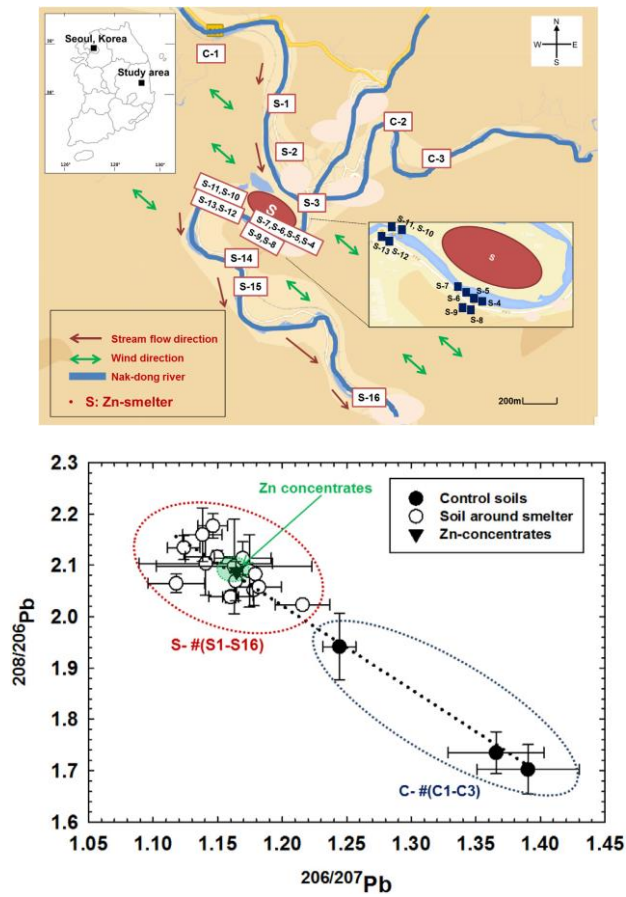


圖 2-5 使用鉛同位素追蹤鋅冶煉廠之鋅污染案例 (Jeon et al., 2017)

上圖顯示煉鋅廠之位置(S)，S 採樣點代表受污染之土壤採樣，C 代表位受污染之樣本做為控制組。

下圖為樣品之鉛同位素比值圖，其中以綠色點代表鋅污染源之訊號進行貢獻量計算。

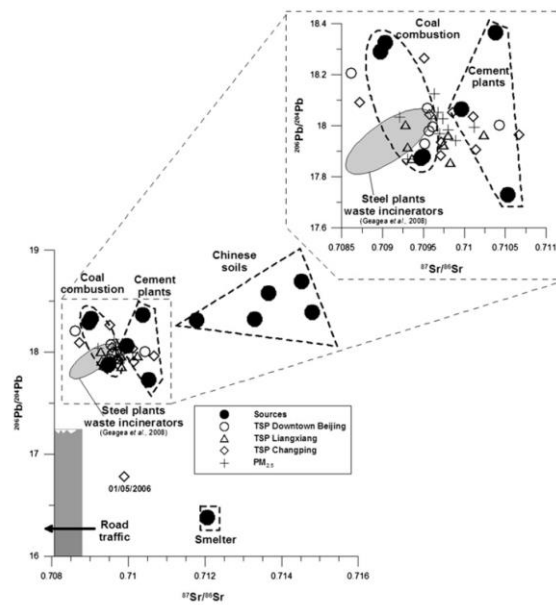


圖 2-6 北京市區氣溶膠之鉛與銫同位素組成圖 (Widory et al., 2010)

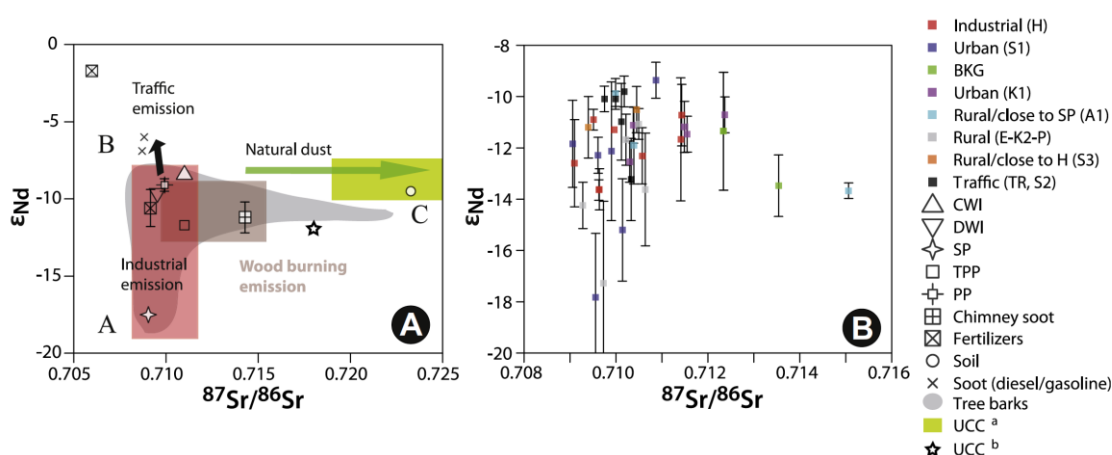


圖 2-7 法國 Kehl 市內氣溶膠之銨、鈉同位素組成 (Guéguen et al., 2012)

圖 A 顯示幾個端源：A 為工業排放，B 為交通排放源，C 為自然灰塵，咖啡色區域為燃木排放範圍，灰色區域為樹皮記錄之訊號。圖 B 顯示法國 Kehl 市內所收集到灰塵之同位素訊號分布圖。

在國內研究文獻中，已有銨、鈉、鉛同位素之量測資料，但大多為地質科學上的應用，包含：定年、火山活動之推斷以及岩漿來源判別。在環境科學上應用於來源分析的數據較稀少，特別是銨、鈉同位素之資料。鉛同位素因在環境樣品中含量較高，特別是工業過程所生產之產物(煉鋼、燃煤、汽油)，因此鉛同位素在國內環境科學上已有相關之研究(彙整於圖 2-8)。姚等(2015)彙整台灣地區環境樣品鉛同位素組成之資料，並進一步分析土壤、氣溶膠、灌溉水、底泥、水稻、肥料、農藥與硫酸鉛等環境樣品之鉛同位素組成，其中發現受鉛污染之土壤(鉛濃度較高)有較低的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值，而背景土壤(鉛濃度較低)則有較高之 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值(圖 2-8 Soil)。在河水之鉛同位素方面，陳等(2012)沿二仁溪採樣分析水中溶解鉛之同位素組成(圖 2-8 River water)，二仁溪中上游溶解相之鉛同位素比值落於圍岩風化(自然源：高 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值)以及交通工具排放(人為源：低 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值)這兩個端源之混合線上，另外雨水(可能為工廠排放、車輛排放以及大氣粉塵之混合結果)之鉛同位素比值與河水最接近，亦扮演一重要角色。在氣膠質之鉛同位素研究方面，Hsu et al. (2006)分析台北市氣膠質之鉛同位素組成變化、姚等(2015)分析桃園、台中地區氣膠質之鉛同位素組成(圖 2-8 Aerosol)，以及連等(2008)分析彭佳嶼所採集氣膠質之鉛同位素比值。不同地區之氣溶膠受當地來源(工業或交通排放)或境外傳輸所控制，甚至於可能來自汽、柴油燃燒後再懸浮作用之污染(較低 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值)。

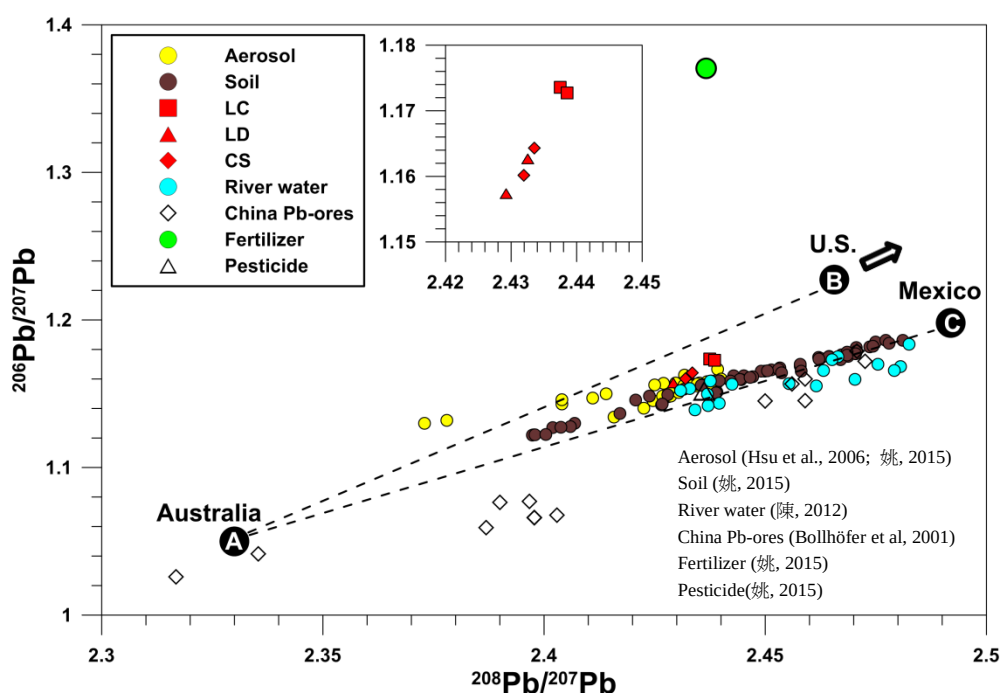


圖 2-8 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 對 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 圖

圖中 A、B、C 分別代表澳洲、美國、墨西哥三個世界主要鉛礦之鉛同位素值，其中也有包含中國鉛礦之訊號以及台灣環境樣本之訊號。小圖中顯示上一年度分析 102 年爐渣樣本之鉛同位素比值 (LC、LD、CS 代表三間工廠)。

除此之外，也有彭佳嶼雨水鉛同位素分析之報告(Cheng et al., 2011)。在油品(汽油)中的鉛同位素調查上亦有 Yao et al. (2015)之詳細調報告。以上皆為重要之環境鉛同位素資料，對日後應用鉛同位素示蹤法來研究台灣地區環境廢棄物之來源可提供寶貴之基本訊息。

2.2.3. 爐渣之鋇-鈰-鉛同位素分析結果

由前期計畫-金屬穩定同位素應用於環境鑑識之可行性研究(1/2)，建立了爐渣之鋇-鈰-鉛同位素質譜分析技術，並分析了三間不同電弧爐煉鋼廠所產生之氧化渣與還原渣，分析之同位素比值列於表 2-1 中。分析結果顯示，三間煉鋼廠所產生之爐渣，其鋇、鈰同位素組成具有顯著不同之比值，如圖 2-9 所示。爐渣之鋇-鈰-鉛同位素比值與一般地質上的儲存庫不同，而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，目前推測爐渣之鋇、鈰同位素訊號來自白雲石、石灰等做為煉鋼時之助熔劑。初步結果顯示鋇、鈰同位素同位素可反映各工廠所

添加助熔劑的訊號。若煉鋼業者使用不同地區所生產之助熔劑，不同鋇、釷同位素訊號便會反映於煉鋼所產生之爐渣中。

另一方面，三間煉鋼廠所生產之爐渣也已分析鉛同位素訊號，如圖 2-8。鉛同位素組成顯示較複雜之結果，僅 LC 廠之爐渣可被區分開來，LD、CS 廠爐渣之鉛同位素組成較相似而不易區分。相較於鋇、釷，鉛在原礦或廢鋼之濃度較高，來自助熔劑的鉛相對較低，爐渣鉛同位素訊號可能反映了副料、原礦或廢鋼的訊號。

由於前期計畫著重於方法建立，真實樣品之同位素資料較少。雖不同煉鋼廠爐渣之區分效果明顯，此方面的研究成果仍非常初步。因此，本期研究基於前期計畫建立之方法，進一步對煉鋼廠爐渣、相關原、副料之鋇-釷-鉛同位素分析、理論驗證，期盼發展此一套完整的鑑識系統及理論依據，對煉鋼業物料來源與廢棄物來源更加了解，以科學之證據達到環境鑑識之成效。

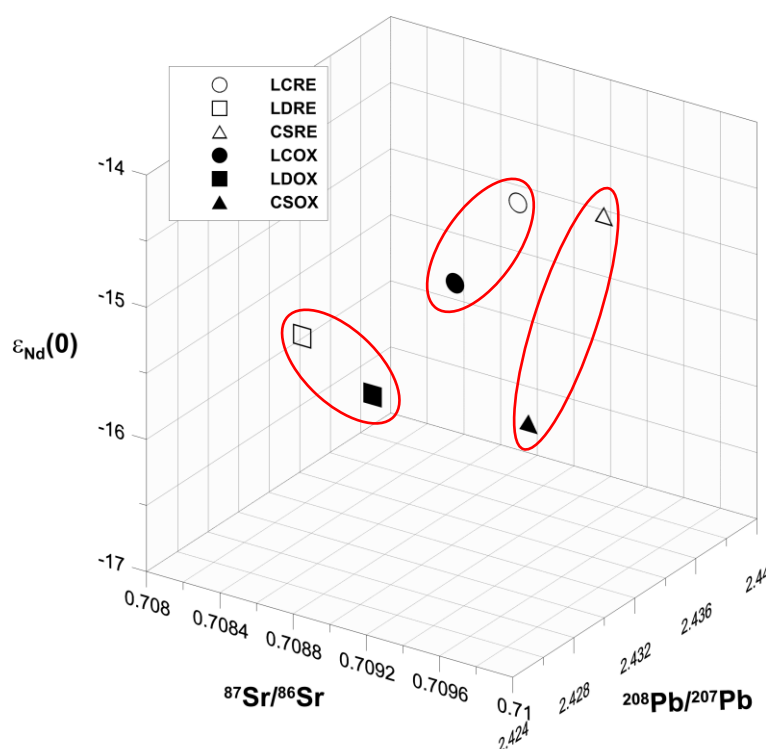


圖 2-9 爐渣之鋇-釷-鉛同位素組成圖

圖中 LC、LD、CS 代表三間不同之電弧爐煉鋼廠，RE 代表還原渣，OX 代表氧化渣。圖中顯示三間工廠之氧化渣與還原渣皆可經由鋇釷鉛同位素區別，每間工廠也具有特定之特徵值範圍。

表 2-1 106 年度樣品之銦、釷、鉛同位素比值測量結果

	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.				
LC 還原碴	0.708906	0.000018				
LD 還原碴	0.708413	0.000017				
CS 還原碴	0.709838	0.000012				
LC 氧化碴	0.708474	0.000013				
LD 氧化碴	0.708524	0.000011				
CS 氧化碴	0.709292	0.000012				
	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.		
LC 還原碴	0.511876	0.000016	-14.9	0.3		
LD 還原碴	0.511846	0.000014	-15.4	0.3		
CS 還原碴	0.511912	0.000013	-14.2	0.3		
LC 氧化碴	0.511832	0.000014	-15.7	0.3		
LD 氧化碴	0.511813	0.000014	-16.1	0.3		
CS 氧化碴	0.511814	0.000015	-16.1	0.3		
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 s.e.
LC 還原碴	18.3334	0.0011	15.6219	0.0009	38.0779	0.0026
LD 還原碴	18.0664	0.0013	15.6101	0.0011	37.9206	0.0028
CS 還原碴	18.1219	0.0012	15.6199	0.0010	37.9865	0.0028
LC 氧化碴	18.3293	0.0013	15.6297	0.0011	38.1135	0.0031
LD 氧化碴	18.1551	0.0014	15.6152	0.0013	37.9842	0.0036
CS 氧化碴	18.1876	0.0012	15.6211	0.0011	38.0144	0.0031

註：表中 2 s.e. 為儀器分析之標準誤（=2 s.d./ $\sqrt{n}$, $n = 56$ ）（95 %信賴區間）。

*經樣品多次重複量測後發現，前期報告中部分釷同位素比值之修正方式有誤，經修正、驗證後，確認本表為正確之釷同位素組成。

2.3. 其他金屬穩定同位素系統

除了鋁、鈦、鉛同位素系統之外，也有許多過渡金屬之穩定同位素應用於環境中做為示蹤劑之案例，如銅(Bigalke et al., 2010; Song et al., 2016)、鐵(Majestic et al., 2009; Mead et al., 2013)、鋅(Chen et al., 2009; Mattielli et al., 2009)、鎳(Cloquet et al., 2006; Gao et al., 2013)。第一期計畫介紹了這些穩定金屬系統的應用，由於這類金屬穩定同位素系統容易受到工業過程(industrial processes)而產生分化作用，特別是鋅與鎳，因此在應用時解釋上會有更高之複雜度。計畫第一期執行時也進行了過渡金屬穩定同位素分離之測試，並且有良好之分離效果（見附件）。若能更加瞭解這些金屬穩定同位素系統於工業過程中的分化行為，同樣也於環境鑑識上具有示蹤潛力，並可提供鋁-鈦-鉛同位素系統以外的制約。

實際案例如 Wen et al. (2015)調查中國最大的鋅-鉛礦區，其周圍土壤受到採礦、冶煉活動的影響而有嚴重之重金屬污染。Wen et al. (2015)分析礦區附近的土壤、背景土壤、氧化礦石、硫化礦石與爐渣之鉛同位素組成，如圖 2-10，發現鉛同位素訊號已可區分背景土壤與礦石或爐渣之來源，並且證明採礦、冶煉所帶來的污染嚴重影響附近之土壤。鉛同位素資料中，有一筆土壤資料落於這些端源之外，顯示可能有其他的來源。然而，若結合鎳同位素分析結果，如圖 2-11，便能發現這筆土壤資料主要貢獻是來自背景土壤，顯示鎳同位素在這種情形下能夠輔助解釋資料。由此可見，多重同位素系統使用之重要性，將來若有鋁-鈦-鉛同位素系統不足之處，可嘗試結合其他金屬穩定同位素系統。

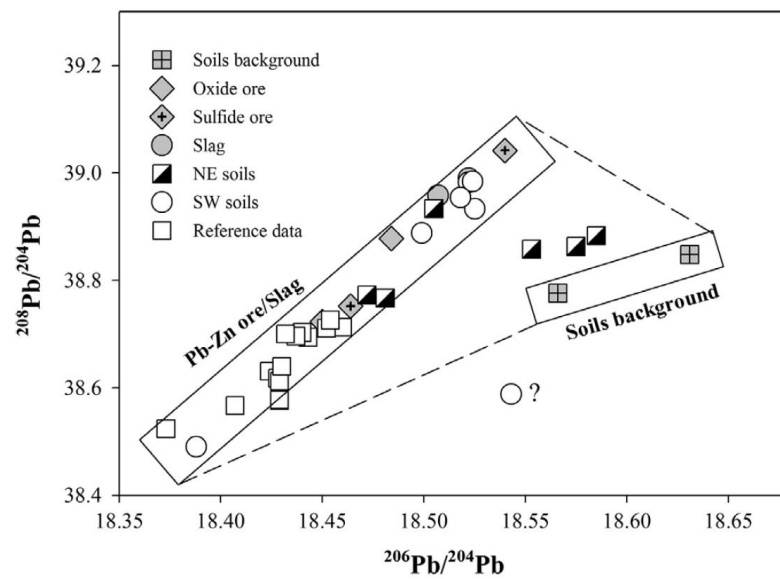


圖 2-10 中國金鼎礦區附近土壤之鉛同位素調查 (Wen et al., 2015)

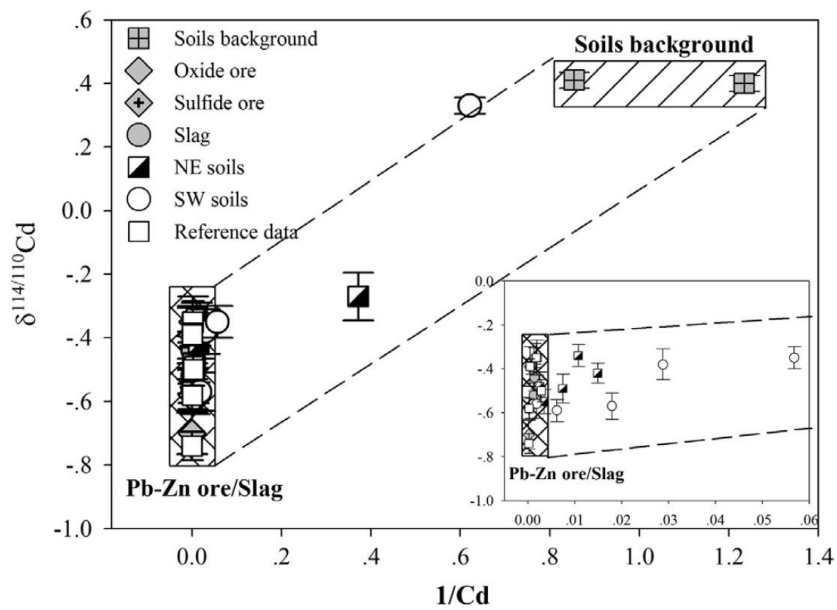


圖 2-11 中國金鼎礦區附近土壤之鎘同位素與濃度調查 (Wen et al., 2015)

在大氣氣溶膠來源追蹤研究之中，Souto-Oliveira et al. (2018)報導了同時使用 Pb, Cu 與 Zn 多重同位素系統(Multi-Isotopic System)來辨認與區分污染物的來源，以巴西聖保羅市所收集之日、夜解析度之顆粒物質(PM)進行分析(圖 2-12)。道路灰塵與輪胎之同位素指紋特徵($\delta^{66}\text{Zn} = 0.00$ to $+0.20$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.16$ to 1.19)與交通排放之特徵($\delta^{66}\text{Zn} = -0.60$ to $+0.00$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.19$)、工業區域顆粒物質之特徵 ($\delta^{66}\text{Zn} < -0.60$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$)不同。水泥之同位素特徵($\delta^{66}\text{Zn} = 0.00$ to $+0.30$ ‰ and $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.30$ to $+0.61$ ‰) 可由道路灰塵($\delta^{65}\text{Cu} = +0.08$ to $+0.25$ ‰)與交通排放($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.46$ to $+0.59$ ‰)之銅同位素特徵區別開來。測量 PM 所得之鉛同位素($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.156$ to 1.312 , $n=113$)、鋅同位素($\delta^{66}\text{Zn} = +0.43$ to -1.36 ‰, $n=62$)與銅同位素($\delta^{65}\text{Cu} = +0.12$ to 0.66 ‰, $n=7$)發現這些同位素特徵與都市地區之主要污染源之同位素特徵相似。聖保羅市 PM 之鋅、鉛同位素有日、夜之變化，顯示由冷鋒面帶來的工業來源與道路懸浮顆粒所影響，與風速以及交通型態有關。根據主要污染源之鉛、鋅同位素特徵，並且以三端源混合模式計算得到 70 %為交通排放、10 %為工業排放之貢獻，其餘 20 %則為其他未定義之來源所貢獻(圖 2-12)，推測可能和工業以及生質燃燒排放有關。Souto-Oliveira et al. (2018)調查結果驗證鉛、銅、鋅多重同位素系統在多重並且複雜的污染源中可以指出它們的來源。

以上案例皆顯示金屬同位素在環境鑑識應用上為有效之示蹤劑，也顯示出多重同位素系統追蹤之重要性，若適當發展，並搭配已建立之技術，將來對於環境污染源之鑑識將成為最有潛力之工具。

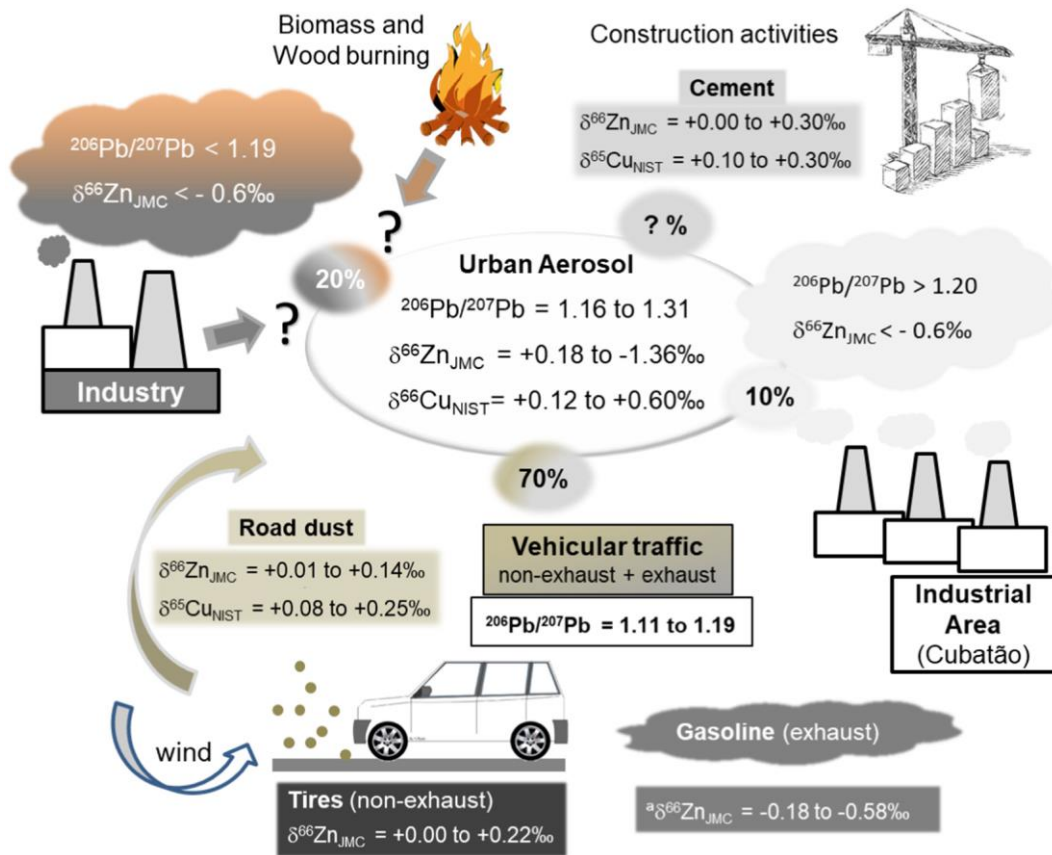
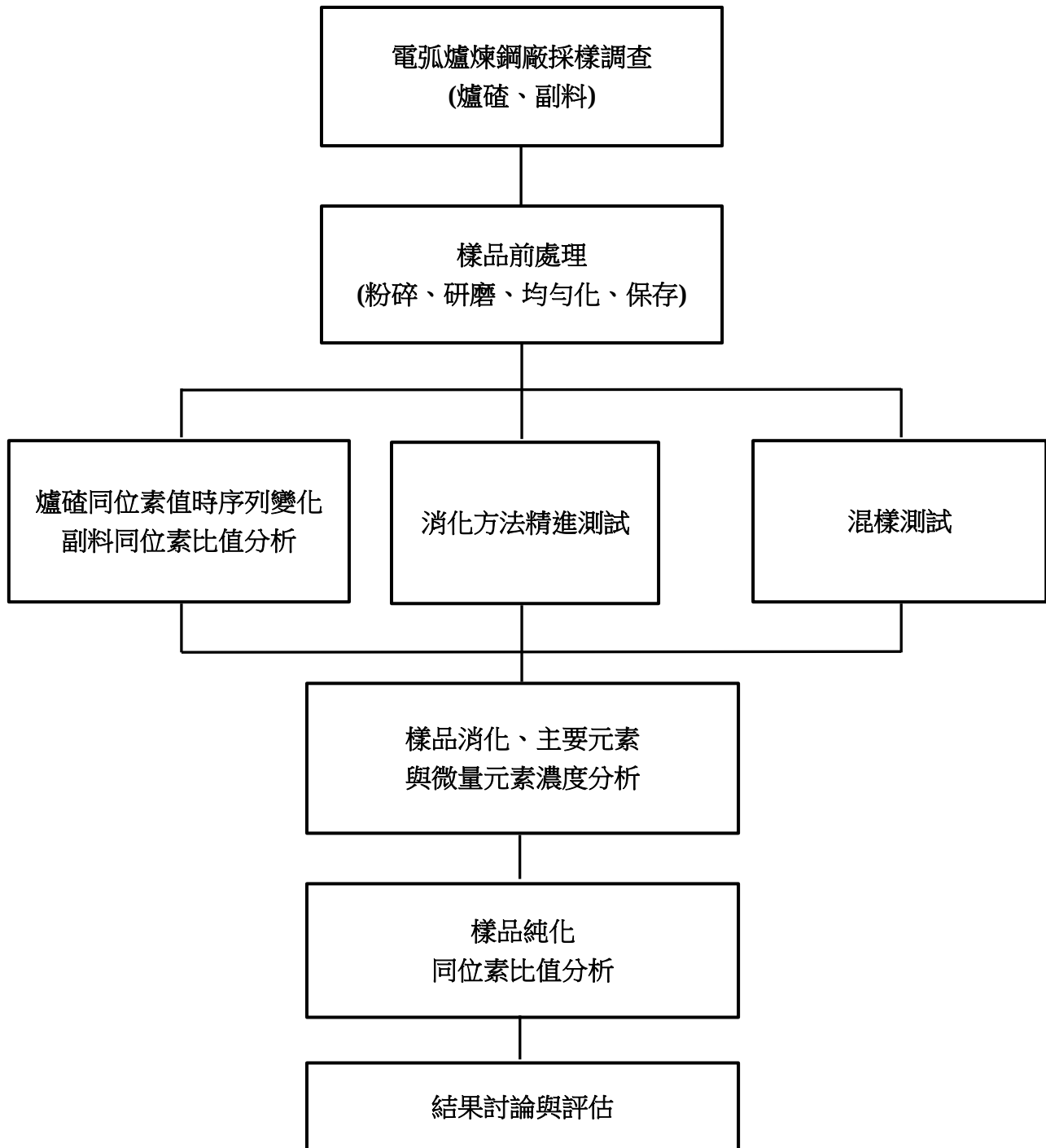


圖 2-12 巴西聖保羅市大氣氣溶膠之鉛、銅、鋅同位素來源分析圖
(Souto-Oliveira et al., 2018)

圖中顯示聖保羅市內氣溶膠可能來源之同位素特徵值，經由三端源混合模式計算(使用鉛與鋅資料)得到氣溶膠有 70%來自交通排放，10%來自庫巴唐工業區，其餘 20%可能來自於其他工業區或生植燃燒之排放。

第3章 計畫工作流程與樣品採集

3.1. 計畫工作流程



3.2. 電弧爐煉鋼業之樣品

3.2.1 樣品採集

台灣電弧爐煉鋼業之製造流程如圖 3-1 所示。由 1.1.2 節所述，電弧爐煉鋼廠以回收之廢鐵為原料進行冶煉，過程中會加入石灰、碳粉等副料進行造渣並且清潔鋼液。此外，提煉過程中會依造成品或客戶之需求加入矽鐵、錳鐵、矽錳鐵、焦炭調整鋼水之比例。氧化鎂則通常作為耐火材料而添加，這些副料的添加皆可能是爐渣之鋇、釷、鉛同位素訊號的來源。因此，為詳細瞭解爐渣之訊號變化以及探討副料對爐渣同位素比值之影響，本期計畫對前期計畫所研究的三間電弧爐工廠（LC、LD、CS）進行時間序列採樣，於 107 年 6 月以及 107 年 10 月進行兩次煉鋼廠之爐渣、副料採樣。

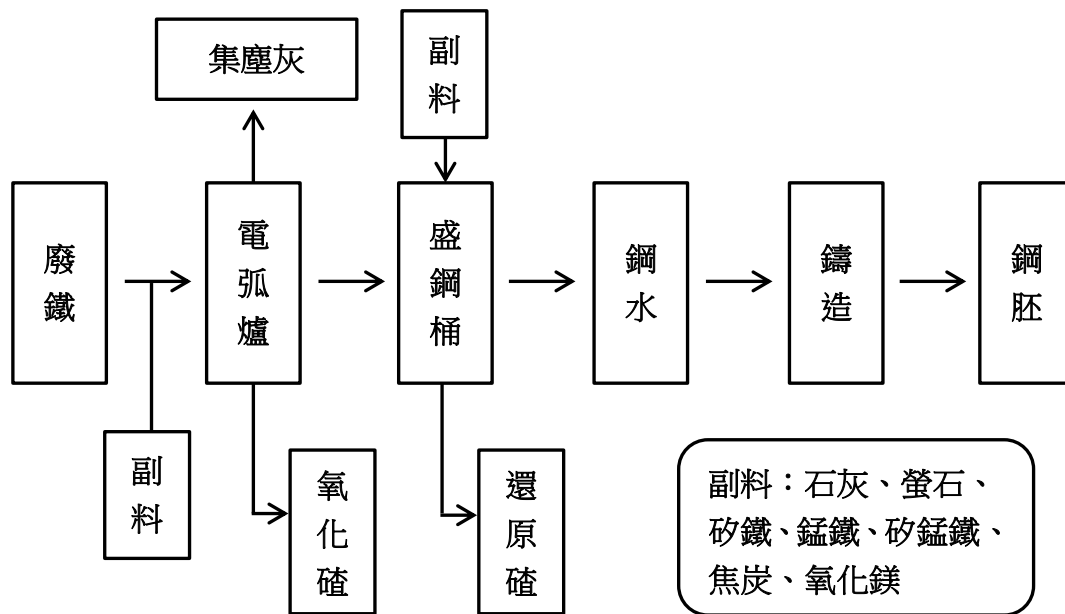


圖 3-1 電弧爐煉鋼業之製造流程圖

3.2.2 樣品描述

三間工廠在副料的使用上有些微的差異，表 3-1 列出每間煉鋼廠所採集之樣品及數量表。以下說明樣品概況(圖 3-2 輔助說明)，氧化渣呈黑色，形狀可分為塊狀大顆粒(> 50 cm)與破碎之小顆粒。還原渣呈灰白色粉末狀，有時含有一些較大之顆粒。石灰呈灰白色之顆粒。矽鐵為銀灰色，表面帶反光結構之顆粒。矽錳鐵呈塊狀、有銀色光澤。錳鐵呈深黑褐色沉狀，較無光澤。氧化鎂呈褐色粉末狀。螢石有人造螢石(LD 廠)、天然螢石(CS 廠)，人造螢石呈白色顆粒狀、天然螢石外觀帶有綠色或紫色等顏色之晶體。鎂球為灰色顆粒狀。三間工廠之樣品圖詳列於附件中。

表 3-1 中，CS 廠於 107 年 6 月對還原渣進行重複採樣，為來自兩堆不同堆之還原渣，目的為確認不同堆爐渣之訊號是否有差異，分析結果將於第五章討論。

表 3-1 三間煉鋼廠之樣品列表

項目	LC		LD	CS
	6 月	10 月	6 月	6 月
氧化渣	1	1	1	1
還原渣	1	1	1	2
石灰	1	1	1	1
鎂球	-	-	1	-
氧化鎂	-	-	-	1
螢石	-	-	1	-
矽鐵	1	1	1	1
錳鐵	1	1	-	1
矽錳鐵	1	1	1	1

註：表中“-”號代表該煉鋼廠沒有使用之副料，“2”代表進行重複採樣。



圖 3-2 煉鋼廠採樣之樣品圖

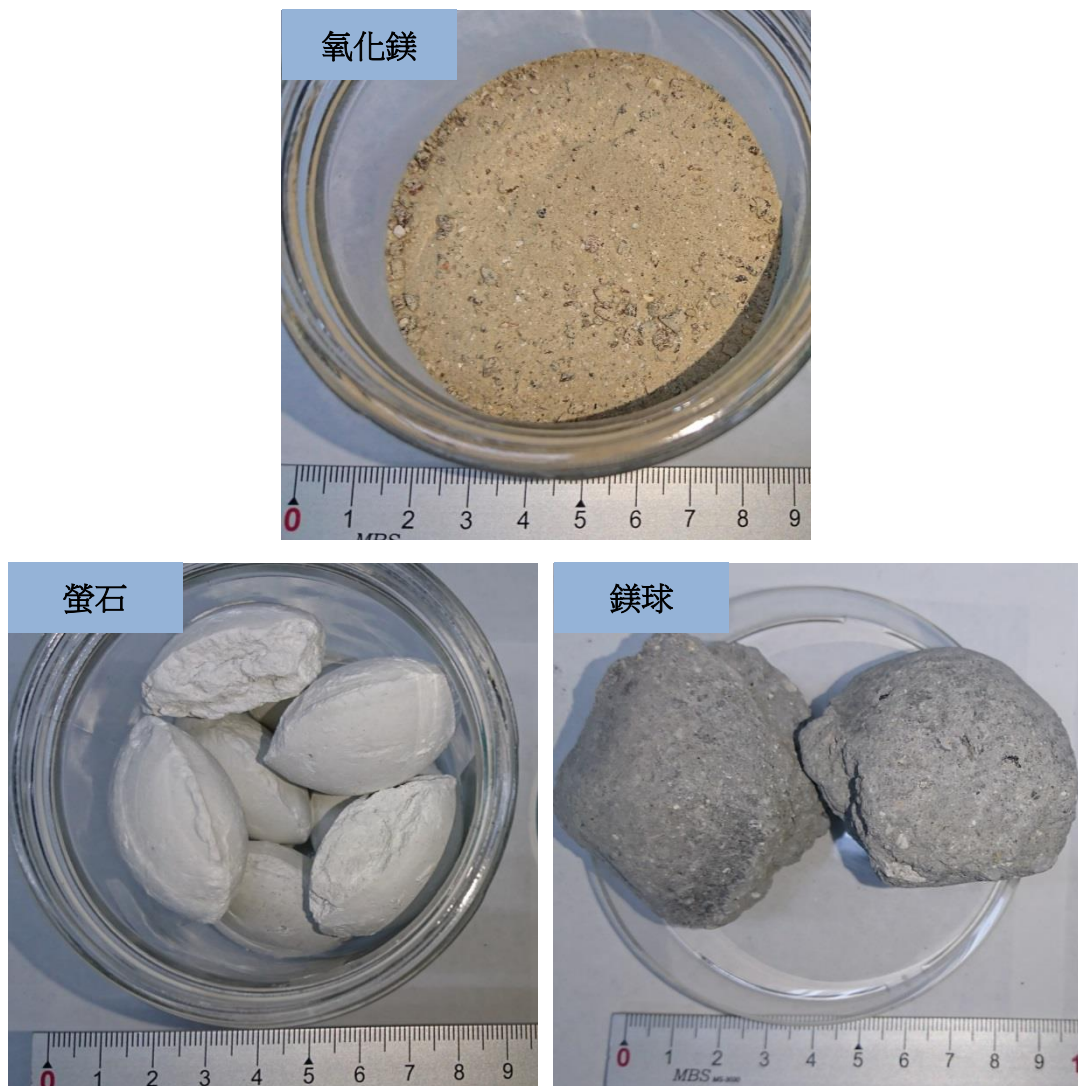


圖 3-2 煉鋼廠採樣之樣品圖(續)

第 4 章 金屬同位素分析方法

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渣樣品，以 LC、LD、CS 代號分別表示三間不同煉鋼廠，其中每個廠各有還原渣與氧化渣以及不同之副原料。

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

同位素比值量測時，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。

實驗過程中所有使用的酸（硝酸、鹽酸及氫氟酸）及試劑，皆必須為超純淨等級（Ultrapure Grade）之試劑。所有 PFA 瓶及容器，先以 8M 硝酸（低溫蒸餾製備）加熱（~150°C）清洗一天，再以 6M 鹽酸（低溫蒸餾製備）加熱（~150°C）清洗一天，最後再以 16M 硝酸與微量氫氟酸，閉蓋蒸煮一天（~150°C），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。

化學前處理所使用之實驗器材、設備列於附表 1。

4.2. 樣品前處理方法

4.2.1. 樣品研磨

所採集之樣本經過破碎之後，混合均勻，取約 30 克樣品，以球磨機研磨。將研磨好之樣品粉末以 100 mesh (150 μm) 篩網過篩，裝入樣品保存瓶，並經由震盪機均勻化後保存。

4.2.2. 樣品消化方法與方法精進

本研究使用 ICP-MS 測量樣品濃度、同位素組成。ICP-MS 是液體進樣，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後上機測量。

樣本全消化步驟如下：

1. 秤取樣品約 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°C 條件進行微波消化(ramp time: 30 min; hold time: 30 min)。依此條件進行重複步驟共二次。
4. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(~100°C)。
5. 加入 10 mL 濃鹽酸溶解後再倒回消化管內，以步驟 3 之條件再進行消化二次。
6. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(~100°C)。
7. 加入 1mL 濃硝酸後經由超音波震盪幫助溶解樣品，加入超純水 9 mL，待上機測量時依需要量稀釋。
8. 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。

方法精進之測試：

為進行方法精進之測試，由三間煉鋼廠各取氧化碴以及還原碴，以環檢所公告之廢棄物及底泥重金屬檢測方法－微波輔助酸消化法(NIEA M301.00B)進行樣品消化，將與本研究之消化方法進行同位素分析結果比較。

4.2.3. 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，化學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 可針對鋇、鉛進行純化。Ln 樹脂則用來純化釹以避免來自鈰元素之干擾。AG MP-1 則可以依加入不同試劑沖提分離出鎳、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，鋇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鋇與鎂。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，在萃取完鋇之後，改變沖提試劑為 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，特別是分離鋇、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。

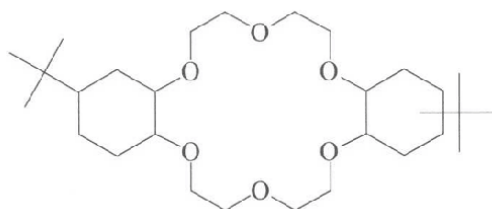


圖 4-1 Sr spec 樹脂之分子結構圖

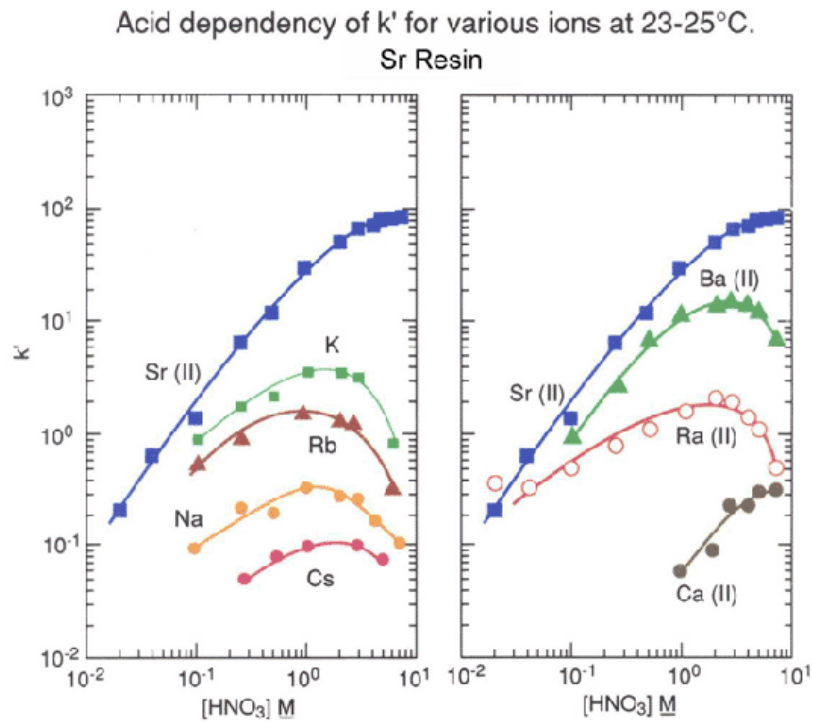


圖 4-2 元素在 Sr spec 樹脂於不同硝酸濃度時之分布係數圖-1
(Chiarizia et al., 1992)

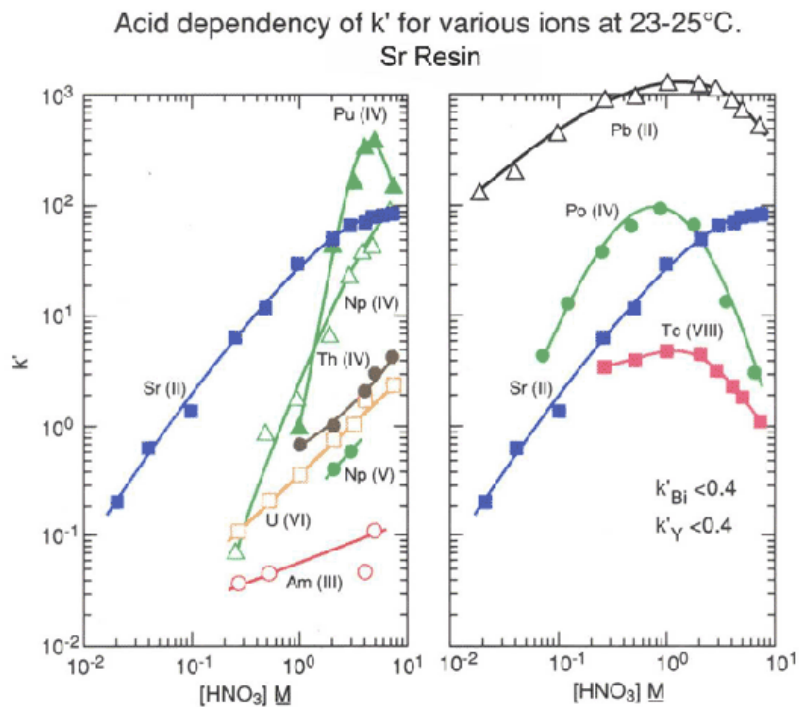


圖 4-3 元素在 Sr spec 樹脂於不同硝酸濃度時之分布係數圖-2
(Chiarizia et al., 1992)

本研究於鋇、釹、鉛之純化上，採用 Pin et al. (2014)之方法純化分離鋇與鉛元素，鋇、鉛被萃取之後的溶液依照 Huang et al. (2012)之方法純化分離釹元素。本研究使用之純化方法示意圖由圖 4-4 表示。一般來說，先將樹脂填入管柱，使用試劑清潔後，加入試劑調整樹脂至可進行分離之狀態(依不同樹脂而改變)，接著將樣品加入管柱(樣品之溶劑通常與調整樹脂狀態之試劑相同)，此時樹脂會抓取與其親和力高之元素，最後依加入不同試劑即可釋放元素，達到純化鋇與鉛之效果。上述過程中，樣本加入管柱後，必須收集其流經樹脂後之試劑，將此部分重新蒸乾並轉換溶劑後，進行另一管柱(Ln 樹脂)之純化，其步驟也是依照填樹脂、清潔樹脂、調整樹脂狀態、加入樣本於管柱內、分離目標元素等步驟進行。詳細操作步驟列於附錄之純化技術手冊。

本研究於 106 年度第一期之計畫，已進行 AG MP-1 樹脂之純化分離測試，其步驟示意圖與沖提曲線結果置於本報告附錄之中，依需要時參考。

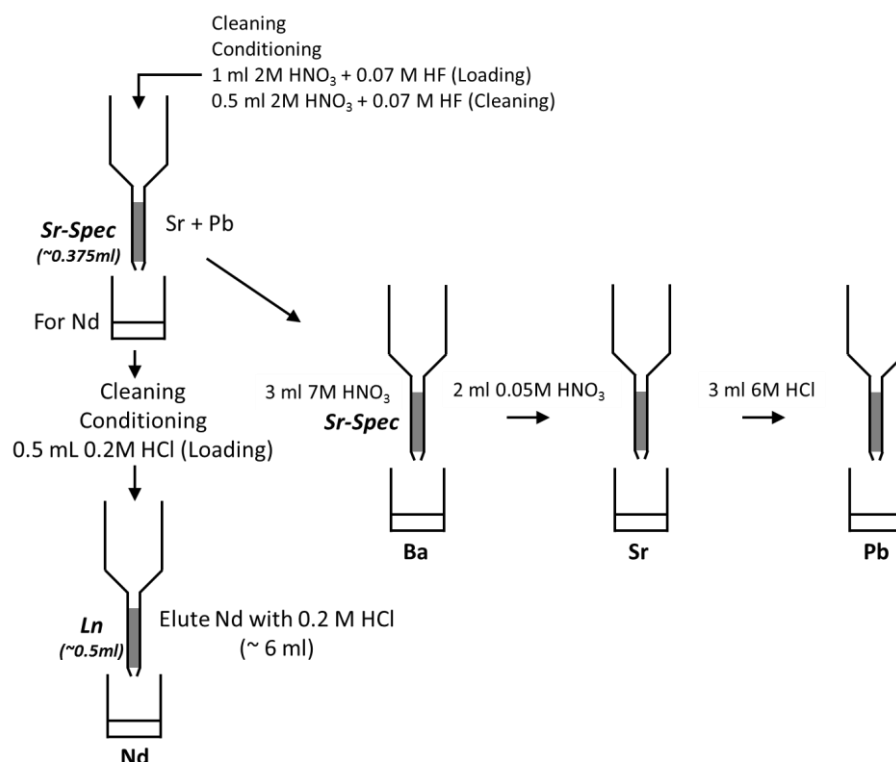


圖 4-4 鋇、釹、鉛之化學純化步驟示意圖 (modified from Pin et al, 2014)

4.3. 樣品之測量方法

本研究主要使用 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，儀器詳細說明之表格如附表 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
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, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb)
高解析-感應耦合電漿質譜儀 (HR-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Element XR)	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)	同位素比值測量 (Sr, Nd and Pb)

4.3.1. 樣品之濃度測量

經過消化之樣品，使用四極桿感應耦合電漿質譜儀(Q-ICP-MS Agilent 7700X) 測量樣品之元素濃度，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。

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，鋇、釷、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，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，測量同時監測純化後的溶液中是否有不純的情形，如 Rb (影響 Sr 同位素比值測量)、Sm (影響 Nd 同位素比值測量)等會影響同位素比值測量之元素。

樣品之純化回收率之計算如下：

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

實際回收率計算例子如下：已知某廠之爐渣消化液，經由 Q-ICP-MS 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：

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

4.3.2. 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。過去幾年以來，量測一系列國際標準品，目前已成功建立鋇、釷及鉛同位素質譜分析技術，並已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 4-5。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，調機流程於附件之多接收器感應耦合電漿質譜儀簡易操作說明之中。待調機完成，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。其允收標準於 5.1 節中說明。

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，詳細之修正可參考附錄。

表 4-2 鋇-釷-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
鋇	以 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 比值 修正鋇之儀器分化作用	> 80%
釷	以 $^{144}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ 比值 修正釷之儀器分化作用	> 80%
鉛	樣品純化後加入 Tl 標準品，以 $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ 修正鉛之儀器分化作用	> 80%

4.3.3. 實驗背景值控制

樣品消化過程、純化過程分別會加入空白組測試。化學純化過程由於所需樣品量較低，必須在無塵室內操作，以降低污染之風險。空白組之待測元素含量佔樣品待測元素含量越低越好，通常控制在百分之一以下，空白組若超過 1%，則需進行檢視並重新進行樣品前處理步驟。

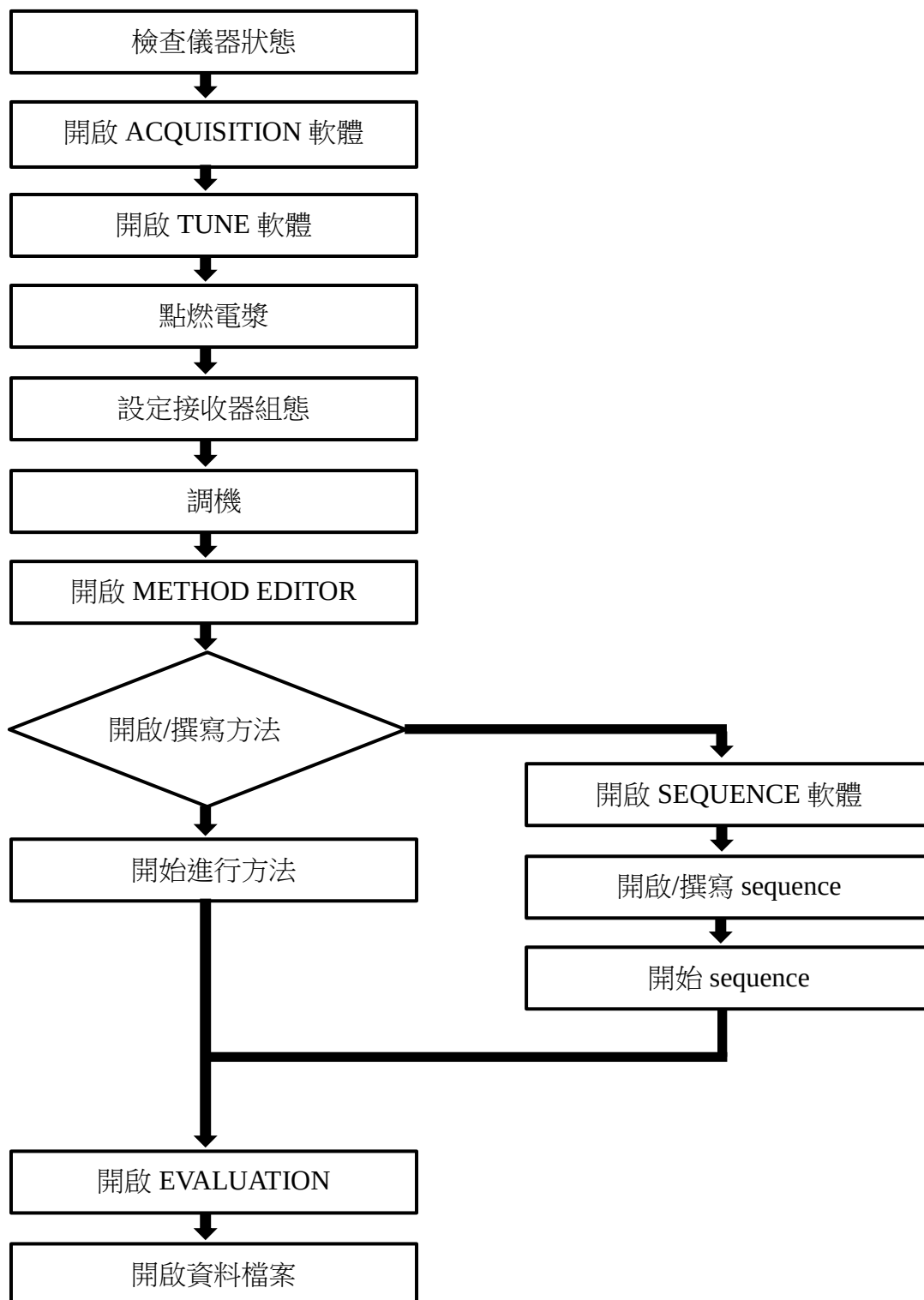


圖 4-5 多接收器感應耦合電漿質譜儀操作流程圖

第 5 章 結果與討論

5.1. 標準品之測量結果

為確認儀器之穩定度與測量準確度，分析一系列國際標準品進行儀器狀態確認。本研究所使用之儀器已完成國際標準品 NBS SRM 987、海水標準品 IAPSO 以及岩石標準品 BHVO-2 及 BCR-2 之測量，量測的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 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 5-1），顯示 Sr 同位素分析技術已發展成功。

在釵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 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 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 5-1）。

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 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 皆與已發表之建議值一致（表 5-1）。顯示鉛同位素系統的純化及分析技術已發展成功。

國際標準品分析上，GEOREM database 整合世界各地主要同位素地化實驗室所測量標準品之同位素比值，表 5-2 顯示本研究所使用之標準品與其對應已發表之同位素比值及誤差。通常標準品顯示的同位素認證值(certified value)為 GEOREM 之建議值(preferred value)，並有較大的誤差範圍。然而，因每部質譜儀所得到同位素比值都會有一些差異，但只要落入建議值之誤差範圍內就代表儀器之調校沒有問題，可繼續進行樣品分析。

於分析測量當天，每一元素都以國際同位素標準品來確認儀器的表現及穩定度，若當次測量標準品之比值不正確(於誤差範圍內必須與已發表的數值一致，見表 5-1)，則必須再確認儀器狀態並進行調整。

表 5-1 本研究所使用的國際標準品及其同位素建議值

RM	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	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	0.709176	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	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.d.	N	Recomm. Value	2 s.d.
La Jolla	0.511835	0.000010	55	0.511850	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	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	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	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	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	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	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。其中 BHVO-2 由於測量次數少，其 2 s.d. 信心水準為 80% ~ 90% 之間。

表 5-2 本研究所使用之國際標準品同位素發表值與其建議值

RM	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (published value)	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 987	0.710243 - 0.710395	0.710248	0.000030
IAPSO	0.709134 - 0.709210	0.709176	0.000035
BHVO-2	0.703404 - 0.703700	0.703478	0.000068
BCR-2	0.701051 - 0.705175	0.704920	0.000085
Nd isotope			
RM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (published value)	Recomm. Value	2 s.d.
La Jolla	0.511106 - 0.512115	0.511850	0.000020
JNdi-1	0.511090 - 0.512950	0.512115	0.000007
BCR-2	0.512598 - 0.512887	0.512638	0.000018
Pb isotope			
RM	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (published value)	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 981	16.880 - 16.950	16.941	0.003
BCR-2	18.660 - 18.805	18.754	0.009
BHVO-2	18.514 - 18.687	18.641	0.022
RM	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (published value)	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 981	15.417 - 15.979	15.497	0.003
BCR-2	15.609 - 15.690	15.622	0.005
BHVO-2	15.457 - 15.558	15.538	0.018
RM	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (published value)	Recomm. Value	2 s.d.
NBS SRM 981	36.490 - 36.818	36.716	0.008
BCR-2	36.746 - 38.835	38.726	0.022
BHVO-2	36.232 - 38.294	38.228	0.052

註：published value 資料來源：<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>。

5.2. 電弧爐煉鋼廠樣品分析結果

依 1.3 節計畫工作內容 3，表 5-3 詳列本計畫研究之同位素分析進度，以利檢視所有分析的樣品。表中含有”-“號代表樣本之元素濃度過低，不足夠進行同位素比值測量。在同位素比值測量時，鋇、釷、鉛之上機濃度分別為 10 ppb、5 ppb、2 ppb，所需樣本液量約為 1 毫升，換算成需要量分別為 10 ng (鋇)、5 ng (釷)、2 ng (鉛)。代表樣本之鋇、釷、鉛濃度需求分別須大於 0.2、0.1、0.04 mg/kg 才足夠進行同位素比值測量(假設以本研究所取之樣本量 50 mg)。

5.2.1. 爐渣之元素濃度與同位素比值變化

為瞭解爐渣之鋇、釷、鉛同位素同位素訊號變化，本研究分析調查代號 LC、LD、CS 電弧爐煉鋼廠，其 102 年度、107 年 6 月兩次採樣之爐渣樣本同位素比值特徵變化。其中，也分析 LC 廠 107 年 10 月之爐渣樣本，以觀察爐渣樣本其同位素比值在時間上之變化，探討並評估鋇-釷-鉛同位素在環境鑑識上之可行性。因此本節主要討論三間煉鋼廠 102 年、107 年 6 月之爐渣樣本以及 107 年 10 月 LC 廠之爐渣樣品。

表 5-4 與表 5-5 分別顯示爐渣樣品之主要元素濃度與微量元素濃度測量結果。由表 5-4 可見，還原渣之主要元素變化較大，特別是鈣、鎂元素，鈣濃度之變化範圍 18.4 % ~ 36.6 %，鎂濃度之變化範圍 3.91 % ~ 17.1 %。相較之下，氧化渣除鐵濃度變化範圍 14.7 % ~ 24.8 % 較大之外，其餘鈣、鎂、鋁、錳之濃度變化範圍較小。由表 5-5 可見，氧化渣有較高之鋇(427 ~ 880 mg/kg)及釷(27.3 ~ 57.1 mg/kg)，還原渣之鋇、釷濃度變化範圍分別為 239 ~ 682 mg/kg、11.8 ~ 38.91 mg/kg。而鉛濃度之變化範圍較大，有時在氧化渣之濃度較高(5.47 ~ 128 mg/kg)，有時在還原渣之濃度較高(1.65 ~ 174 mg/kg)，較無明顯趨勢。

表 5-3 樣品同位素分析之執行進度表

編號	樣本	採樣時間	銦同位素	釷同位素	鉛同位素
1.	LC 還原碴	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
2.	LC 氧化碴	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
3.	LD 還原碴	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
4.	LD 氧化碴	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
5.	CS 還原碴	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
6.	CS 氧化碴	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
7.	CS 還原碴- (重複採樣)	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
8.	LC 還原碴	107 年 10 月	已分析	已分析	已分析
9.	LC 氧化碴	107 年 10 月	已分析	已分析	已分析
10.	LC 矽鐵	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
11.	LC 錳鐵	107 年 6 月	-	-	已分析
12.	LC 矽錳鐵	107 年 6 月	-	-	已分析
13.	LC 石灰	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
14.	LC 矽鐵	107 年 10 月	已分析	已分析	已分析
15.	LC 錳鐵	107 年 10 月	-	-	已分析
16.	LC 矽錳鐵	107 年 10 月	-	-	已分析
17.	LC 石灰	107 年 10 月	已分析	已分析	已分析
18.	LD 矽鐵	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
19.	LD 矽錳鐵	107 年 6 月	已分析	-	已分析
20.	LD 鎂球	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
21.	LD 石灰	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
22.	LD 螢石	107 年 6 月	已分析	-	已分析
23.	CS 矽鐵	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
24.	CS 錳鐵	107 年 6 月	-	-	已分析
25.	CS 矽錳鐵	107 年 6 月	已分析	-	已分析
26.	CS 氧化鎂	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
27.	CS 石灰	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析
28.	混樣測試	107 年 6 月	已分析	已分析	已分析

註：表中 ”-“ 號表示樣本之元素濃度過低，無法進行同位素比值測量。依本研究之方法(樣品量 50 mg)，銦、釷、鉛濃度分別必須高於 0.2、0.1、0.04 mg/kg 才足夠進行一次同位素比值測量。

表 5-4 煉鋼廠爐渣樣品之主要元素濃度 (w/w %)

樣品	採樣時間	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr
LC	102 年	21.8%	4.48%	11.2%	2.60%	1.00%	0.12%
還原渣	107 年 6 月	27.9%	3.22%	6.84%	4.14%	0.68%	0.05%
	107 年 10 月	25.9%	2.74%	6.97%	4.26%	0.99%	0.07%
LD	102 年	30.0%	2.37%	3.91%	2.49%	0.52%	0.05%
還原渣	107 年 6 月	31.8%	3.23%	4.70%	2.84%	0.45%	0.07%
CS	102 年	36.6%	0.45%	4.69%	2.15%	0.27%	0.01%
還原渣	107 年 6 月	18.4%	2.15%	17.1%	2.51%	1.03%	0.08%
	107 年 6 月(重複採樣)	27.4%	2.25%	6.30%	2.41%	1.01%	0.10%
LC	102 年	17.2%	24.8%	3.42%	4.37%	3.82%	0.83%
氧化渣	107 年 6 月	18.4%	19.8%	4.11%	6.66%	2.90%	1.10%
	107 年 10 月	16.5%	16.7%	3.86%	6.60%	3.08%	1.07%
LD	102 年	16.7%	20.8%	4.01%	4.00%	3.28%	0.72%
氧化渣	107 年 6 月	19.8%	14.7%	4.69%	6.12%	4.46%	1.21%
CS	102 年	16.0%	24.6%	3.62%	5.24%	3.63%	0.84%
氧化渣	107 年 6 月	16.7%	20.4%	3.77%	5.39%	3.60%	1.57%

註：本表為樣本元素濃度(未經過純化)。

表 5-5 煉鋼廠爐渣樣品之微量元素濃度表 (mg/kg)

	採樣時間	Cu	Zn	Sr	Nd	Pb	Cd
LC	102 年	88.70	1381	239.1	11.76	173.8	2.066
還原渣	107 年 6 月	121.8	413.7	636.4	31.55	40.00	1.247
	107 年 10 月	93.26	837.4	682.1	38.91	65.88	1.326
LD	102 年	52.06	115.0	489.6	13.48	8.624	0.170
還原渣	107 年 6 月	90.29	1274	473.3	20.17	59.53	1.518
CS	102 年	5.390	14.26	308.7	14.95	1.645	0.085
還原渣	107 年 6 月	52.11	820.0	268.5	15.53	72.40	1.045
	107 年 6 月(重複採樣)	61.17	672.7	324.3	16.23	49.85	1.025
LC	102 年	139.3	235.5	427.3	27.29	14.15	0.385
氧化渣	107 年 6 月	229.2	449.3	879.8	46.56	29.53	1.095
	107 年 10 月	175.8	283.9	559.7	57.11	5.467	0.675
LD	102 年	239.4	2860	663.2	36.22	127.9	1.679
氧化渣	107 年 6 月	175.9	2043	568.0	40.67	46.56	1.169
CS	102 年	161.4	702.6	450.4	38.45	37.91	0.523
氧化渣	107 年 6 月	216.0	656.7	561.4	45.35	31.78	0.877

註：本表為樣本元素濃度(未經過純化)。

表 5-6 顯示 102 年與 107 年 6 月採樣，爐渣之鋇、鈰同位素比值，表 5-7 顯示所測量爐渣之鉛同位素比值。其中還原渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708269 ~ 0.709838, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -14.2 ~ -16.0, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4284 ~ 2.4375, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1540 ~ 1.1736。氧化渣之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 0.708192 ~ 0.709292, ϵ_{Nd} 之變化範圍為 -15.7 ~ -16.7, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 2.4257 ~ 2.4385, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 之變化範圍為 1.1491 ~ 1.1727。整體來說，還原渣與氧化渣之鋇、鈰同位素比值變化範圍相似，而氧化渣具有較低之鈰同位素比值。

由每一間煉鋼廠爐渣之時間變化來說(102 年與 107 年 6 月之樣本)，LC 還原渣($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708269 \sim 0.708906$, $\epsilon_{\text{Nd}} = -14.9 \sim -16.0$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4354 \sim 2.4375$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1691 \sim 1.1736$)，LD 還原渣($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708411 \sim 0.708413$, $\epsilon_{\text{Nd}} = -14.7 \sim -15.4$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4282 \sim 2.4292$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1540 \sim 1.1574$)，CS 還原渣($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708699 \sim 0.709838$, $\epsilon_{\text{Nd}} = -14.2 \sim -15.6$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4319 \sim 2.4363$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1602 \sim 1.1730$)。在氧化渣方面之同位素比值變化方面，LC 氧化渣($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708190 \sim 0.708474$, $\epsilon_{\text{Nd}} = -15.7 \sim -16.6$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4297 \sim 2.4385$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1691 \sim 1.1736$)，LD 氧化渣($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708524 \sim 0.708715$, $\epsilon_{\text{Nd}} = -16.1$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4257 \sim 2.4325$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1491 \sim 1.1627$)，CS 氧化渣($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708485 \sim 0.709292$, $\epsilon_{\text{Nd}} = -16.1 \sim -16.7$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4335 \sim 2.4355$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1643 \sim 1.1722$)。圖 5-1、圖 5-2 分別顯示還原渣、氧化渣在不同時間之鋇-鈰同位素比值圖。由圖 5-1、圖 5-2 之分析結果可見爐渣之同位素比值在不同時期之變化範圍大，特別是鋇同位素比值，這可能與助熔劑來源改變(同位素比值改變)有關。副料之同位素分析將有助於釐清此一推測。

在爐渣之同位素時序列變化分析上，也增加了 LC 廠在 2018 年 10 月之樣品分析，目的為調查爐渣在短時間之內之同位素特徵變化。由圖 5-1 顯示，2018 年 6 月與 10 月所分析 LC 還原渣之鋇鈰同位素比值一致，由此結果可以推測，還原渣在這兩次採樣時間內可能為同一批來源的副料所產生的，表示短時間內還原渣之同位素比值變化較小。LC 氧化渣之分析方面，由圖 5-2 可見，6 月與 10 月之鋇同位素比值不同，目前推測這兩次氧化渣之差異可能由不同一批副料所產生。

綜觀圖 5-1、圖 5-2 可以發現，三間電弧爐煉鋼廠之爐碴具有各自不同的鋇-釷同位素比值範圍，然而部分工廠可能有相近或範圍重疊的鋇-釷同位素訊號。此時，若加入鉛同位素之分析結果來討論，在不同工廠上有更好的區別能力。如圖 5-3、圖 5-4 顯示，由鋇-釷同位素比值再搭配鉛同位素比值後，三間煉鋼廠之還原碴或氧化碴在鋇-釷-鉛同位素比值上是可區別的，各自有不同同位素特徵值範圍，可以達到辨別不同工廠之目的。然而，由圖 5-3、5-4 可見 102 年與 107 年 6 月樣本之同位素比值差異較大，目前推測與煉鋼廠進料產地會隨時間而改變有關，造成同位素比值有較大之改變。此外，在還原碴分析之中，對 CS 廠進行了重複採樣，其採樣來自兩堆不同之還原碴，目的為釐清同一次採樣不同堆爐碴之變化。由元素分析結果可見不同堆還原碴之主要元素濃度變化很大，表示爐碴組成不均勻，特別是鈣、鎂元素(表 5-4)。而同位素分析結果顯示這兩堆還原碴具有相近之鋇、釷同位素特徵值(圖 5-4)，在鋇-釷-鉛同位素比值上為相近之特徵範圍(圖 5-3)，表示還原碴組成雖不均勻分布，但仍受控於特定之端源。因此，為了探討爐碴中之鋇、釷、鉛的來源與同位素比值變化，本研究也對煉鋼廠副料進行採樣與分析，以釐清鋇、釷、鉛之可能來源，並嘗試從中找出可以掌握爐碴同位素比值特徵變化之方式，其結果於 5.2.2 節中討論。

另外，由元素濃度與同位素之分析結果表(表 5-8、表 5-9)，顯示爐碴樣本之鋇、釷、鉛濃度與其同位素比值並無關係，同位素比值與濃度是獨立的特性。在煉鋼業之中，爐碴同位素比值之變化最主要受控於不同比值之物料混合所控制，且不同物質混合時會受其混合比例不同而改變混合物之同位素比值，因此，爐碴之同位素比值是與端源本身之同位素比值以及其混合比例有關，而與濃度無關，表 5-8、表 5-9 即顯示無相關之結果。

總結本節之分析結果，三間煉鋼廠之還原碴或氧化碴可透過鋇-釷-鉛同位素比值來區分開來。然而，目前由於調查之樣本仍然有限，爐碴隨時間而有不同的同位素比值會是同位素在環境鑑識上最大的挑戰之一。若能夠掌握每一間煉鋼廠每一批煉鋼之爐碴與其同位素比值，建立資料庫，才能真正追蹤每批爐碴之來源。如此一來，鋇-釷-鉛同位素系統就能夠縮小可能來源範圍，甚至可直接找出污染之元凶。

表 5-6 電弧爐煉鋼廠爐渣樣本之鋇、釷同位素比值表

樣本	採樣時間	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
LC	102 年	0.708906	0.000012	0.511876	0.000016	-14.9	0.3
還原渣	107 年 6 月	0.708269	0.000010	0.511820	0.000013	-16.0	0.3
	107 年 10 月	0.708270	0.000012	0.511837	0.000013	-15.6	0.3
LD	102 年	0.708413	0.000015	0.511846	0.000014	-15.4	0.3
還原渣	107 年 6 月	0.708411	0.000014	0.511883	0.000020	-14.7	0.3
CS	102 年	0.709838	0.000013	0.511912	0.000013	-14.2	0.3
還原渣	107 年 6 月	0.708860	0.000014	0.511839	0.000012	-15.6	0.3
	107 年 6 月(重複採樣)	0.708699	0.000011	0.511846	0.000019	-15.5	0.3
LC	102 年	0.708474	0.000012	0.511832	0.000014	-15.7	0.3
氧化渣	107 年 6 月	0.708190	0.000011	0.511788	0.000013	-16.6	0.3
	107 年 10 月	0.708498	0.000013	0.511798	0.000013	-16.4	0.3
LD	102 年	0.708524	0.000017	0.511813	0.000014	-16.1	0.3
氧化渣	107 年 6 月	0.708715	0.000011	0.511814	0.000014	-16.1	0.3
CS	102 年	0.709292	0.000012	0.511814	0.000015	-16.1	0.3
氧化渣	107 年 6 月	0.708485	0.000010	0.511780	0.000016	-16.7	0.3

註：本表為純化後之樣本同位素比值。2 s.e.為儀器測量之標準誤(95%信賴區間)。

表 5-7 電弧爐煉鋼廠爐渣樣本之鉛同位素比值表

樣本	採樣時間	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
LC	102 年	2.4375	0.00022	1.1736	0.00010
還原渣	107 年 6 月	2.4354	0.00026	1.1691	0.00011
	107 年 10 月	2.4335	0.00034	1.1673	0.00015
LD	102 年	2.4292	0.00025	1.1574	0.00012
還原渣	107 年 6 月	2.4284	0.00024	1.1540	0.00010
CS	102 年	2.4319	0.00024	1.1602	0.00011
還原渣	107 年 6 月	2.4324	0.00028	1.1667	0.00013
	107 年 6 月(重複採樣)	2.4363	0.00026	1.1730	0.00012
LC	102 年	2.4385	0.00026	1.1727	0.00012
氧化渣	107 年 6 月	2.4297	0.00030	1.1568	0.00013
	107 年 10 月	2.4366	0.00027	1.1725	0.00011
LD	102 年	2.4325	0.00031	1.1627	0.00013
氧化渣	107 年 6 月	2.4257	0.00024	1.1491	0.00010
CS	102 年	2.4335	0.00026	1.1643	0.00011
氧化渣	107 年 6 月	2.4355	0.00021	1.1722	0.00009

註：本表為純化後之樣本同位素比值。2 s.e.為儀器測量之標準誤(95%信賴區間)。

表 5-8 爐碴樣本之鋇、釹濃度與其同位素比值表

樣本	採樣時間	Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}
LC	102 年	239.1	0.708906	11.76	0.511876	-14.9
還原碴	107 年 6 月	636.4	0.708269	31.55	0.511820	-16.0
	107 年 10 月	682.1	0.708270	38.91	0.511837	-15.6
LD	102 年	489.6	0.708413	13.48	0.511846	-15.4
還原碴	107 年 6 月	473.3	0.708411	20.17	0.511883	-14.7
CS	102 年	308.7	0.709838	14.95	0.511912	-14.2
還原碴	107 年 6 月	268.5	0.708860	15.53	0.511839	-15.6
	107 年 6 月(重複採樣)	324.3	0.708699	16.23	0.511846	-15.5
LC	102 年	427.3	0.708474	27.29	0.511832	-15.7
氧化碴	107 年 6 月	879.8	0.708190	46.56	0.511788	-16.6
	107 年 10 月	559.7	0.708498	57.11	0.511798	-16.4
LD	102 年	663.2	0.708524	36.22	0.511813	-16.1
氧化碴	107 年 6 月	568.0	0.708715	40.67	0.511814	-16.1
CS	102 年	450.4	0.709292	38.45	0.511814	-16.1
氧化碴	107 年 6 月	561.4	0.708485	45.35	0.511780	-16.7

表 5-9 爐碴樣本之鉛濃度與其同位素比值表

樣本	採樣時間	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
LC	102 年	173.8	2.4375	1.1736
還原碴	107 年 6 月	40.00	2.4354	1.1691
	107 年 10 月	65.88	2.4335	1.1673
LD	102 年	8.624	2.4292	1.1574
還原碴	107 年 6 月	59.53	2.4284	1.1540
CS	102 年	1.645	2.4319	1.1602
還原碴	107 年 6 月	72.40	2.4324	1.1667
	107 年 6 月(重複採樣)	49.85	2.4363	1.1730
LC	102 年	14.15	2.4385	1.1727
氧化碴	107 年 6 月	29.53	2.4297	1.1568
	107 年 10 月	5.467	2.4366	1.1725
LD	102 年	127.9	2.4325	1.1627
氧化碴	107 年 6 月	46.56	2.4257	1.1491
CS	102 年	37.91	2.4335	1.1643
氧化碴	107 年 6 月	31.78	2.4355	1.1722

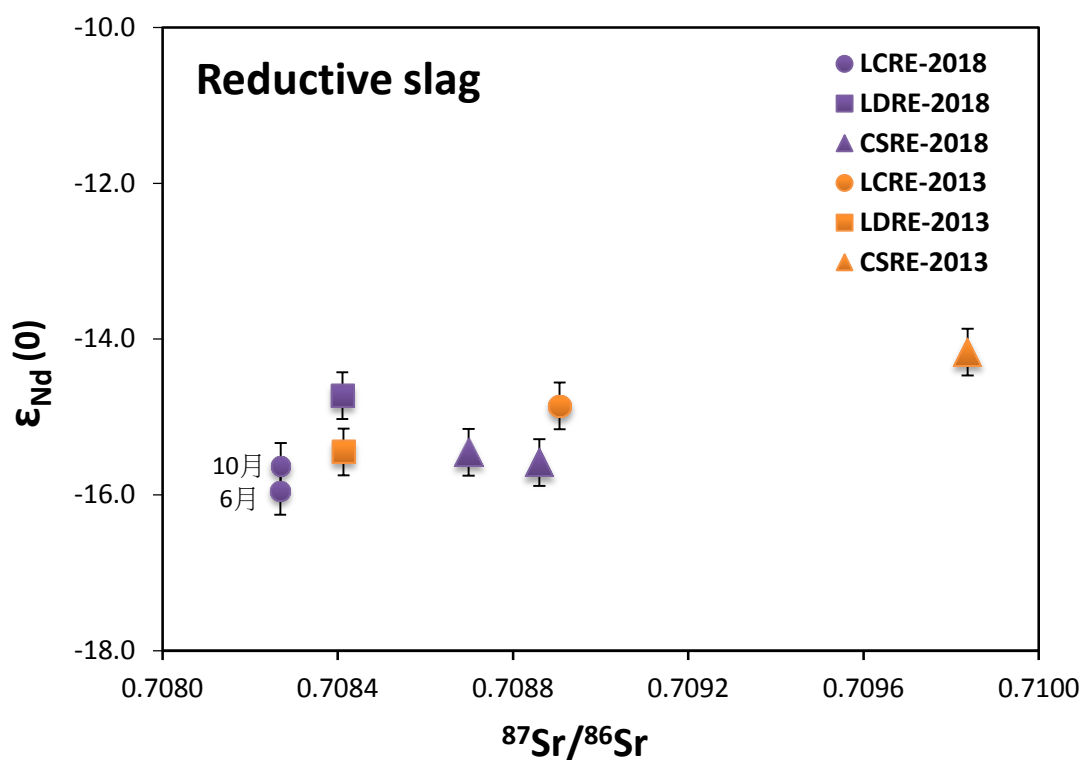


圖 5-1 三間煉鋼廠還原渣之鋁-鈰同位素在不同時間之變化圖

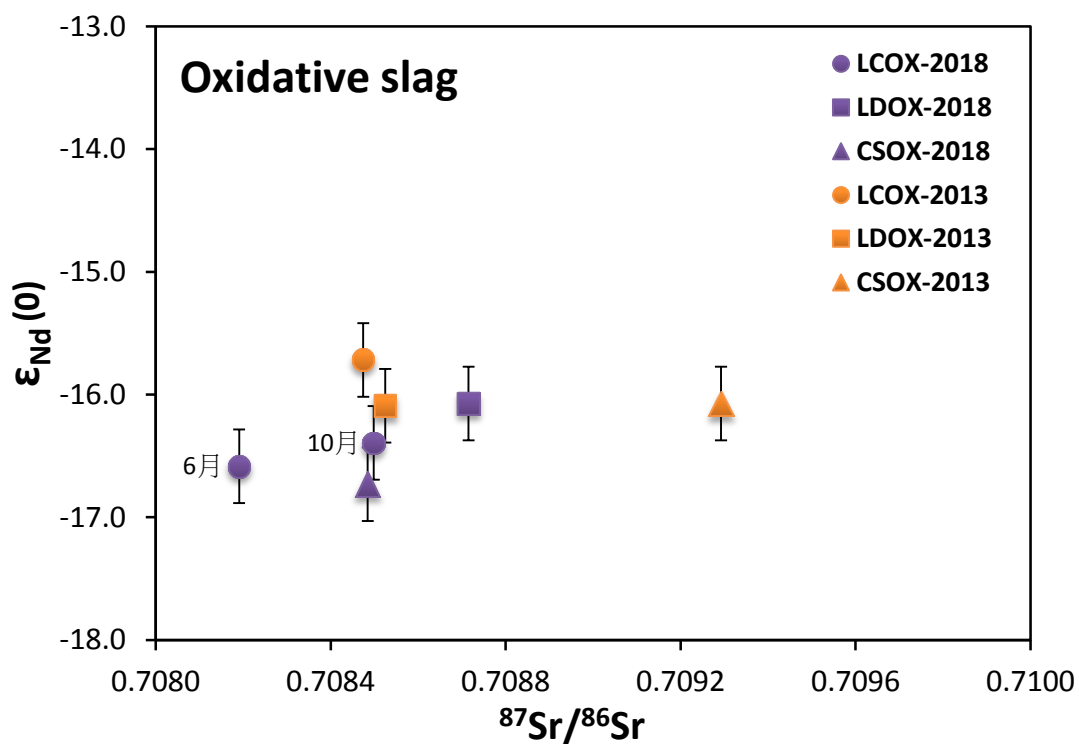


圖 5-2 三間煉鋼廠氧化渣之鋁-鈰同位素在不同時間之變化圖

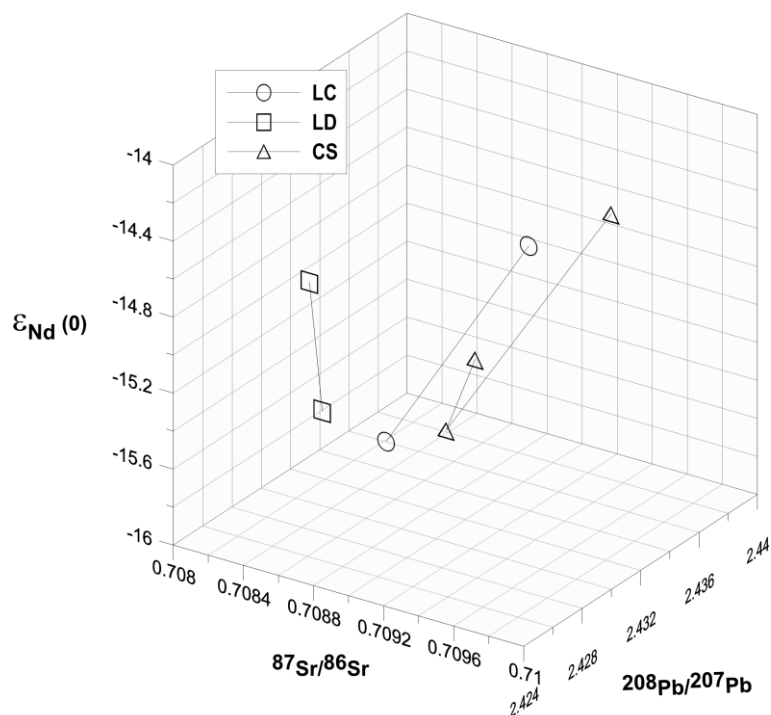


圖 5-3 煉鋼廠還原渣之鋇-釷-鉛同位素組成圖

圖為 LC、LD、CS 廠還原渣樣本在 102 年、107 年 6 月之同位素比值分布圖，其中 CS 廠於 107 年 6 月進行重複採樣，故有三個樣本資料。

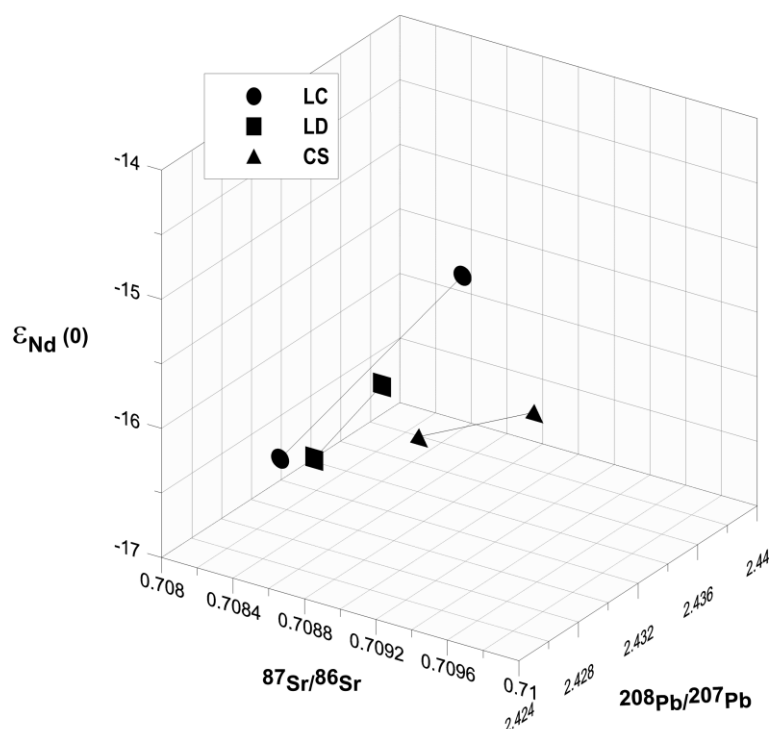


圖 5-4 煉鋼廠氧化渣之鋇-釷-鉛同位素組成圖

圖為 LC、LD、CS 廠氧化渣樣本在 102 年、107 年 6 月之同位素比值分布圖。

5.2.2. 煉鋼廠副料之元素濃度與同位素比值之調查

為了探明副料在電弧爐煉鋼業中，對爐渣同位素比值之影響，本研究亦對三間煉鋼廠之副料進行分析。表 5-10、表 5-11 分別顯示三間煉鋼廠副料之主要元素以及微量元素濃度。由主要元素可見(表 5-10)，石灰、螢石具有最高之鈣含量，鎂球、氧化鎂有最高之鎂含量。由次要、微量元素來看(表 5-11)，鋇元素在石灰中之濃度最高(206 ~ 1695 mg/kg)，矽鐵、螢石次之(108 ~ 192 mg/kg)，而錳鐵、矽錳鐵中濃度最低(0.02 ~ 14.14 mg/kg)。釹元素在矽鐵中濃度最高(11.86 ~ 19.74 mg/kg)，鎂球、氧化鎂次之(2.22 ~ 4.33 mg/kg)，而錳鐵、矽錳鐵以及螢石中最低(< 0.14 mg/kg)。鉛元素在錳鐵、矽錳鐵、鎂球中之濃度較高(3.03 ~ 179 mg/kg)，其餘副料鉛濃度則較低(< 7.45 mg/kg)。

根據 LD 廠所提供之原料使用記錄表(見附錄)，可見煉鋼過程中添加許多副料，包含矽鐵、錳鐵、石灰、氧化鎂、石墨電擊棒、加碳劑、螢石等，其中石灰佔添加副料之 63 % 為最大佔比，其次為加碳劑，佔 21 %，其餘矽鐵、氧化鎂、石墨電擊棒、螢石佔比皆小於 5 %。由原料使用記錄表可推測，煉鋼過程所生產之爐渣中，鋇元素可能主要來自於石灰，釹元素主要與矽鐵有關，鉛元素則有較多的來源。此外要注意的是，廢鋼也有可能為釹、鉛之重要來源，然而廢鋼之來源非常不均勻且較難以掌握，以下內容將探討已採集之副料對爐渣同位素之關係。

表 5-12、表 5-13 分別顯示三間煉鋼廠於 2018 年 6 月所採集之副料，其鋇-釹、鉛同位素比值分析結果，其中也包含 LC 廠 10 月之樣品分析。由表 5-12，三間煉鋼廠所使用之原料具有不同之鋇-釹同位素比值，以石灰來說，LC 石灰 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707723$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -6.4$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4353$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2486$ ，LD 石灰 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707779$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -1.1$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4357$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.5078$ ，CS 石灰 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707812$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -10.2$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4356$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.5439$ ，可見三間工廠商石灰有相似之 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 同位素比值，而 ϵ_{Nd} 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 有很大的差異。其餘副料如矽鐵、矽錳鐵、錳鐵等，於同位素比值上也隨不同工廠有不同的同位素比值，反映出此三間工廠所使用的副料產地不盡相同。在同一間工廠來說，同樣的副料也會因採樣時間不同而有變化(2018 年 6 月與 10 月)，如 LC 石灰($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

$= 0.707723 \sim 0.708313$, $\epsilon_{Nd} = -6.4 \sim -7.6$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4238 \sim 2.4353$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2486 \sim 1.5757$ 、LC 矽鐵($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710213 \sim 0.710693$, $\epsilon_{Nd} = -19.2 \sim -19.9$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4286 \sim 2.4550$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1540 \sim 1.1901$)等。

在已收集之電弧爐煉鋼廠副料之中，由於 LC 錳鐵、LC 矽錳鐵、CS 錳鐵之鋇、釷元素含量非常低，此外，LD 矽錳鐵、LD 螢石、CS 矽錳鐵之釷元素含量亦非常低，因此分析上較難取得足夠量進行同位素比值測量，也因其濃度低，這些副料不是爐渣中鋇或釷的主要來源。鉛元素則在各副料中皆含有足夠量進行鉛同位素比值分析。

根據本節第一段所述，石灰與矽鐵可能為鋇、釷的主要來源，圖 5-5、圖 5-6、圖 5-7 分別為 LC 廠、LD 廠、CS 廠副料之鋇-釷同位素比值圖，圖中也畫出石灰與矽鐵混合之同位素變化曲線。以 LC 廠來說(圖 5-5)，可見爐渣之鋇、釷同位素落在石灰與矽鐵之混合線附近，若考慮石灰與矽鐵隨時間之改變(虛線範圍)，則幾乎能夠確認爐渣之鋇、釷同位素比值是由這兩者所控制。而偏離這個範圍則可能是由於副料(石灰、矽鐵)本身之同位素比值改變或者有額外的鋇、釷來源(如廢鋼)。LD 廠爐渣之鋇-釷同位素比值(圖 5-6)偏離石灰與矽鐵混合線。LD 廠在副料使用上，除加入石灰、矽鐵之外，也會使用螢石與鎂球，其鋇含量分別為次高及第三高之副料。圖 5-6 中也畫出石灰、矽鐵、鎂球三個端源混合之範圍，圖中顯示爐渣訊號落在石灰與鎂球之混合線上，表示 LD 廠爐渣除受石灰與矽鐵影響之外，亦受鎂球、螢石之混合所影響。CS 廠之結果(圖 5-7)顯示爐渣之訊號落在石灰與矽鐵之混合線上，再次說明了石灰與矽鐵對爐渣鋇、釷同位素之重要性。

綜觀圖 5-5、圖 5-6、圖 5-7，可見 102 年之爐渣偏離 107 年混合線較多，這應該是由於不同年度之副料有不同同位素比值(因批次、產地等變化)所致。而同一年度內之分析結果顯示爐渣同位素比值有些落於混合線之外，造成此結果之原因可能有(1)石灰與矽鐵本同位素值就會變化，有比較大之混合範圍(如圖 5-5、圖 5-7)，(2)有其他可能的來源影響同位素比值，例如廢鋼、煉鋼爐體剝落之材料等。雖有些樣本落於混合線之外，但三家工廠之結果顯示爐渣訊號落在這些副料之混合範圍附近，這說明了煉鋼廠副料對爐渣鋇-釷同位素比值之重要性。

在鉛同位素比值方面，圖 5-8、圖 5-9、圖 5-10 分別顯示 LC、LD、CS 廠爐渣與副料之鉛同位素比值圖($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)。由鉛同位素比值圖可見不同副料之鉛同位素比值差異甚大，然而，三間工廠爐渣之鉛同位素皆接近矽鐵或錳鐵(見 CS 廠，圖 5-10)之鉛同位素比值，由此可以推測矽鐵/錳鐵在電弧爐煉鋼業之中為重要之副料，且應為爐渣中鉛之主要來源。

總結以上，由副料之鋁、鈦、鉛同位素分析可見爐渣之鋁、鈦、鉛同位素比值與副料關係非常密切，特別是石灰與矽鐵，此外鎂球與螢石也是影響鋁、鈦同位素比值變化之因素(LD 廠)。由本研究之分析結果顯示鋁-鈦-鉛同位素可用來做為爐渣之示蹤劑，若煉鋼廠進口使用不同地區生產之副料，便可利用副料具有的同位素特徵，對爐渣之同位素比值加以區分並找出它們的來源。然而，這些煉鋼廠因進口副料之廠商或產地會有批次上的不同而不固定，造成爐渣同位素比值改變，增加來源追蹤的困難度。

表 5-10 煉鋼廠副料之主要元素濃度表-107 年 6 月 (w/w %)

LC 廠	採樣時間	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr
矽鐵	107 年 6 月	0.85%	19.4%	0.01%	1.16%	0.11%	0.04%
	107 年 10 月	0.62%	17.5%	< 0.01%	0.90%	0.14%	0.01%
錳鐵	107 年 6 月	0.01%	15.0%	< 0.01%	< 0.01%	68.7%	0.01%
	107 年 10 月	0.01%	14.7%	< 0.01%	0.01%	67.6%	0.02%
矽錳鐵	107 年 6 月	< 0.01%	13.7%	< 0.01%	< 0.01%	60.0%	0.02%
	107 年 10 月	0.01%	13.7%	< 0.01%	0.01%	61.6%	0.04%
石灰	107 年 6 月	59.5%	0.03%	1.04%	0.05%	< 0.01%	< 0.01%
	107 年 10 月	62.5%	0.01%	0.24%	0.01%	0.01%	< 0.01%
LD 廠	採樣時間	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr
LD 矽鐵	107 年 6 月	1.27%	17.8%	0.04%	1.61%	0.33%	< 0.01%
LD 矽錳鐵	107 年 6 月	0.03%	9.72%	0.01%	0.01%	61.8%	0.06%
LD 鎂球	107 年 6 月	1.98%	0.42%	31.4%	0.57%	0.03%	< 0.01%
LD 石灰	107 年 6 月	62.6%	0.09%	1.21%	0.10%	< 0.01%	< 0.01%
LD 螢石	107 年 6 月	39.4%	0.03%	0.08%	0.90%	< 0.01%	< 0.01%
CS 廠	採樣時間	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr
氧化鎂	107 年 6 月	1.39%	1.16%	47.2%	0.50%	0.07%	0.02%
矽鐵	107 年 6 月	1.14%	19.1%	0.03%	1.52%	0.18%	0.03%
錳鐵	107 年 6 月	0.02%	15.8%	< 0.01%	0.01%	70.4%	0.01%
矽錳鐵	107 年 6 月	0.04%	11.1%	0.01%	0.02%	66.4%	0.10%
石灰	107 年 6 月	61.2%	0.02%	0.48%	0.05%	< 0.01%	< 0.01%
	107 年 10 月	50.4%	0.05%	0.50%	0.08%	0.01%	< 0.01%

註：本表為樣本元素濃度(未經過純化)。

表 5-11 煉鋼廠副料之微量元素濃度表 (mg/kg)

LC 廠	採樣時間	Cu	Zn	Sr	Nd	Pb	Cd
矽鐵	107 年 6 月	230.3	3.041	157.2	14.38	0.585	0.192
	107 年 10 月	98.23	1.592	108.1	11.86	4.831	0.172
錳鐵	107 年 6 月	1311	94.40	0.019	0.004	58.38	0.018
	107 年 10 月	1005	133.6	1.912	0.118	179.1	0.020
矽錳鐵	107 年 6 月	1926	23.09	0.078	0.012	27.49	0.055
	107 年 10 月	2927	17.33	0.198	0.020	19.83	0.031
石灰	107 年 6 月	1.438	2.233	1695	0.231	7.449	0.031
	107 年 10 月	0.928	3.821	475.2	1.005	1.066	0.345
LD 廠	採樣時間	Cu	Zn	Sr	Nd	Pb	Cd
矽鐵	107 年 6 月	32.30	2.774	188.4	18.12	3.866	0.453
矽錳鐵	107 年 6 月	225.4	4.887	4.540	0.064	3.034	0.029
鎂球	107 年 6 月	7.432	30.53	35.01	2.224	38.88	0.381
螢石	107 年 6 月	39.45	9.801	192.0	0.040	3.727	0.342
石灰	107 年 6 月	0.808	2.983	1081	0.504	0.439	0.123
CS 廠	採樣時間	Cu	Zn	Sr	Nd	Pb	Cd
氧化鎂	107 年 6 月	5.771	29.13	60.48	4.331	10.40	0.584
矽鐵	107 年 6 月	410.1	5.198	122.4	19.74	4.765	0.659
錳鐵	107 年 6 月	121.5	7.138	0.570	0.020	18.31	0.576
矽錳鐵	107 年 6 月	264.5	30.79	14.14	0.140	20.36	0.578
石灰	107 年 6 月	0.870	3.682	589.6	0.289	0.907	0.223
	107 年 10 月	1.997	52.81	260.2	0.798	6.228	0.243

註：本表為樣本元素濃度(未經過純化)。

表 5-12 電弧爐煉鋼廠副料之鋇、釷同位素比值表

LC 廠	採樣時間	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	0.710693	0.000012	0.511653	0.000016	-19.2	0.3
	107 年 10 月	0.710213	0.000014	0.511617	0.000013	-19.9	0.3
錳鐵	107 年 6 月	-		-		-	
	107 年 10 月	-		-		-	
矽錳鐵	107 年 6 月	-		-		-	
	107 年 10 月	-		-		-	
石灰	107 年 6 月	0.707723	0.000012	0.512311	0.000048	-6.4	0.3
	107 年 10 月	0.708313	0.000014	0.512250	0.000025	-7.6	0.3
LD 廠	採樣時間	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	0.710742	0.000014	0.511566	0.000016	-20.9	0.3
矽錳鐵	107 年 6 月	0.709704	0.000011	-		-	
鎂球	107 年 6 月	0.716390	0.000011	0.511777	0.000019	-16.8	0.3
螢石	107 年 6 月	0.708410	0.000011	-		-	
石灰	107 年 6 月	0.707779	0.000012	0.512580	0.000034	-1.1	0.3
CS 廠	採樣時間	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	0.713181	0.000014	0.511823	0.000019	-15.9	0.3
錳鐵	107 年 6 月	-		-		-	
矽錳鐵	107 年 6 月	0.709573	0.000015	-		-	
氧化鎂	107 年 6 月	0.716629	0.000016	0.512042	0.000024	-11.6	0.3
石灰	107 年 6 月	0.707812	0.000010	0.512117	0.000042	-10.2	0.3
	107 年 10 月	0.708103	0.000013	0.512139	0.000025	-9.7	0.3

註：本表為純化後之樣本同位素比值。2 s.e.為儀器測量之標準誤(95%信賴區間)。

表中 ”-“ 號表示樣本之元素濃度過低，無法進行同位素比值測量。

表 5-13 電弧爐煉鋼廠副料之鉛同位素比值表

LC 廠	採樣時間	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	2.4550	0.00030	1.1901	0.00013
	107 年 10 月	2.4286	0.00027	1.1540	0.00011
錳鐵	107 年 6 月	2.3341	0.00028	1.0685	0.00012
	107 年 10 月	2.3244	0.00032	1.0566	0.00013
矽錳鐵	107 年 6 月	2.3251	0.00029	1.0559	0.00011
	107 年 10 月	2.3222	0.00022	1.0541	0.00009
石灰	107 年 6 月	2.4353	0.00031	1.2486	0.00015
	107 年 10 月	2.4238	0.00034	1.5757	0.00020
LD 廠	採樣時間	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	2.4241	0.00031	1.1472	0.00014
矽錳鐵	107 年 6 月	2.4374	0.00027	1.1619	0.00012
鎂球	107 年 6 月	2.3783	0.00029	1.4359	0.00016
螢石	107 年 6 月	2.4920	0.00030	1.2858	0.00014
石灰	107 年 6 月	2.4357	0.00030	1.5078	0.00017
CS 廠	採樣時間	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
矽鐵	107 年 6 月	2.4372	0.00025	1.1515	0.00011
錳鐵	107 年 6 月	2.4344	0.00031	1.1585	0.00014
矽錳鐵	107 年 6 月	2.4407	0.00027	1.1584	0.00011
氧化鎂	107 年 6 月	2.4260	0.00030	1.2860	0.00014
石灰	107 年 6 月	2.4356	0.00024	1.5439	0.00014
	107 年 10 月	2.4270	0.00023	1.1812	0.00011

註：本表為純化後之樣本同位素比值。2 s.e.為儀器測量之標準誤(95%信賴區間)。

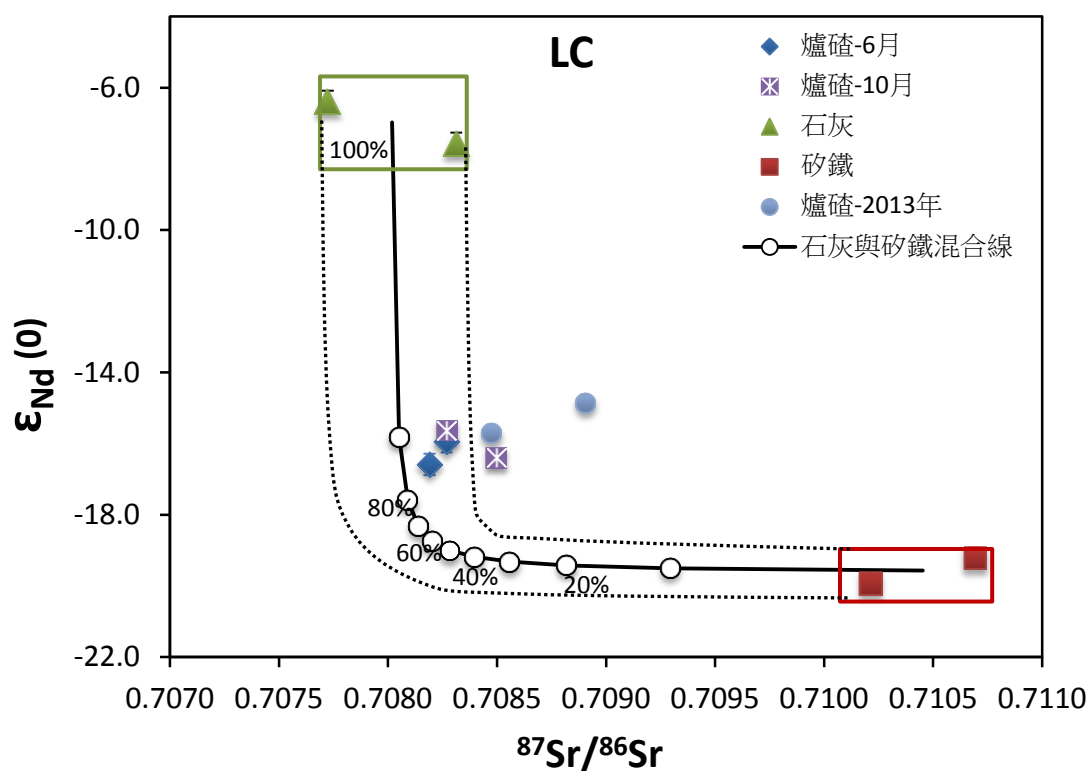


圖 5-5 LC 廠爐渣與副料之銻、釷同位素比值圖

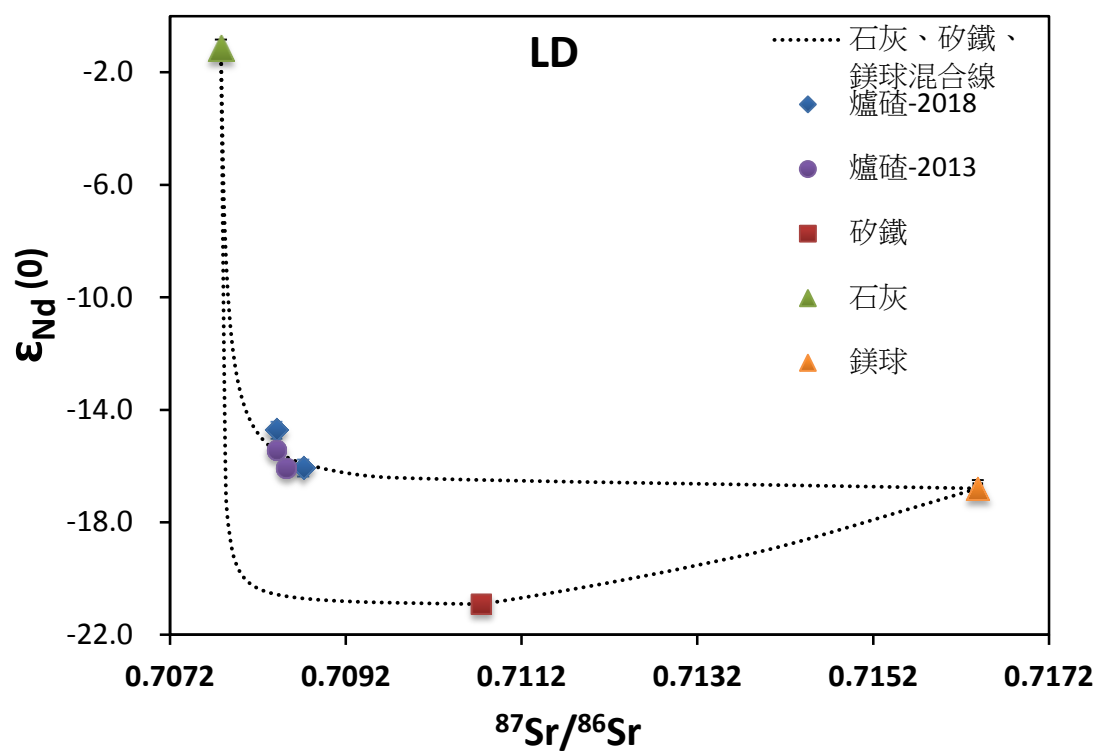


圖 5-6 LD 廠爐渣與副料之銻、釷同位素比值圖

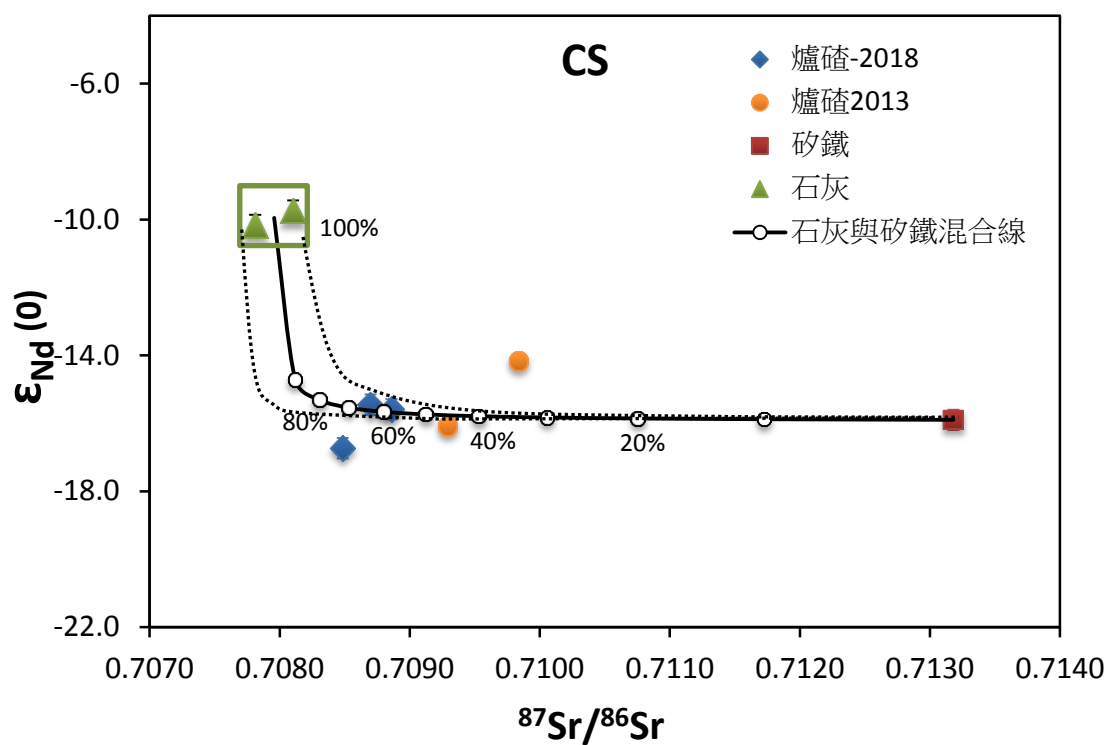


圖 5-7 CS 廠爐渣與副料之銨、鈉同位素比值圖

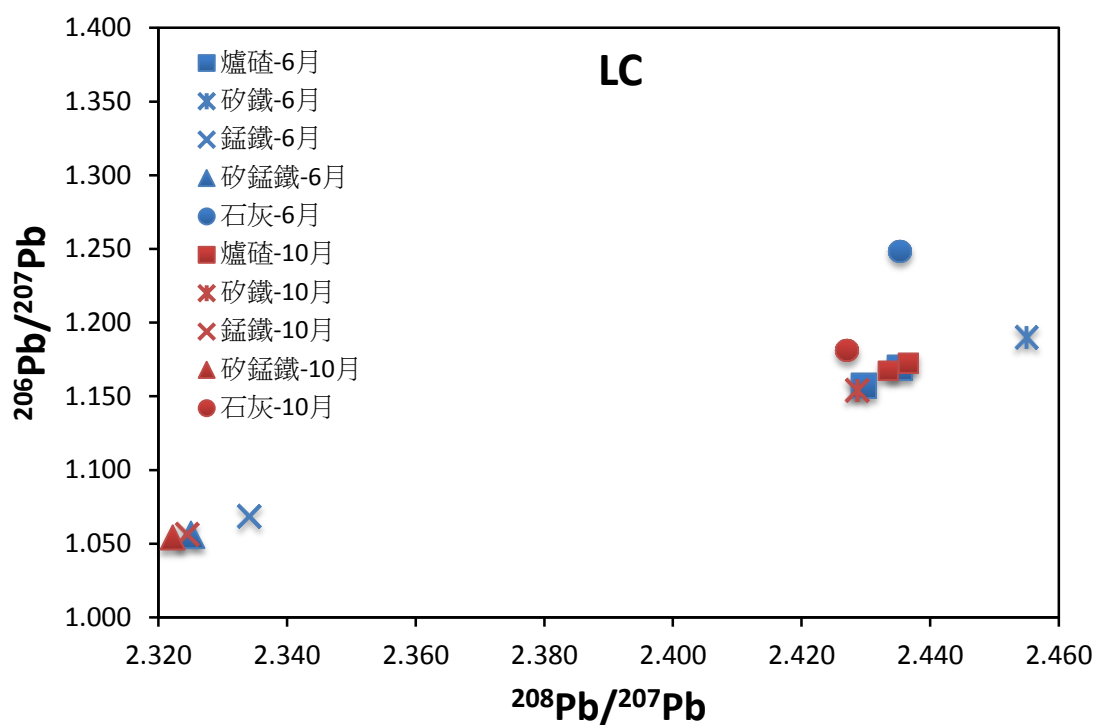


圖 5-8 LC 廠爐渣與副料之鉛同位素比值圖

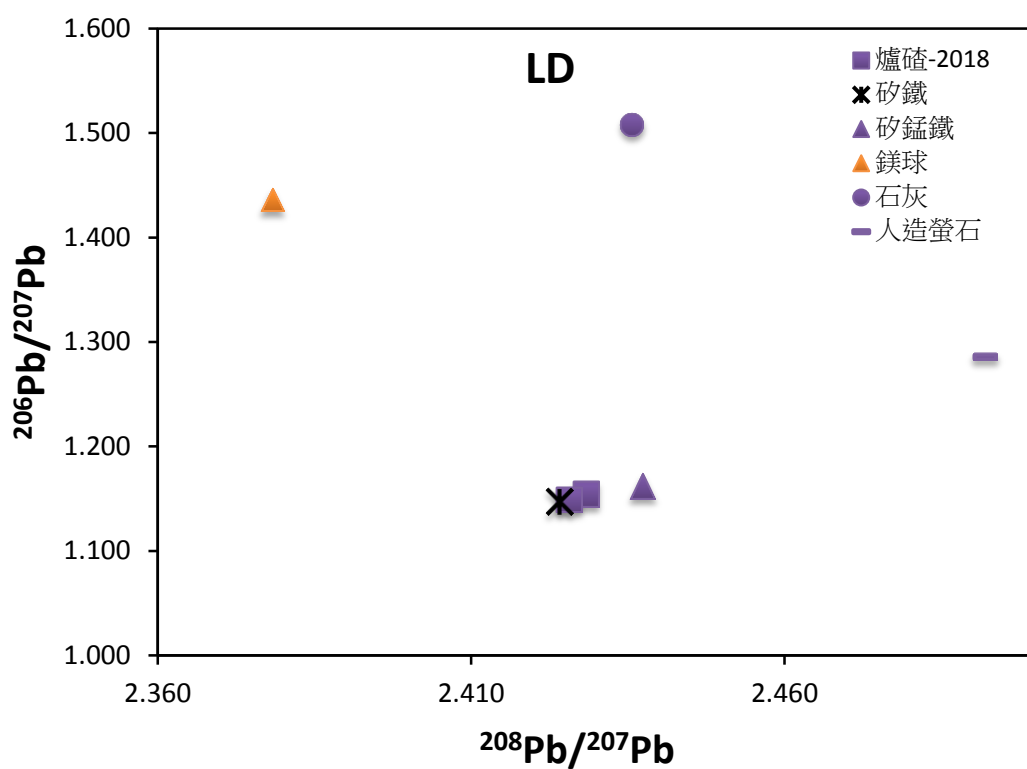


圖 5-9 LD 廠爐渣與副料之鉛同位素比值圖

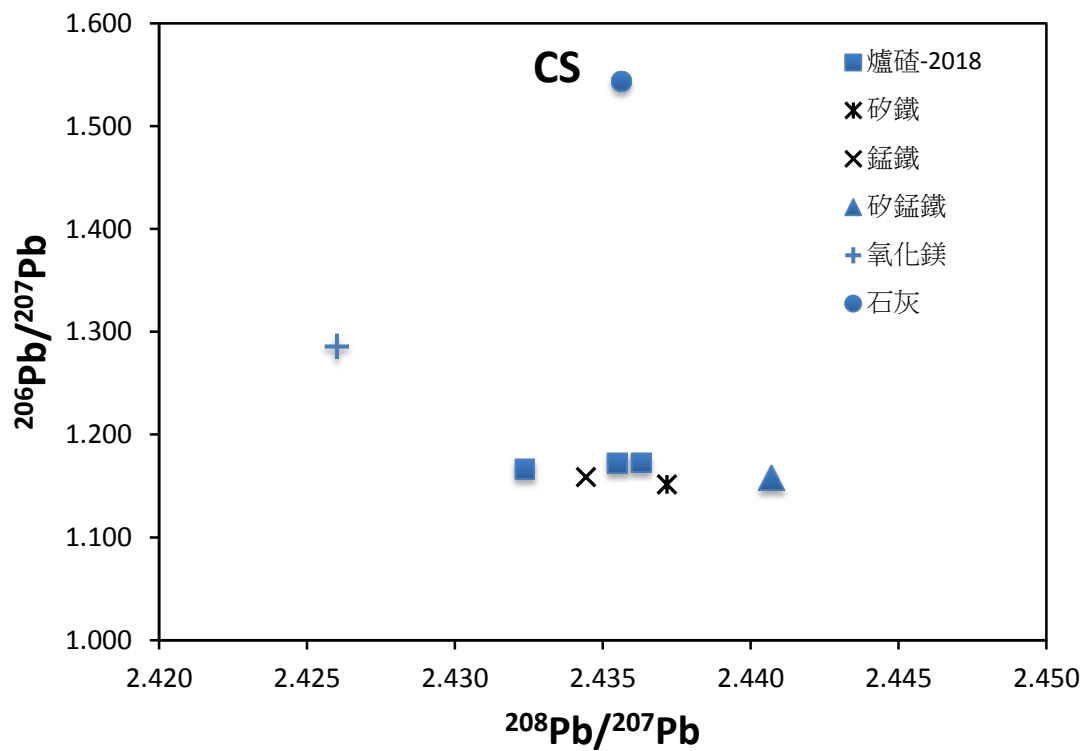


圖 5-10 CS 廠爐渣與副料之鉛同位素比值圖

5.3. 爐碴樣品分析方法精進之測試

為測試樣本前處理方法精進之可能性，本節將討論本研究所使用之消化方式與環檢所之消化方式之比較，以 107 年 6 月所採集之爐碴樣本進行測試。兩種消化方式最大的不同在於消化的時間與酸液的使用，中研院之消化方法為全量消化法，所需時間較長(約需 3 天)且需使用氫氟酸，而環檢所之消化方法為廢棄物消化方法，耗時約 1 天內完成且不需使用氫氟酸，其中時間需求之估計包含樣品消化、酸液轉換、離心等前處理步驟完成至可進行 ICP-MS 測量之所需時間。表 5-14、表 5-15 分別顯示主要、微量元素濃度在兩種方法之測量結果。整體來說，各項元素濃度在 M301.00B 消化結果上有稍微較低一些，特別是鉻、錳、鋁之濃度。由微量元素濃度來看，M301.00B 消化方式所得之濃度較低一些，顯示大部分之微量元素可以由 M301.00B 消化方式所溶解，部分樣品之微量元素仍未被溶解出。

表 5-16、表 5-17 顯示本研究所使用之消化方法與 M301.00B 消化方法在銦、釷以及鉛同位素比值之比較，比較結果顯示兩種方法所測量得到之同位素比值相近，以 LC 還原值來說，中研院消化方法之測量結果為 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708269$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -16.0$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4354$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1691$ ，M301.00B 消化方法之測量結果為 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708233$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -16.1$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4358$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1690$ 。以 LD 還原值來說，中研院之消化方法測量結果為 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708411$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -14.7$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4284$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1540$ ，M301.00B 消化方法之測量結果為 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708398$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -14.5$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4260$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1498$ 。以目前分析結果來說，兩種消化方所測量得到之同位素比值一致，消化方法所產生之同位素比值差異遠小於不同工廠爐碴之同位素比值差異。因此，對爐碴之銦、釷及鉛同位素系統而言，可應用 M301.00B 消化方法來加以精進，如此可節省樣本前處理時間，增加環境樣本分析之效率。

表 5-14 爐渣樣本以不同消化方式所得之主要元素濃度比較表 (w/w %)

樣本	消化方法	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr
LC 還原渣	中研院	27.9%	3.22%	6.84%	4.14%	0.68%	0.05%
	M301.00B	28.6%	3.31%	6.68%	3.30%	0.62%	0.03%
LD 還原渣	中研院	31.8%	3.23%	4.70%	2.84%	0.45%	0.07%
	M301.00B	31.7%	3.45%	4.61%	2.59%	0.43%	0.03%
CS 還原渣	中研院	18.4%	2.15%	17.1%	2.51%	1.03%	0.08%
	M301.00B	18.2%	2.15%	17.1%	2.13%	0.86%	0.04%
LC 氧化渣	中研院	18.4%	19.8%	4.11%	6.66%	2.90%	1.10%
	M301.00B	18.5%	18.8%	3.55%	5.46%	1.05%	0.27%
LD 氧化渣	中研院	19.8%	14.7%	4.69%	6.12%	4.46%	1.21%
	M301.00B	19.8%	13.2%	3.70%	3.49%	1.80%	0.09%
CS 氧化渣	中研院	16.7%	20.4%	3.77%	5.39%	3.60%	1.57%
	M301.00B	16.1%	17.7%	2.97%	3.86%	1.35%	0.11%

註：M301.00B 為環檢所公告之廢棄物消化方法。以 107 年 6 月所採之樣本進行測試。本表為樣本元素濃度(未經過純化)。

表 5-15 爐渣樣本以不同消化方式所得微量元素濃度比較表 (mg/kg)

樣本	消化方法	Cu	Zn	Sr	Nd	Pb	Cd
LC	中研院	121.8	413.7	636.4	31.55	40.00	1.247
還原渣	M301.00B	120.3	434.8	648.0	32.23	40.48	1.200
LD	中研院	90.29	1274	473.3	20.17	59.53	1.518
還原渣	M301.00B	92.77	1159	463.8	19.76	42.83	1.492
CS	中研院	52.11	820.0	268.5	15.53	72.40	1.045
還原渣	M301.00B	50.55	802.7	261.0	14.68	59.81	0.978
LC	中研院	229.2	449.3	879.8	46.56	29.53	1.095
氧化渣	M301.00B	209.6	332.9	903.7	39.74	18.06	1.060
LD	中研院	175.9	2043	568.0	40.67	46.56	1.169
氧化渣	M301.00B	152.4	1357	555.9	27.95	23.01	1.076
CS	中研院	216.0	656.7	561.4	45.35	31.78	0.877
氧化渣	M301.00B	182.6	497.3	542.1	37.60	20.37	0.874

註：M301.00B 為環檢所公告之廢棄物消化方法。以 107 年 6 月所採之樣本進行測試。本表為樣本元素濃度(未經過純化)。

表 5-16 爐渣以兩種消化方所測得之鋇、釷同位素比值表

樣本	消化方法	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s.e.	ϵ_{Nd}	2 s.e.
LC	中研院	0.708269	0.000010	0.511820	0.000013	-16.0	0.3
還原渣	M301.00B	0.708233	0.000011	0.511812	0.000012	-16.1	0.3
LD	中研院	0.708411	0.000014	0.511883	0.000020	-14.7	0.3
還原渣	M301.00B	0.708398	0.000008	0.511896	0.000013	-14.5	0.3
CS	中研院	0.708860	0.000014	0.511839	0.000012	-15.6	0.3
還原渣	M301.00B	0.708835	0.000014	0.511845	0.000017	-15.5	0.3
LC	中研院	0.708190	0.000011	0.511788	0.000013	-16.6	0.3
氧化渣	M301.00B	0.708167	0.000013	0.511805	0.000013	-16.3	0.3
LD	中研院	0.708715	0.000011	0.511814	0.000014	-16.1	0.3
氧化渣	M301.00B	0.708694	0.000012	0.511812	0.000015	-16.1	0.3
CS	中研院	0.708485	0.000010	0.511780	0.000016	-16.7	0.3
氧化渣	M301.00B	0.708493	0.000014	0.511790	0.000011	-16.5	0.3

註：本表為純化後之樣本同位素比值。2 s.e.為儀器測量之標準誤(95%信賴區間)。

表 5-17 爐渣以兩種消化方式所測得之鉛同位素比值表

樣本	消化方法	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.
LC	中研院	2.4354	0.00026	1.1691	0.00011
還原渣	M301.00B	2.4358	0.00032	1.1690	0.00014
LD	中研院	2.4284	0.00024	1.1540	0.00010
還原渣	M301.00B	2.4260	0.00033	1.1498	0.00015
CS	中研院	2.4324	0.00028	1.1667	0.00013
還原渣	M301.00B	2.4343	0.00035	1.1678	0.00016
LC	中研院	2.4297	0.00030	1.1568	0.00013
氧化渣	M301.00B	2.4295	0.00053	1.1565	0.00025
LD	中研院	2.4257	0.00024	1.1491	0.00010
氧化渣	M301.00B	2.4250	0.00050	1.1482	0.00022
CS	中研院	2.4355	0.00021	1.1722	0.00009
氧化渣	M301.00B	2.4350	0.00026	1.1697	0.00011

註：本表為純化後之樣本同位素比值。2 s.e.為儀器測量之標準誤(95%信賴區間)。

5.4. 爐碴樣品之混樣測試

為測試樣品混合之同位素比值與理論值是否相符，本研究也進行樣本混合之測試，以 107 年 6 月取得之樣品中 LC 廠與 CS 廠之氧化碇，分別取 10.01 克與 10.01 克進行混合(1：1 混合)，總重 20.02 克。其中，所取樣本為已研磨過篩之樣本，混合方式為：樣本經由天平秤重後，置入 50 mL 離心管之中，再以試管震盪機(～1500 rpm)使其均勻混合 5 分鐘即完成混合。

樣本混合後之濃度可經由理論計算：

$$C_M = C_A \times f_A + C_B \times f_B$$

$$f_A + f_B = 1, \quad f_A = \frac{W_A}{W_A + W_B}$$

其中 C 為元素濃度，f 代表混合係數，W 為樣品重量，下標 M 代表混合樣品，A、B 代表不同之樣品。樣品混合後之同位素理論值可由以下公式計算(δ 表示同位素比值)：

$$\delta_M = f_A \times \frac{C_A}{C_M} \times \delta_A + f_B \times \frac{C_B}{C_M} \times \delta_B$$

$$f_A \times \frac{C_A}{C_M} + f_B \times \frac{C_B}{C_M} = 1$$

同位素分析結果(表 5-18)顯示，混合樣本之銨、釷、鉛同位素比值量測結果分別為 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708319$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -16.6$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4326$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1642$ ，與理論計算值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708305$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} = -16.7$ ， $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.4327$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1648$)完全一致，由圖 5-11、圖 5-12 分別顯示混樣之銨-釷及鉛同位素理論值落於測量值之誤差範圍內。儘管樣本混合僅進行一次測試，測量結果證實混樣的同位素比值與理論計算值完全相符合，驗證混樣的同位素比值隨樣本混合比例不同而改變，此結果也驗證同位素質譜分析術在環境鑑識之應用上，可推估污染源之相對貢獻量。然而，需要注意的是，應用時仍需注意採樣之系統性、樣本混合均勻程度等細節。

表 5-18 樣品混合測試之主要、微量元素濃度以及同位素比值表

主要元素	重量 (g)	Ca	Fe	Mg	Al	Mn	Cr
LC 氧化碇	10.0144	18.4%	19.8%	4.11%	6.66%	2.90%	1.10%
CS 氧化碇	10.0101	16.7%	20.4%	3.77%	5.39%	3.60%	1.57%
微量元素	重量 (g)	Cu	Zn	Sr	Nd	Pb	Cd
LC 氧化碇	10.0144	229.2	449.3	879.8	46.56	29.53	1.095
CS 氧化碇	10.0101	216.0	656.7	561.4	45.35	31.78	0.877
同位素比值	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2 s.e.	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	2 s.e.	ε _{Nd}		
LC 氧化碇	0.708190	0.000011	0.511788	0.000013	-16.6		
CS 氧化碇	0.708485	0.000010	0.511780	0.000016	-16.7		
混合後理論值	0.708305		0.511784		-16.7		
實際測量值	0.708319	0.000016	0.511789	0.000013	-16.6		
同位素比值	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	2 s.e.	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	2 s.e.			
LC 氧化碇	2.4297	0.00024	1.1568	0.00010			
CS 氧化碇	2.4355	0.00021	1.1722	0.00009			
混合後理論值	2.4327		1.1648				
實際測量值	2.4326	0.00020	1.1642	0.00008			

註：主要元素濃度之單位為 w/w %，微量元素濃度之單位為 mg/kg。本表元素濃度為淨化前之樣本濃度，同位素比值為淨化後所測量。

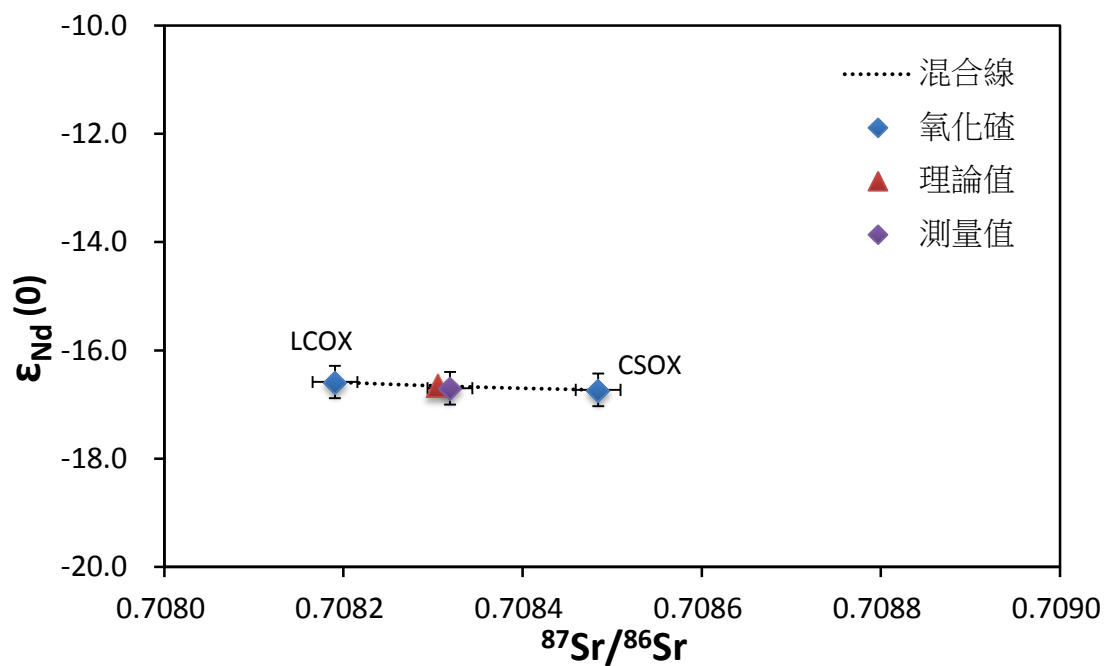


圖 5-11 混樣測試之鐳、鈰同位素比值圖

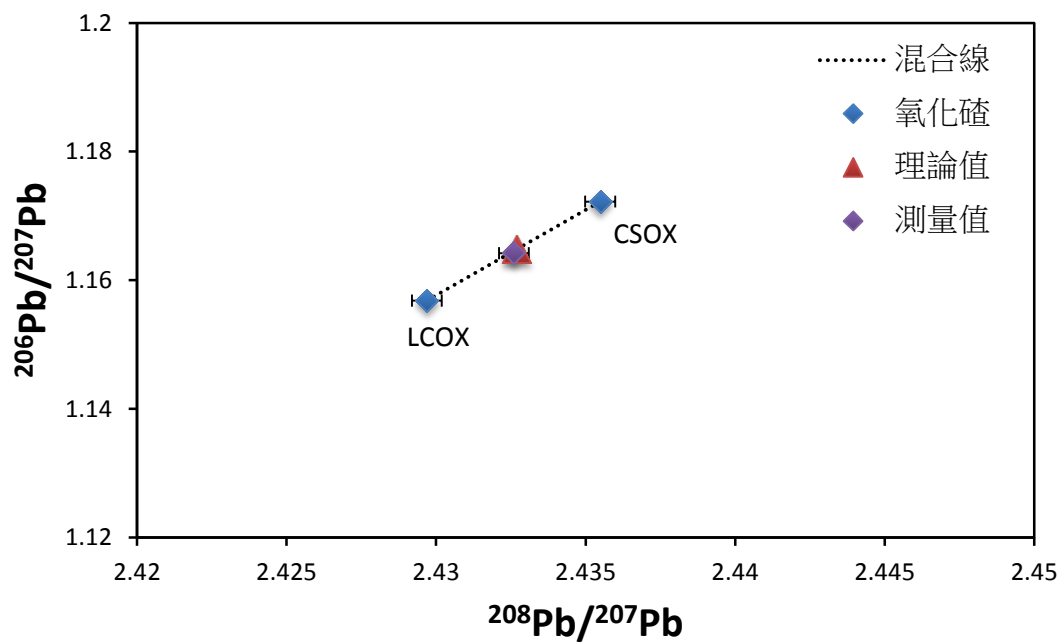


圖 5-12 混樣測試之鉛同位素比值圖

第 6 章 結論與建議

6.1. 結論

本研究為第二年度之計畫，本年度承上一年度建立之技術，繼續調查爐碴之鋇-釷-鉛同位素比值，並且進行金屬同位素於環境鑑識之可行性探討。於 107 年 6 月、10 月完成三間電弧爐煉鋼廠之爐碴與副料之採樣，也完成樣品製備，主要、微量元素濃度分析與鋇-釷-鉛同位素分析。

綜觀爐碴之分析結果，由鋇-釷同位素比值再搭配鉛同位素比值後，三間煉鋼廠之還原碴或氧化碴在鋇-釷-鉛同位素比值上是可區別的，各自有不同同位素特徵值範圍，可達到辨別不同工廠之目的。時間序列分析顯示，102 年與 107 年 6 月樣本之同位素比值差異較大，此結果顯示爐碴同位素比值因不同時期使用不同產地之副料所造成。而同一年之內之爐碴分析結果顯示同位素比值變化較小(以 LC-2018 年 6 月、10 月分析為例)，表示短時間內爐碴之同位素比值變化較小(小於不同年之間之變化)。

經由副料之同位素分析結果顯示了爐碴中之鋇、釷同位素比值主要受控於石灰與矽鐵，鉛同位素比值則反映出鉛主要由矽鐵/錳鐵所貢獻。這些副料外觀看似相同，因其產地不同而具有不同的鋇-釷-鉛同位素比值(受控於生成時之初始元素比及形成時間)，可成為區別不同工廠爐碴之重要關鍵。

本研究於分析過程中瞭解到電弧爐煉鋼業之煉鋼過程中有許多複雜因素會影響同位素比值特徵，嘗試從中找出不同工廠之同位素比值特徵及變化範圍，分析爐碴以及副料之同位素比值，進行完整的調查。根據本研究之結果，以鋇-釷-鉛同位素系統來追蹤爐碴之來源是可行的，分析結果也突顯出使用多重同位素系統之重要性。然而，未來仍需建立台灣地區各工廠之同位素指紋資料庫，並掌握換料時間與副料來源之變化，才能真正達到追本溯源之目的。

另外，本研究也進行了消化方法精進測試以及混樣測試，前者目的為增進爐碴樣品之前處理效率，後者為驗證同位素來源追蹤之理論。分析結果顯示，不同

消化方式可得到一致之同位素比值，顯示爐碴樣本之消化方式可簡化精進。在樣本混合測試方面，結果證實混合後之同位素比值確實與理論值相符，也證實同位素可應用在環境鑑識之追本溯源上。

6.2. 建議

1. 採樣之全面性

為增進同位素在環境鑑識上之示蹤能力，在人力、物力、經費充裕下，每次採樣時都必須做好規劃，盡可能考慮所有可能的來源並且進行採樣與分析，如此一來才能夠得到完整的調查。不論是哪一種污染案件，都必須盡可能考慮所有的端源並進行採樣分析。對不同端源之訊號有良好掌握之後，同位素示蹤分析才能夠完全發揮其效果。

2. 同位素指紋資料庫之建立

欲增進金屬同位素於環境樣品之應用，同位素指紋資料庫的建立是很重要的，資料數據之累積可協助污染來源的判斷。由於台灣環境樣本之同位素分析目前仍為起步階段，資料相當有限，若未來執行相關同位素分析時，可逐步累積檢測數據，建立指紋資料庫。

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(%)						落後原因	
工作內容項目	實際執行情形	差異分析(打√)			實際執行進度 (%)	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%		
精進分析技術							
樣品前處理方法	分析方法精進已進行測試	V			100%		
同位素測量方法	鋁、鉍、鉛同位素測量方法已完成	V			100%		
同位素分析							
樣品混合測試	已取得樣品，並適當混合、消化、純化，並完成同位素分析	V			100%		
環境樣品分析	完成 10 個以上真實環境樣品之同位素比值測量並於 11/7 進行技術轉移	V			100%		
進度報告		V			100%		
計畫進度					100%		
查核點	完成時間	查核點內容說明					
第一次工作報告	107/5/10	進行第一次工作報告					
期中報告	107/7/23	繳交期中報告與期中成果摘要					
期末報告	107/11/15	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。

Aarons, S. M., Aciego, S. M., & Gleason, J. D. (2013). Variable HfSrNd radiogenic isotopic compositions in a Saharan dust storm over the Atlantic: Implications for dust flux to oceans, ice sheets and the terrestrial biosphere. *Chemical Geology*, **349-350**, 18-26.

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.

Biscaye, P. E., Grousset, F. E., Revel, M., Van der Gaast, S., Zielinski, G. A., Vaars, A., & Kukla, G. (1997). Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **102**(C12), 26765-26781.

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

Bozlaker, A., Prospero, J. M., Price, J., & Chellam, S. (2017). Linking Barbados Mineral Dust Aerosols to North African Sources Using Elemental Composition and Radiogenic Sr, Nd, and Pb Isotope Signatures. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **123**(2), 1384-1400.

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.
- Chen, J., Li, G., Yang, J., Rao, W., Lu, H., Balsam, W., Sun, Y., & Ji, J. (2007). Nd and Sr isotopic characteristics of Chinese deserts: Implications for the provenances of Asian dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(15), 3904-3914.
- Cheng, M.-C., You, C.-F., Lin, F.-J., Huang, K.-F., & Chung, C.-H. (2011). Sources of Cu, Zn, Cd and Pb in rainwater at a subtropical islet offshore northern Taiwan. *Atmospheric Environment*, **45**(11), 1919-1928.
- Chiarizia, R., Horwitz, E. P., & Dietz, M. L. (1992). ACID DEPENDENCY OF THE EXTRACTION OF SELECTED METAL IONS BY A STRONTIUM.SELECTIVE EXTRACTION CHROMATOGRAPHIC RESIN: CALCULATEDVS.EXPERIMENTAL CURVES*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **10**(2), 337-361.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., & Perdrix, E. (2006). Tracing Source Pollution in Soils Using Cadmium and Lead Isotopes. *Environmental Science & Technology*, **40**(8), 2525-2530.
- DePaolo, D. J., & Wasserburg, G. J. (1976). Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*, **3**(5), 249-252.
- Dolgoplova, 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.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Molek, M., Grygar, T., & Zeman, J. (2006). Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, **142**(3), 409-417.
- Finnigan™ Neptune Multicollector Software Version 3.1 Operating Manual.
Retrieved from
<http://wwz.ifremer.fr/neptune/content/download/27931/388664/file/>
- Francová, A., Chrástný, 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.

- Gao, B., Zhou, H., Liang, X., & Tu, X. (2013). Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments. *Environ Pollut*, **181**, 340-343.
- 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.
- Grousset, F. E., Rognon, P., Coudé-Gaussen, G., & Pédemay, P. (1992). Origins of peri-Saharan dust deposits traced by their Nd and Sr isotopic composition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **93**(3), 203-212.
- 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.
- Hopper, J. F., Ross, H. B., Sturges, W. T., & Barrie, L. A. (1991). Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, **43**(1), 45-60.
- 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.
- Hsu, S.-C., Liu, S. C., Jeng, W.-L., Lin, F.-J., Huang, Y.-T., Candice Lung, S.-C., Liu, T.-H., & Tu, J.-Y. (2005). Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long-range transport or local pollution emissions. *Science of The Total Environment*, **347**(1), 111-121.
- 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.
- Jeon, S.-k., Kwon, M. J., Yang, J.-s., & Lee, S. (2017). Identifying the source of Zn in soils around a Zn smelter using Pb isotope ratios and mineralogical analysis. *Science of The Total Environment*, **601-602**, 66-72.
- Klaminder, J., Farmer, J. G., & MacKenzie, A. B. (2011). The origin of lead in the organic horizon of tundra soils: Atmospheric deposition, plant translocation from the mineral soil or soil mineral mixing? *Science of The Total Environment*,

409(20), 4344-4350.

- Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., & Millet, M. (2008a). Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. *Environmental Science & Technology*, **42**(3), 692-698.
- Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., & Aubert, D. (2008b). Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps. *Applied Geochemistry*, **23**(6), 1703-1714.
- Lahd Geagea, M., 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.
- Lee, C. S. L., Li, X.-D., Zhang, G., Li, J., Ding, A.-J., & Wang, T. (2007). Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—Evidence of the long-range transport of air contaminants. *Atmospheric Environment*, **41**(2), 432-447.
- Lupker, M., Aciego, S. M., Bourdon, B., Schwander, J., & Stocker, T. F. (2010). Isotopic tracing (Sr, Nd, U and Hf) of continental and marine aerosols in an 18th century section of the Dye-3 ice core (Greenland). *Earth and Planetary Science Letters*, **295**(1), 277-286.
- Majestic, B. J., Anbar, A. D., & Herckes, P. (2009). Stable Isotopes as a Tool to Apportion Atmospheric Iron. *Environmental Science & Technology*, **43**(12), 4327-4333.
- 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.
- Mead, C., Herckes, P., Majestic, B. J., & Anbar, A. D. (2013). Source apportionment of aerosol iron in the marine environment using iron isotope analysis. *Geophysical Research Letters*, **40**(21), 5722-5727.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I. W., Cundy, A. B., & Lewis, J. T. (1997). Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environmental Science & Technology*, **31**(8), 2277-2286.
- Moretti, G., Barbante, C., Cairns, W. R. L., Guidi, F., & Fanari, F. (2009). ISOTOPIC LEAD RATIO ANALYZED BY ICP-MS IN SOME METALLIC SLAGS COMING FROM LOCRI EPIZEPHIRI (MAGNA GRAECIA, SOUTH ITALY). *METALLURGIA ITALIANA*(7-8), 33-39.

- Morton-Bermea, O., Rodríguez-Salazar, M. T., Hernández-Alvarez, E., García-Arreola, M. E., & Lozano-Santacruz, R. (2011). Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. *Chemie der Erde - Geochemistry*, **71**(2), 189-195.
- 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.
- Rao, W., Tan, H., Chen, J., Ji, J., Chen, Y., Pan, Y., & Zhang, W. (2015). Nd–Sr isotope geochemistry of fine-grained sands in the basin-type deserts, West China: Implications for the source mechanism and atmospheric transport. *Geomorphology*, **246**, 458-471.
- Sangster, D. F., Outridge, P. M., & Davis, W. J. (2000). Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews*, **8**(2), 115-147.
- 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.
- Song, S., Mathur, R., Ruiz, J., Chen, D., Allin, N., Guo, K., & Kang, W. (2016). Fingerprinting two metal contaminants in streams with Cu isotopes near the Dexing Mine, China. *Science of The Total Environment*, **544**, 677-685.
- Souto-Oliveira, C. E., Babinski, M., Araújo, D. F., & Andrade, M. F. (2018). Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination. *Science of The Total Environment*, **626**, 1350-1366.
- 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.
- Townsend, A. T., & Seen, A. J. (2012). Historical lead isotope record of a sediment core from the Derwent River (Tasmania, Australia): A multiple source environment. *Science of The Total Environment*, **424**, 153-161.
- Wen, H., Zhang, Y., Cloquet, C., Zhu, C., Fan, H., & Luo, C. (2015). Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb–Zn mining district in China using

- cadmium and lead isotopes. *Applied Geochemistry*, **52**, 147-154.
- Widory, D., Liu, X., & Dong, S. (2010). Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM_{2.5}) in Beijing. *Atmospheric Environment*, **44**(30), 3679-3687.
- Wiederhold, J. G. (2015). Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*, **49**(5), 2606-2624.
- Yao, P.-H., Shyu, G.-S., Chang, Y.-F., Chou, Y.-C., Shen, C.-C., Chou, C.-S., & Chang, T.-K. (2015). Lead Isotope Characterization of Petroleum Fuels in Taipei, Taiwan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **12**(5).
- 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

- ◆ 107 年 LC、LD、CS 煉鋼廠採樣之樣品圖片彙整
- ◆ LD 煉鋼廠原料使用記錄(107 年 5 月份)
- ◆ AG MP-1 樹脂之純化步驟示意圖與沖提曲線結果
- ◆ 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(107 年)
- ◆ 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

107 年 LC、LD、CS 煉鋼廠採樣之樣品圖片彙整

LC 廠樣品圖(107 年 6 月)



氧化碴



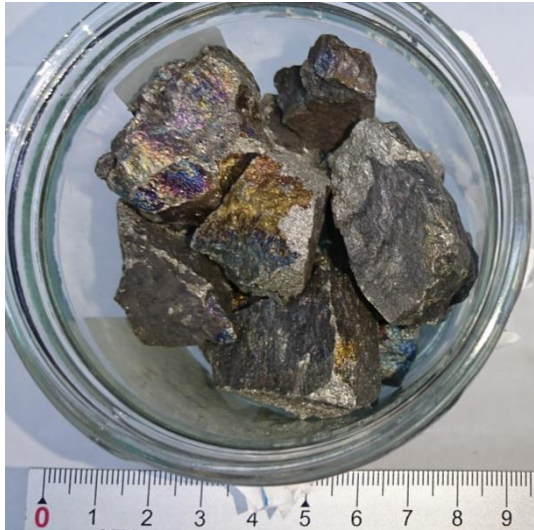
還原碴



石灰



矽鐵



錳鐵



矽錳鐵

LD 廠樣品圖



氧化渣



還原渣



石灰



螢石



矽鐵



矽錳鐵



鎂球

CS 廠樣品圖



氧化渣



石灰



還原渣



還原渣 2



矽鐵



矽錳鐵



錳鐵



氧化鎂

LC 廠樣品圖(107 年 10 月)



氧化渣



還原渣



石灰



矽鐵



錳鐵

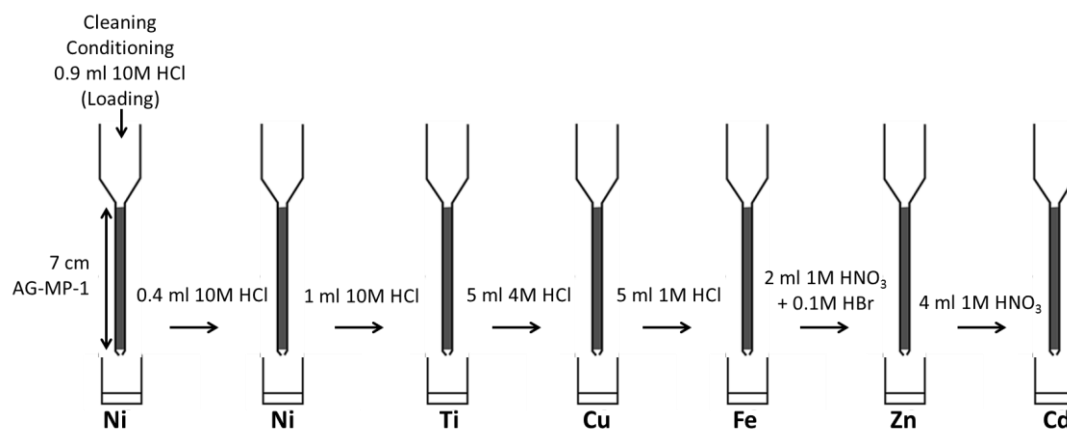


矽錳鐵

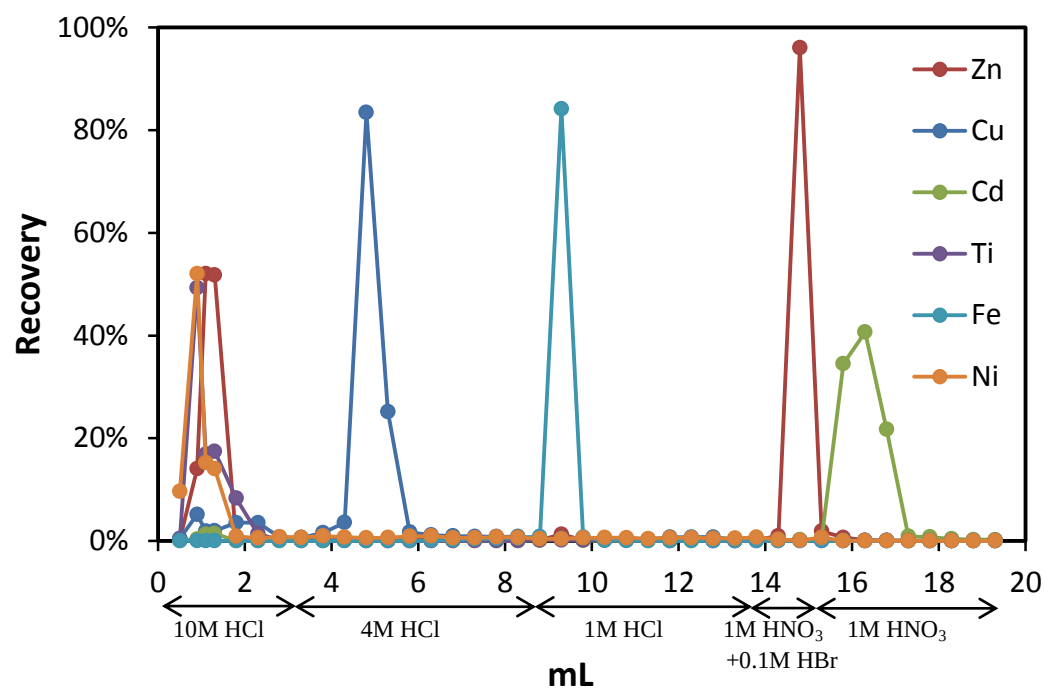
LD 煉鋼廠原料使用記錄 (107 年 5 月份)

	原料(公噸)								產品
日期	廢鋼鐵	矽鐵	錳鐵	石灰	氧化鎂	石墨電 擊棒	加碳劑	螢石	鋼胚
1	1198.7	1.68	0	48.5	3.82	3.76	14.59	1.84	1007.05
2	893.6	1.25	0	34.75	2.72	1.78	11.69	1.45	795.66
5	1118.1	1.41	0	43.08	3.54	1.46	15.47	1.88	982.56
6	1460.7	3.07	0	55.89	6.08	2.93	17.96	2.35	1284.86
7	988.9	2.32	0	42.1	0.41	3.88	13.32	1.89	867.61
8	1132.4	2.58	0	42.5	0.9	0.31	12.27	2.42	1007.77
9	1004.4	2.32	0	36.56	3.01	6.63	11.4	2.19	886.05
11	1238	2.83	0	43.02	3.62	1.57	15.56	2.72	1095.3
12	1323.9	2.85	0	46.1	3.93	2.84	16.21	2.02	1168.53
13	1418.9	3.19	0	49.98	4.24	1.57	18.36	2.67	1267.23
14	997.2	2.09	0	35.17	3.04	1.88	13.34	2.39	896.3
15	1113.4	2.42	0	39.07	2	1.57	16.11	2.55	977.49
16	1120.5	2.3	0	38.78	2.4	1.89	14.72	2.64	1010.92
18	1033.6	2.74	0	36.28	3.11	1.47	10.86	1.77	889.93
19	1118.7	2.57	0	39.55	3.33	2.37	11.69	1.98	967.94
20	832.6	2.28	0	28.36	2.42	2.2	8.92	1.11	667.05
21	917.8	2.29	0	33.42	3.02	00	8.91	1.43	756.2
22	490.7	1.34	0	18	1.52	2.77	5.9	0.83	423.47
23	917.8	2.32	0	32.83	2.7	0.31	11.43	1.77	808.74
25	318	0.66	0	10.65	0.9	1.56	3.24	0.59	235.62
26	816.3	1.69	0	29.1	2.41	1.57	10.34	1.58	729.14
27	306.6	0.63	0	10.74	0.9	1.2	5.62	0.67	261.09
28	680.6	1.42	0	26.04	2.41	0	8.37	1.61	624.06
29	919.2	2.19	0	32.2	2.72	1.78	9.7	2.22	810.33
30	1018	2.01	0	35.77	3.01	2.85	10.43	2.16	893.11
總和	24378.60	52.43	0	888.48	68.16	50.15	296.43	46.70	21313.99
百分比	94.56%	0.20%	0%	3.45%	0.26%	0.19%	1.15%	0.18%	
副料佔比		3.74%	0%	63.4%	4.86%	3.58%	21.14%	3.33%	

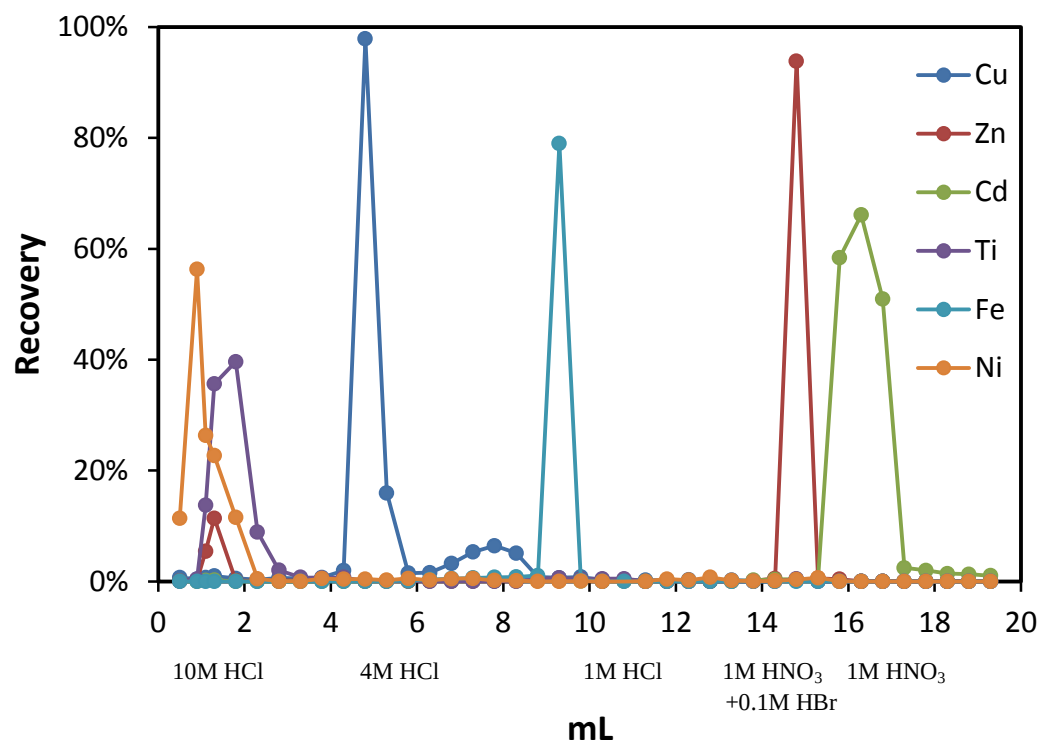
AG MP-1 樹脂之純化步驟示意圖與沖提曲線結果



銅、鐵、鋅、鎘之化學純化步驟示意圖



標準品 BHVO-2 經由 AG MP-1 樹脂純化之沖提曲線



LC 廠氧化碲經由 AG MP-1 樹脂純化之沖提曲線

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
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)
高解析度-感應耦合電漿質譜儀 (HR-ICP-MS, Thermo-Fisher Scientific, Element XR)	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)	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

樣品研以球磨機研磨後並過篩(100 mesh)，以震盪機均勻化後適當保存。

➤ 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°C 條件進行微波消化(ramp time: 30 min; hold time: 30 min)。依此條件進行重複步驟共二次。(微波消化裝置 MARS 6 (CEM)，選擇 classic → 選擇消化方法 sinica new 2018。)
4. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(約 100°C)。
5. 加入 10 mL 濃鹽酸溶解後再倒回消化管內，以步驟 3 之條件再進行消化二次。
6. 將消化液倒入 PFA beaker，放置於加熱板上將酸液蒸乾(約 100°C)。
7. 加入 1mL 濃硝酸後經由超音波震盪幫助溶解樣品，加入超純水 9 mL，待上機測量時依需要量稀釋。
8. 若有未溶之固體，將液體倒入離心管，離心(4500 rpm; 10 min)後取上清液以分離未溶解之固體。

➤ **樣品化學純化(鋇-釷-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。

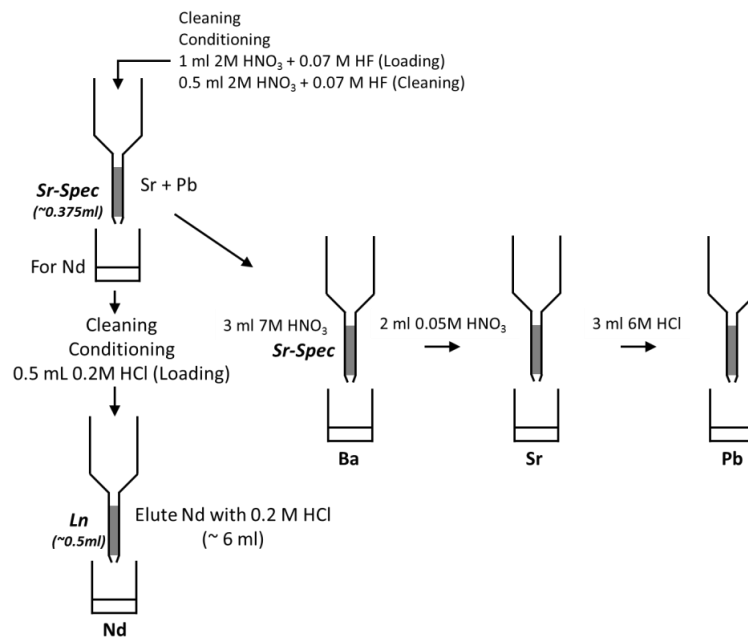
鋇、鉛化學純化步驟

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 μ m, bed volume: 350 μ L，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，此部分為釷及其他主要元素。
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，此步驟主要將鋇沖提出。
9. 加入 0.75 mL 2M 硝酸沖洗。
10. 加入 2 mL 0.05M 硝酸，此步驟收集鋇。
11. 加入 3mL 3M 鹽酸沖洗。
12. 加入 3mL 6M 鹽酸，此步驟收集鉛。

釷之化學純化步驟：

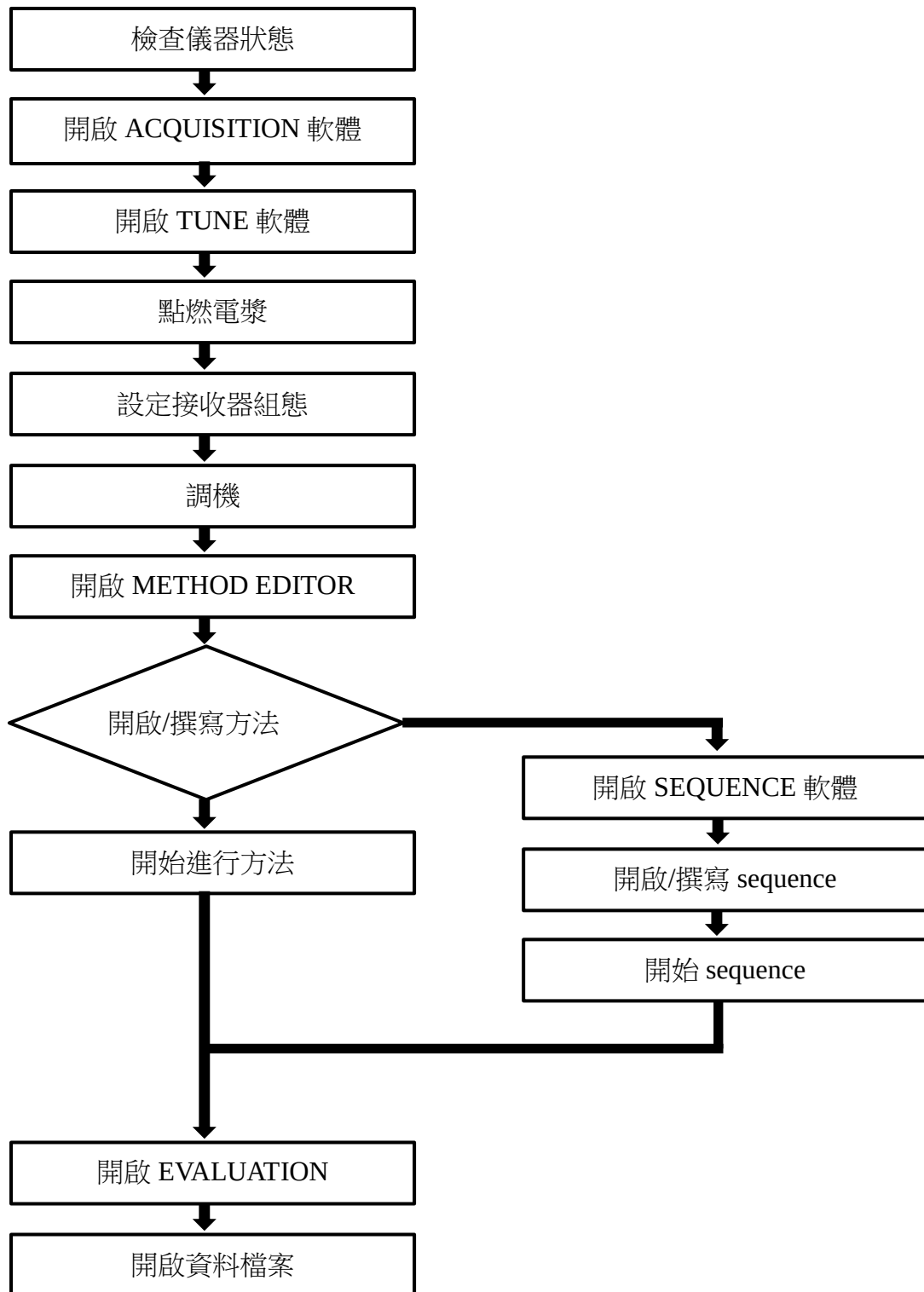
1. 將前一步驟 5 之溶液蒸乾，加入 0.5 mL 0.2M 鹽酸溶解。
2. 將 PP 管柱 (ID: 6.2 mm) 置於管柱架上，填入 LN 樹脂 (Eichrom, 100-150 μ m, bed volume: 500 μ L，高度約 1.5 公分)。

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，主要收集釷。
 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。
- 將純化後所收集之釷、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。
 - 鉛部分在純化沖提過程中也會沖出有機物，在蒸乾後應先加入 200 μ L 濃硝酸去除有機物，再蒸乾、溶解於濃酸後稀釋至 0.6M 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(107 年)

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。

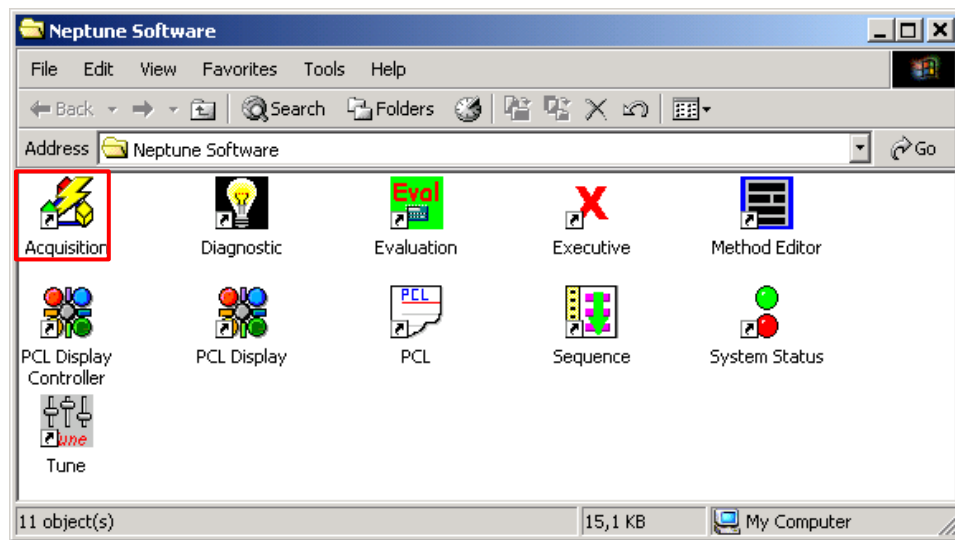


儀器狀態表

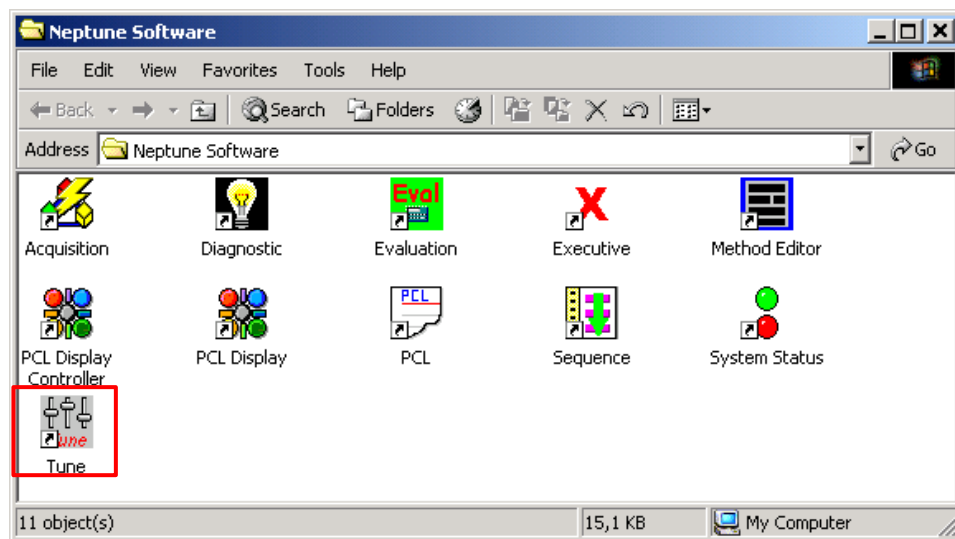


主電源開關

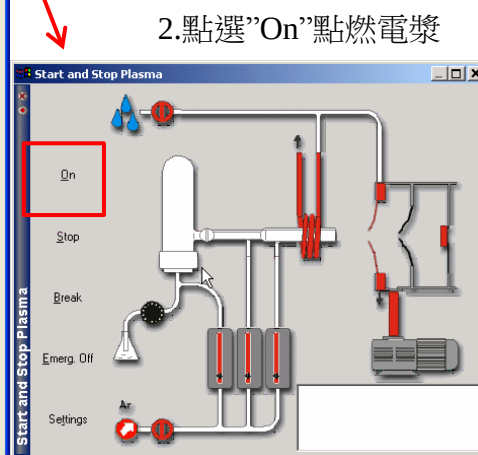
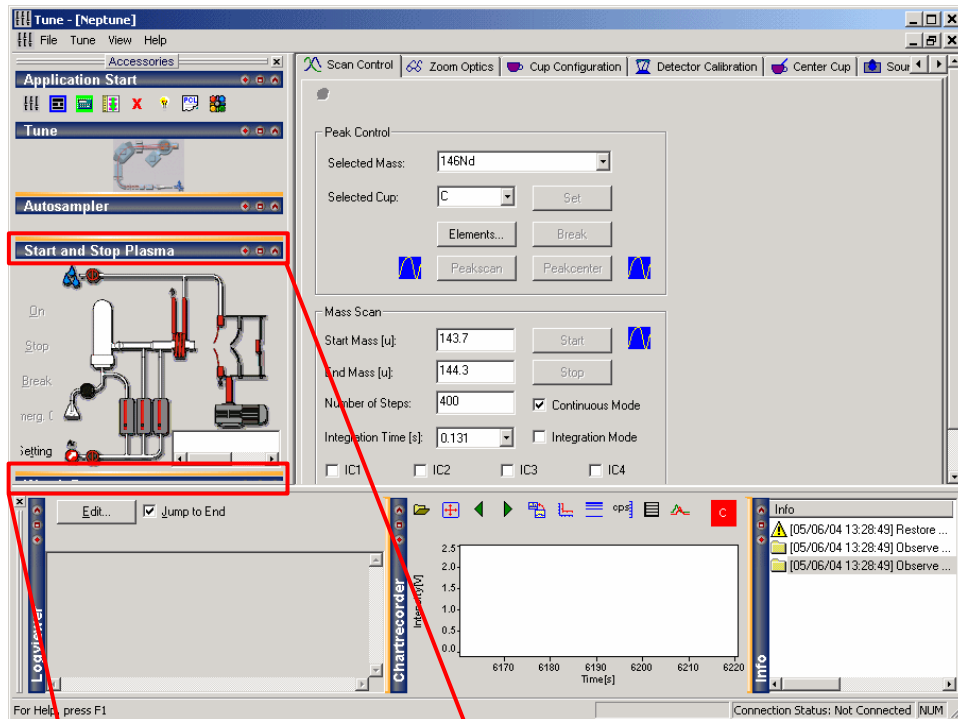
- 由工作電腦打開 Acquisition 軟體
確定儀器與電腦連線



- 開啟 Tune 軟體

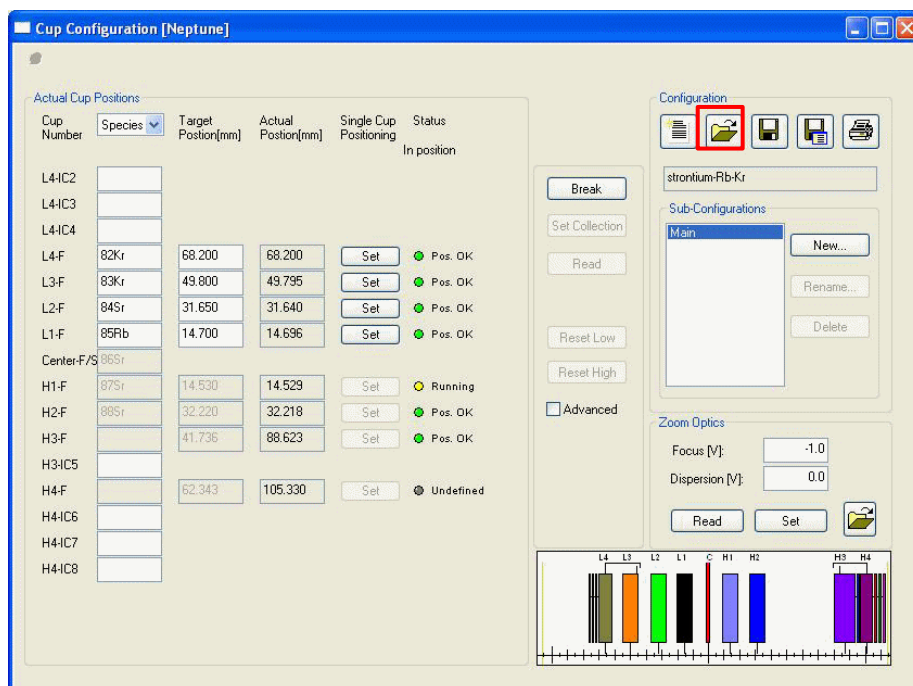


➤ 點燃電漿

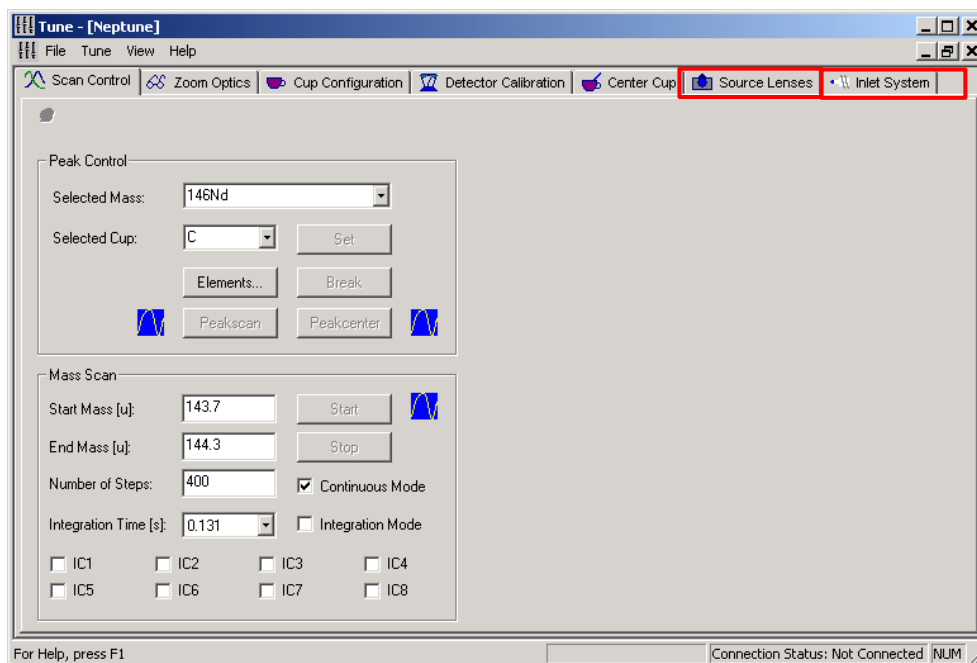


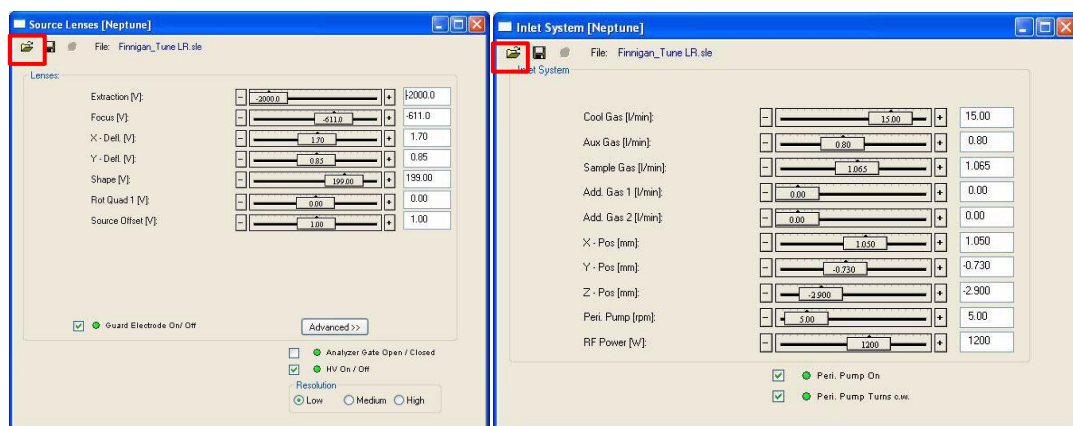
➤ 設定接收器組態

2.1. 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



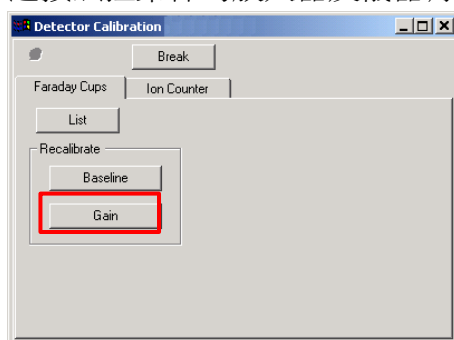
2.2. 由 Source lenses 與 Inlet system 開啟舊檔，打開已建立之方法(不同同位素系統所設定之參數不同)





2.3. 訊號放大器校正

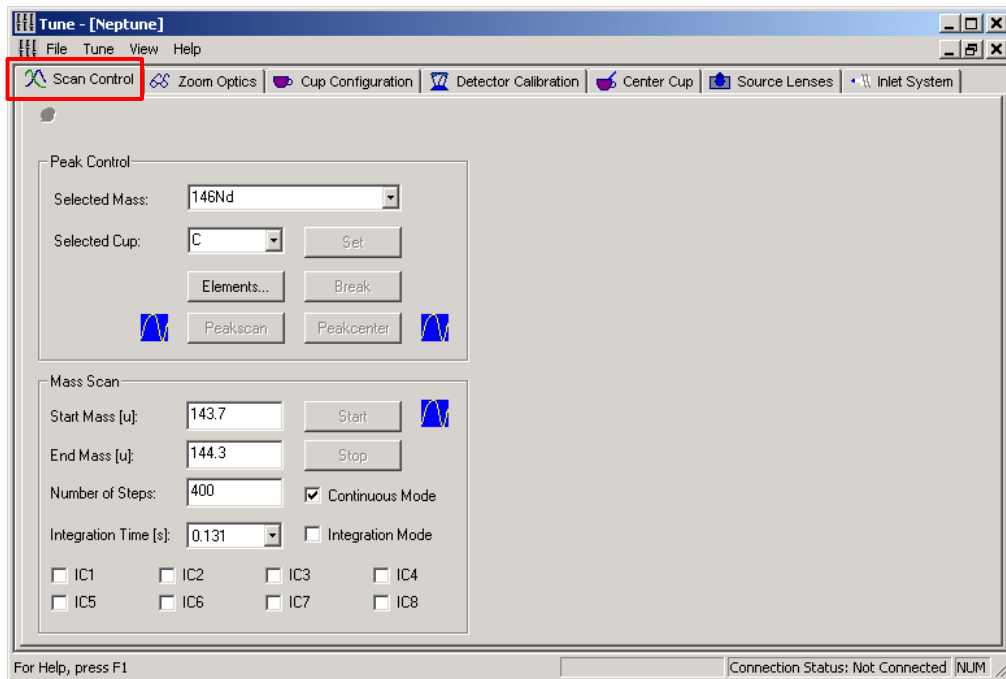
校正連接法拉第杯的放大器及儀器背景訊號，點選”Gain”



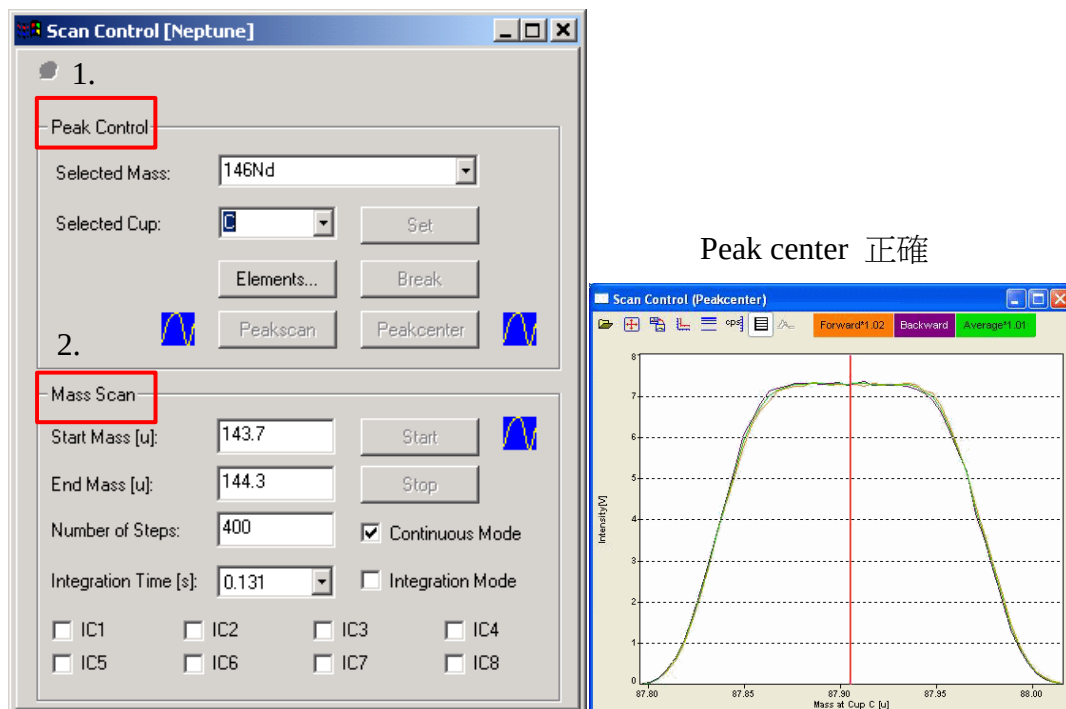
待設定完後等待儀器暖機 1~2 小時

➤ 調機

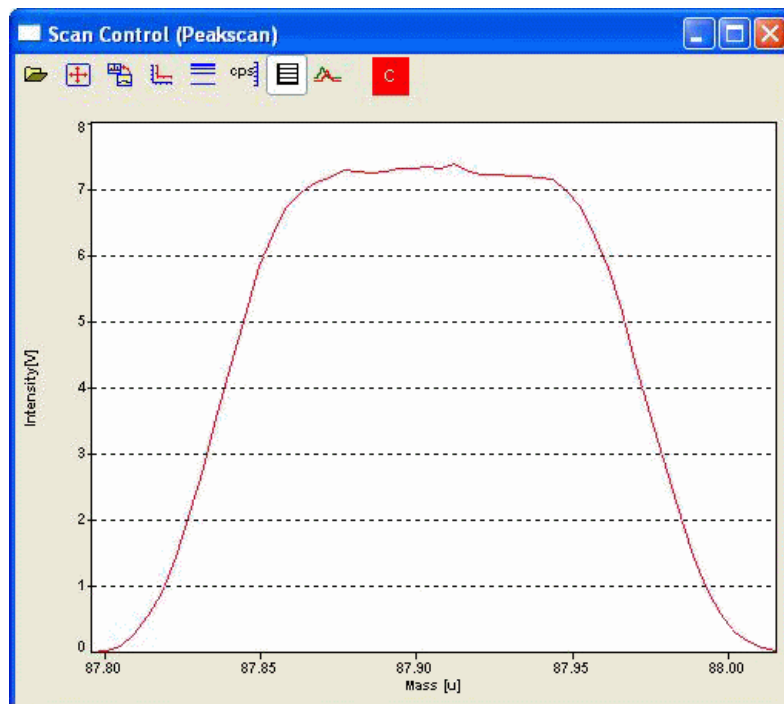
使 Auto-sampler 吸取標準品(含待測目標元素之標準品)



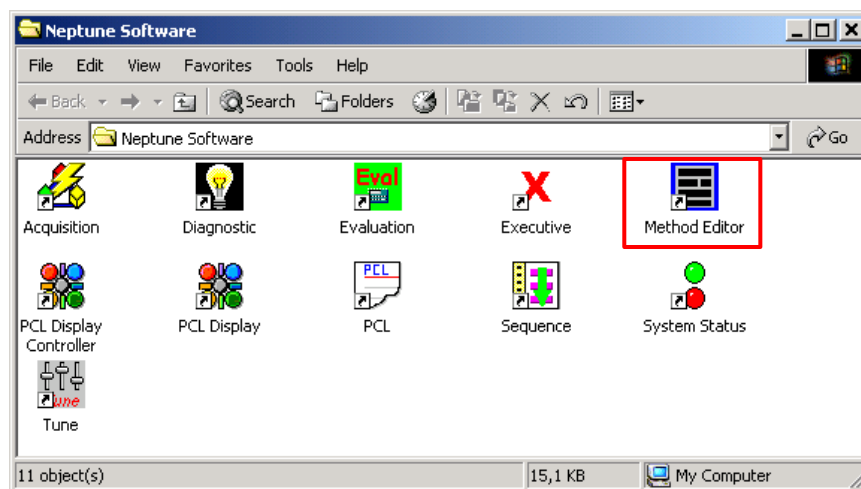
1. 確認目標質量之訊號中心位置正確、訊號正常、訊號是否正常重疊



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，可調整 Focus Quad, Focus, Shape 等參數)



➤ 開啟 Method Editor



1. 設定測量元素、質量之方法

Acquisition Control Evaluation

Isotope Ratios

Ratio	Isotope1	Isotope2	IEC	Norm1	Norm2
1	1:84Sr	1:86Sr	x	x	
2	1:87Sr	1:86Sr	x	x	
3	1:88Sr	1:86Sr	x		
4	1:84Sr	1:86Sr		x	
5	1:87Sr	1:86Sr		x	
6	1:88Sr	1:86Sr			x

Interference Correction

Interf.	Ratio	Corr.Val.	Norm1	Norm2

本次實驗欲分析之同位素比值

Outlier Test

☐ Integrations 2 Sigma

☐ Cycles 2 Sigma

☐ Blocks 2 Sigma

☐ Mass Bias Correction

Normalizing Ratio 1 True Value 1

Normalizing Ratio 2 True Value 2

Correction Law

Acquisition Parameter

Cup Configuration

選擇本次實驗之接收器組態方法

☒ Number of Blocks 5 Cycles/Block 20

☐ Abort < StdErr 0 for Ratio

Line No.	Mass Set	L4	L3	L2	L1	Center SEM/RPQ	H1	H2	Integration Time[s]	Number of Integrations	Idle Time [s]	Control Cup Peakcenter	Control Cup Focus
1	Main	82Kr	83Kr	84Sr	85Rb	86Sr	87Sr	88Sr	8.389	1	3.000	88Sr	NONE
*													

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

Evaluation Parameter **Multidynamic Evaluation** **%: & Weight %** **C: Factor** **Formula Editor**

Outlier Test

☐ Integrations 2 Sigma

☒ Cycles 2 Sigma

☒ Blocks 2 Sigma

☒ **Mass Bias Correction**

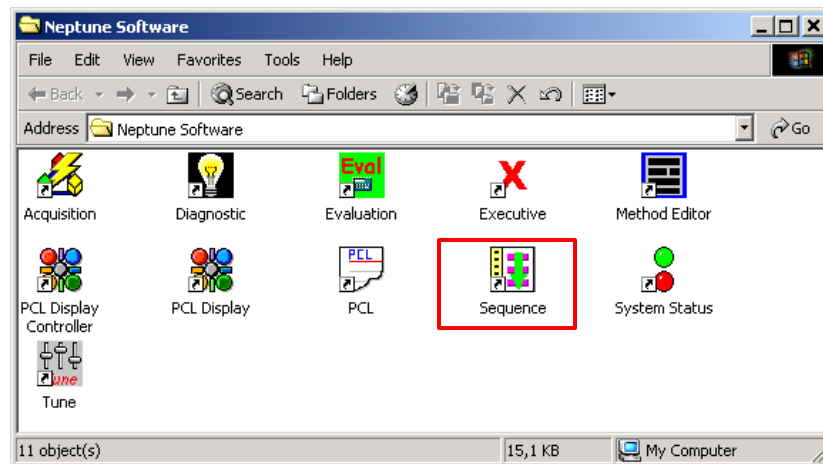
Normalizing Ratio 1 1:88Sr/1:86Sr True Value 1 8.375209

Normalizing Ratio 2 none True Value 2 0

Correction Law Exponential Law

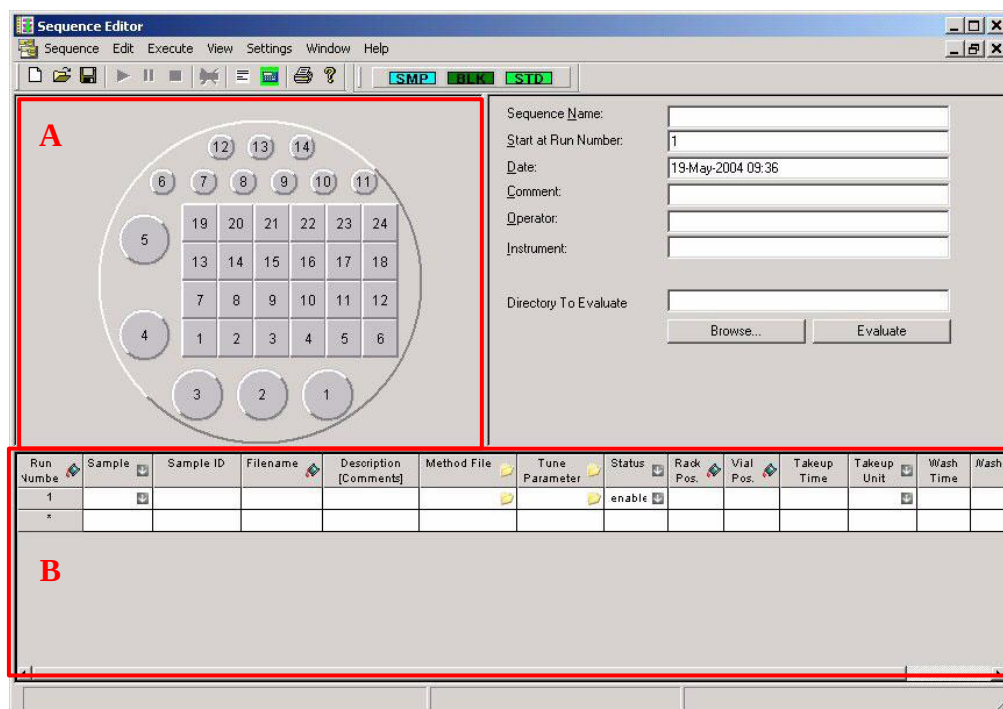
儀器分化所使用之修正律

➤ 開啟 Sequence 軟體



A 設定樣品、標準品在測量時之放置位置

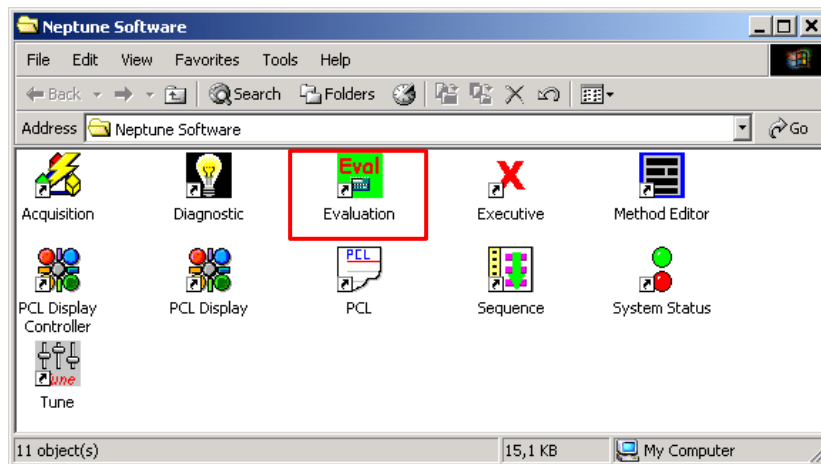
B 設定樣品之測量順序



➤ 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

2.分析結果之數據

1.

Block	Time	84Sr	85Rb	86Sr	87Sr
1	17:45:56:407	1.9772809e-002	4.9958159e-004	3.5445330e-001	2.5718042e-001
2	17:47:24:404	1.9759784e-002	5.5098352e-004	3.5418912e-001	2.5701445e-001
3	17:48:53:406	1.9453791e-002	5.1668827e-004	3.4853264e-001	2.5292164e-001
4	17:50:21:409	1.9621847e-002	5.1194352e-004	3.5141097e-001	2.5497227e-001
5	17:51:50:406	1.9711023e-002	4.9668074e-004	3.5330417e-001	2.5634732e-001
**	Cup	L2	L1	C	H1
***	Info	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy
***	Mean	1.9663850e-002	5.1516753e-004	3.5237804e-001	2.5568722e-001
***	StdErr (%)	2.9911435e-001	1.8827519e+000	3.1194996e-001	3.1026181e-001
***	StdErr (abs)	5.8817399e-005	9.6993263e-006	1.0992431e-003	7.9329980e-004
***	StdDev (%)	6.6884003e-001	4.2099612e+000	6.9754131e-001	6.9376651e-001
***	StdDev (abs)	1.3151970e-004	2.1688353e-005	2.4579824e-003	1.7738723e-003
**	Valid Values	5(5)	5(5)	5(5)	5(5)

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. 依序按下左上角的”Analyzer Gate open”及”HV on”鍵，以關掉 Valve 及高壓。
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. 開機後將氫氣流速調整為 1 L/min，氮氣流速調整為 3 mL/min，吹氣 5 分鐘。
2. 質譜儀要點火之前，將氫氣流速調整為 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氫氣、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。

以銨為例，我們可以測量 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 比值，並假設其比值為 0.11940，因 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 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 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 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 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 比值與真質之差異，便可計算 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 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 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 為 0.11940)， R^M 為測量所得之比值。

另外兩個同位素比值(如 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)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。

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

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 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(= 8.37521)來做計算。

銨同位素比值之修正公式為：

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

除了線性公式修正之外，也有幂定律(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：

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

中文摘要

篇名：Isotopic tracing (Sr, Nd, U and Hf) of continental and marine aerosols in an 18th century section of the Dye-3 ice core (Greenland)

作者：Lupker, M., Aciego, S. M., Bourdon, B., Schwander, J. and Stocker, T. F.

出處：Earth and Planetary Science Letters, 295(1), 277-286 (2010)

Abstract：

Determining the sources and pathways of atmospheric mineral dust and marine aerosols remains a difficult problem. In order to address this problem, the radiogenic isotopic composition of the dust and soluble ice components of Greenland ice has been determined and used as a source tracer for mineral dust and marine aerosols. Sr and Nd isotopic composition was measured, with a yearly to seasonal resolution, on both the bulk dust and soluble fractions of a section of the Dye-3 (1988) ice core from Greenland in the age range of 1786 – 1793 A.D. Hf isotopic composition was also measured for three of the dust samples as a complementary tracer of dust origin, the first direct measurement of Hf in paleo-atmospheric dust. Measured Nd and Sr isotopic composition of the dust corrected for carbonate contributions are compared to literature potential source area (PSA) data ($< 5 \mu\text{m}$ size fraction) and shows variability of the potential source area on short time scales. Half of the samples show similar Sr and Nd compositions as previous work from Greenland ice cores, indicating Asia as one potential source to the Greenland dust load with contributions from the Taklimakan, Gobi desert and the Ordos Plateau. However, the remaining samples, with less radiogenic Sr compositions, suggest another dust source mixing with the Asian dust. Hf isotopic compositions exclude volcanic aerosols as the other main mixing source and we propose the Sahara as being this additional dust source to Greenland based on the limited data set from this region. The radiogenic isotopes within the soluble fraction are found to be of marine origin with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios close to seawater. ϵ_{Nd} variations are significant ($> 6 \epsilon$ units) and are decoupled from dust composition, indicating that the Nd composition of seawater is preserved in the ice. The

ϵ_{Nd} of the ice suggests variable mixing of aerosols from Arctic sea salts with another, more radiogenic, source during transport.

摘要：

如何決定大氣中礦物灰塵與海洋氣溶膠的來源和傳輸路徑，一直是困難的課題。為了解答這個問題，本研究分析格陵蘭冰芯中之灰塵與可溶解物質的放射衰變同位素組成。冰芯樣本為編號 Dye-3 (1988 年鑽取) 中之樣品，以每年到每季的解析度分析其整體灰塵與可溶解部分之鋇、釷同位素組成，其對應年代大約為西元 1786 至 1793 年。本研究同時也量測了其中 3 個灰塵樣品的鈐(Hf)同位素組成做為額外的示蹤劑，也是第一次古代大氣灰塵之鈐同位素組成量測的紀錄。測量得到的鋇、釷同位素組成經過碳酸岩貢獻量修正後與文獻所發表的可能來源區域(PSA)資料比較，發現可能的來源區域在短時間尺度內有很大的變化。有一半以上的樣品，其鋇、釷同位素組成與前人所發表的值相似，顯示亞洲地區為格陵蘭灰塵的可能來源，包含塔克拉瑪干、戈壁以及鄂爾多斯高原等地。然而，其他具有較低同位素比值之樣品，顯示有另外的灰塵來源與亞洲灰塵混合。鈐同位素排除了火山氣溶膠，它不是最主要的灰塵來源。本研究根據現有的資料結果，提出沙哈拉沙漠才是格陵蘭另一個主要的灰塵來源。分析冰芯中可溶解部分的放射衰變同位素組成，發現其鋇與鈾同位素組成接近海水之同位素組成，推測其來源為海洋。可溶解部分中之釷同位素具顯著之變化，其比值與灰塵部分相比具有差異，顯示海水之釷訊號會被保存在冰之中。冰之釷同位素組成顯示了多變的氣溶膠混合結果，有來自北冰洋之海鹽以及經由傳輸而來具有更高 Nd 比值之來源。

篇名：Nd and Sr isotopic characteristics of Chinese deserts: Implications for the provenances of Asian dust

作者：Chen, J., Li, G., Yang, J., Rao, W., Lu, H., Balsam, W., Sun, Y. and Ji, J.

出處：Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(15), 3904-3914 (2007)

Abstract：

Silicate Nd–Sr isotopes of the fine-grained fractions of the 10 major deserts and sandy lands in North China and the loess in Chinese Loess Plateau were systematically investigated. Wide ranges in Nd–Sr isotopic compositions have been observed. The results of the $<75\ \mu\text{m}$ silicate fractions show that the Nd–Sr isotopic compositions of each desert are quite homogeneous and unique. According to the geographic distribution of the deserts and their Nd–Sr isotopes of both the <75 and $<5\ \mu\text{m}$ silicate fractions, three isotopic regions of Chinese deserts can be identified: (A) the deserts on the northern boundary of China, with the highest $\epsilon_{\text{Nd}}(0) > -7.0$; (B) the deserts on the northern margin of Tibetan Plateau, with $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ ranging from -11.9 to -7.4 ; and (C) the deserts on the Ordos Plateau, with the lowest $\epsilon_{\text{Nd}}(0) < -11.5$. The distribution of the three isotopic regions is controlled by the tectonic setting in North China, which implies that the materials of the deserts are derived from the locally eroded rocks from the surrounding mountains and the Nd–Sr isotopic signatures of these deserts could be quite stable over the past million years on the sub-tectonic time scales if there is any desert at those times. The Nd–Sr isotopic compositions of the loess are mostly close to those of the deserts in isotopic region B, suggesting that the main source regions of the last glacial loess in the Chinese Loess Plateau are Badain Jaran Desert, Tengger Desert, and Qaidam Desert. Also, the comparison between the Nd–Sr isotopes of the $<5\ \mu\text{m}$ silicate fractions of the deserts and the ancient dust falls in the North Pacific and Greenland show that the Asian end members of these dust falls are derived most from the deserts in the isotopic region B and less from those in the isotopic region C.

摘要：

本研究有系統地調查了中國北方 10 個主要沙漠地區以及沙地、黃土地區之細顆粒矽酸鹽的 Sr-Nd 同位素訊號。發現 Sr-Nd 同位素訊號變化大。小於 75 微米矽酸鹽之 Sr-Nd 同位素顯示每個沙漠地區都具有均勻且獨特之訊號。根據中國沙漠的地理位置分布、小於 75 微米以及小於 5 微米矽酸鹽顆粒之 Sr-Nd 同位素訊號，可以區分出三大同位素訊號不同之沙漠地區：(A)中國北方邊界之沙漠，有最高的鈰同位素比值 $\epsilon_{\text{Nd}}(0) > -7$ ；(B)青藏高原北部邊緣之沙漠， $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 值落於 $-11.9 \sim -7.4$ ；與(C)鄂爾多斯高原之沙漠，有最低之鈰同位素， $\epsilon_{\text{Nd}}(0) < -11.5$ 。這三個沙漠地區之同位素訊號分布受控於中國北邊之地質構造，表示沙漠裡的砂是由周圍之岩石風化侵蝕而來，且這些沙漠的 Sr-Nd 同位素訊號可以穩定存在於過去的幾百萬年。黃土地區之 Sr-Nd 同位素訊號較接近 B 區沙漠，暗示了末次冰期時黃土高原之黃土主要來源區域為巴丹吉林沙漠、騰格里沙漠、柴達木沙漠。此外，沙漠地區小於 5 微米矽酸鹽之同位素訊號與過去北太平洋以及格陵蘭之灰塵比較之下，顯示亞洲端源大部分都源自 B 區沙漠和少部分來自 C 區之沙漠。

篇名：Nd–Sr isotope geochemistry of fine-grained sands in the basin-type deserts, West China: Implications for the source mechanism and atmospheric transport

作者：Rao, W., Tan, H., Chen, J., Ji, J., Chen, Y., Pan, Y. and Zhang, W.

出處：Geomorphology, 246, 458-471 (2015)

Abstract：

The basin-type deserts of West China are among the greatest dust emission areas in the world. Mineral dust that is emitted from the deserts is transported and deposited in east-central China and even in far-east regions. This study investigates the Nd–Sr isotopic compositions of fine-grained surface sands ($< 75 \mu\text{m}$) from two basin-type deserts of West China (the Taklimakan and Gurbantunggut deserts) to clarify the source areas and atmospheric transport of mineral dust. The Nd isotopes are useful for tracing the provenance and transport of sediments because they depend on the source rocks and are usually used with Sr isotopes which are affected by multiple factors such as chemical weathering, particle sorting and parent rock. The radiogenic isotopic compositions of the dune sands from the Taklimakan Desert range from $\epsilon_{\text{Nd}}(0) = -10.9$ to -15 and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.714$ to 0.718 , while those of the dune sands from the Gurbantunggut Desert range from $\epsilon_{\text{Nd}}(0) = -4.5$ to -6 and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.711$ to 0.713 . The isotopic compositions of the fine-grained surface sands are not spatially uniform within each desert and are controlled by the lithological characteristics of the tectonic units in which the deserts are located. The isotopic comparison of the dune sands with other sediments indicates that tectonic denudation and fluvial processes are the main mechanisms of fine particle production of the modern desert sands. In terms of isotope analyses and forward trajectory results, it is further found that the mineral dust is deposited not only in proximal areas, such as the Hexi Corridor, the Chinese Loess Plateau and the Tibet–Qinghai Plateau, but also in distal regions, such as Japan, the Pacific Ocean and Greenland once it is blown out of the Taklimakan Desert. However, the transport and sinks of mineral dust vary with the atmospheric currents.

摘要：

西部中國地區之盆地型沙漠是世界上最大的灰塵來源之一。來自沙漠地區的礦物灰塵被傳輸到東部-中部中國地區，甚至可以到達更遠的東部中國地區。本研究調查了中國地區兩個盆地型沙漠(塔克拉瑪干沙漠、古爾班通古特沙漠)表面上之細顆粒砂粒($< 75 \mu\text{m}$)，分析其鋇、釷同位素組成，藉此釐清灰塵之來源與傳輸。釷同位素用來追蹤沉積物之來源上非常有用，因為它可以反映出來源之母岩，通常會搭配鋇同位素，彌補鋇同位素易受化學風化、顆粒大小、母岩所影響之不足。塔克拉瑪干沙丘上砂粒之釷同位素 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 變化範圍為 $-10.9 \sim -15$ ，鋇同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 $0.714 \sim 0.718$ ，而古爾班通古特沙漠之釷同位素 $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ 變化範圍為 $-4.5 \sim -6$ ，鋇同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 變化範圍為 $0.711 \sim 0.713$ 。由調查結果可見細顆粒砂粒之鋇、釷同位素組成在空間上之變化是不均勻的，因為每個沙漠之岩石特性是受其本身沙漠內之地質構造所控制。將沙漠沙丘上之砂粒和其他沉積物做同位素比較，顯示出構造剝蝕(tectonic denudation)和河流過程(fluvial process)是現代沙漠產生細顆粒砂粒之主要機制。由同位素組成以及傳輸軌道預測(forward trajectory)，發現礦物灰塵一旦經由風傳輸出沙漠地區，不僅會沉降在鄰近地區，如河西走廊、黃土高原、青藏高原等地區，也會沉降在遙遠的地區，如日本、太平洋、格陵蘭等地區。然而，要注意的是這個傳輸過程和沉降過程會隨大氣條件而改變。

篇名：Identifying the source of Zn in soils around a Zn smelter using Pb isotope ratios and mineralogical analysis

作者：Jeon, S.-k., Kwon, M. J., Yang, J.-s., and Lee, S.

出處：Science of the Total Environment, 601-602, 66-72(2017)

Abstract：

The contribution by anthropogenic sources to abnormally high Zn concentrations in soils with naturally abundant Zn was investigated at a contaminated site surrounding a Zn smelter in eastern Korea. Nineteen soil samples were collected within a 2 km radius of the smelter, and analyzed for metal concentrations and Pb isotope ratios using an inductively coupled plasma-optical emission spectrometer and -mass spectrometer, respectively. Higher Zn concentrations in locations closer to the smelter implied that the smelter was the source of the Zn pollution. Lead isotope ratios ($^{206}/^{207}\text{Pb}$) from soil samples assumed to be unaffected by the smelter were higher than those found in the contaminated area, suggesting that the raw materials of Zn concentrates (ZnS, sphalerites) and smelting by-products from the smelter with low $^{206}/^{207}\text{Pb}$ ratios were the anthropogenic Zn source impacting the area. To verify this finding, the mineralogical forms of Zn found in the different soil fractions were investigated by X-ray diffraction analysis, scanning-electron-microscope energy-dispersive spectrometer analysis, and sulfur element analysis. Since approximately 50% of Zn concentrates have particle sizes less than 0.044 mm, the observation of sphalerites and elevated sulfur concentrations in the finer soil fraction (< 0.044 mm) provide substantial support to the hypothesis that the deposition of airborne Zn-containing dust from the smelter is responsible for the high Zn concentration in the area.

摘要：

本研究調查了韓國東部一座煉鋅廠周圍受污染之土壤，此污染造成了異常高之鋅濃度，研究中使用了同位素資料，計算出人為來源的貢獻度。本研究在工廠半徑 2 公里範圍內收集了 19 個土壤樣本，並且分析它們的金屬濃度以及鉛同位素比值，分別使用了 ICP-OES 以及 ICP-MS 進行分析。較靠近工廠之樣品含有較高之鋅濃度，顯示工廠為鋅之污染源。未受工廠污染之土壤較受污染之土壤具有較高的鉛($^{206/207}\text{Pb}$)同位素訊號，表示原料鋅精礦(ZnS ，閃鋅礦)和煉鋅副產物這些具有較低 $^{206/207}\text{Pb}$ 比值之物質為此區域之人為污染源。為了驗證這項發現，這些土壤樣品之礦物相也經由 XRD、SEM-EDS、硫元素分析。由於有將近 50% 之鋅精礦顆粒大小小於 0.044 mm，並且在土壤細顆粒中發現了閃鋅礦以及含有較高之硫濃度，幫助說明了來自工廠含之灰塵沉降是造成此區土壤鋅濃度高的原因。

本研究使用之貢獻量計算公式：

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{sample}} = f_{\text{geogenic}} \times \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{geogenic}} + f_{\text{Zn smelter}} \times \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{Zn smelter}}$$

$$f_{\text{geogenic}} + f_{\text{Zn smelter}} = 1$$

篇名：Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long-range transport or local pollution emissions

作者：Hsu, S.-C., Liu, S. C., Jeng, W.-L., Lin, F.-J., Huang, Y.-T., Candice Lung, S.-C., Liu, T.-H., and Tu, J.-Y.

出處：Science of the Total Environment, 347(1), 111-121 (2005)

Abstract：

Along with windblown dust, large quantities of pollutants are annually brought out of continental China by the westerlies in winter and spring; thereafter, they are partly subjected to transport by northeastern monsoon winds to Taiwan. To characterize the heavy metal composition differences between long-range transported and local aerosols and to evaluate metal contributions from long-range transported aerosols during the northeastern monsoon season, both PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols collected from Taipei, Taiwan from February 2002 to March 2003 were analyzed for three selected heavy metals, namely Pb, Cd and Zn using ICP-MS. Monthly patterns show that Pb concentrations in winter (62 ng/m³) were over two times higher than those in the other seasons, which is attributed to long-range transport from areas under development in China. Low Cd/Pb (0.017) and Zn/Pb (1.82) ratios were measured in aerosols collected during the Asian dust period, in which the ambient aerosols consisted predominantly of long-range transported pollutants. By contrast, high Cd/Pb (0.030) and Zn/Pb (3.44) ratios were observed during the summer monsoon season, in which aerosols were dominated by local pollutant emissions. Cd/Pb and Zn/Pb ratios appear to be successfully applied to identify the pollutants originating principally from the long-range transport or from local emissions. In addition, by assuming that a significant fraction of heavy metals associated with coarse airborne dust have settled to the sea prior to reaching Taiwan in spring, a mechanism is suggested to explain why higher anthropogenic metal concentrations occurred in winter than those in dust-rich spring.

摘要：

每年冬季與春季，西風會吹拂產生風吹砂並且將大量的污染物帶出中國大陸，而有部分會隨著東北季風到達台灣。為了調查東北季風期間，境外傳輸與區域性氣溶膠之重金屬組成，本研究收集了 2002 年 2 月至 2003 年 3 月之間台北地區之 PM_{10} 與 $PM_{2.5}$ 之氣溶膠樣品，並且分析了鉛、鎘、鋅三種重金屬濃度，以計算其重金屬的貢獻量。由月變化圖顯示冬季之鉛濃度(62 ng/m^3)高於其他季節 2 倍以上，這是中國氣溶膠經由遠距離傳輸而來。在亞洲沙塵暴期間所量測得到之 Cd/Pb (0.017)與 Zn/Pb (1.82)較低，這些是由長距離傳輸之污染物所組成。相較之下，夏季所測量得到之 Cd/Pb (0.030)與 Zn/Pb (3.44)則較高，這些主要是由區域性污染排放所構成。本研究發現 Cd/Pb 與 Zn/Pb 可成功用來分辨境外傳輸之污染物訊號以及區域性污染排放之訊號。此外，本研究假設春季時境外氣溶膠在到達台灣之前，大部分的重金屬會吸附在大顆粒上並且沉降下來(春季灰塵量較大)，這個機制說明了為何冬季污染物濃度高於春季。

篇名：Lead isotope ratios in ambient aerosols from Taipei, Taiwan: Identifying long-range transport of airborne Pb from the Yangtze Delta

作者：Hsu, S.-C., Chen Liu, S., Jeng, W.-L., K. Chou, C. C., Hsu, R.-T., Huang, Y.-T., and Chen, Y.-W.

出處：Atmospheric Environment, 40(28), 5393-5404 (2006)

Abstract：

A total of 142 sets of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol particles collected from Taipei during a period from April 2003 to February 2004 were determined for atmospheric Pb concentrations. Among these samples, 77 sets of samples representing four seasons were selected for measuring Pb isotopic compositions to determine the relative contributions of various pollution sources. Results reveal an evident seasonality of high winter and low summer Pb concentrations, resembling those observed in Shanghai, China as well as many East Asian countries. Together with synoptic atmospheric conditions analysis, the seasonal pattern is attributable to the impact of long-range transport of Pb-rich anthropogenic aerosols from the Chinese pollution outflows in the northeast monsoon and to the effective removal by wet deposition in summer. Results of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios show a minimum in summer, thereafter increasing progressively to fall to winter and reaching a maximum in spring. The summer values are similar to that of tunnel particles for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio but dissimilar to that of tunnel particles for $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio. Here summer aerosols may represent a local pollution-influenced case, and tunnel particles represent a vehicle exhaust source for atmospheric Pb. Therefore apart from vehicle emissions of Pb for Taipei aerosols, other sources such as incineration, metalliferous industry and coal combustion of fire power plants need to be taken into account. The winter and spring Pb isotope ratios are quite comparable with those measured in China, especially Shanghai in the Yangtze Delta. Again this demonstrates northern Taiwan has already been affected by continental pollution of long-range transport during the northeast monsoon season beginning in

early fall and ending in late spring. By employing a two end-member mixing model based on the assumption that the summer case represents the local source end-member, the relative contributions of long-range transport for anthropogenic Pb have been estimated to be 40% in fall, 50% in winter, and 75–85% in spring.

摘要：

本研究自 2003 年 4 月至 2004 年 2 月在台北收集了共 142 組之 PM_{10} 以及 $\text{PM}_{2.5}$ 氣溶膠樣品，以此分析大氣中之鉛濃度。在這些樣品之中，選出 77 組代表四個季節的樣品進行鉛同位素比值分析，以探討不同污染源的相對貢獻。分析結果顯示鉛濃度有明顯之季節性變化，冬季濃度較高而夏季濃度較低，此結果與中國上海以及許多東亞國家之觀測結果相似。配合大氣概況分析，此季節性的變化是由：冬季時，隨東北季風而傳輸過來含鉛之人為氣溶膠；與夏季時，降雨帶來的清除作用兩者所影響。 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 以及 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值顯示夏天有較低的比值，秋冬時比值漸漸升高，到了冬季有最高的比值。夏季的樣品和隧道內顆粒(代表交通排放)有相似的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值，但 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 卻不同。夏季的氣溶膠可能為區域性污染源之訊號，而隧道內的顆粒則代表汽機車排氣的訊號。除了交通排放源之外，其他來源像是焚化爐、合金工業以及燃煤發電廠都必須要納入考量。冬季和春季之鉛同位素比值與中國之測量結果相當類似，特別是上海地區的訊號。這再次顯示北台灣在早秋至晚春期間受到了境外傳輸之污染所影響。使用 2 個端源混合模式計算，並且假設夏季訊號代表區域性污染訊號，可以得到由境外傳輸之人為鉛污染源，其相對貢獻量在秋季佔 40%，冬季佔 50%，春季佔了 75-85%。

篇名：Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—Evidence of the long-range transport of air contaminants

作者：Lee, C. S. L., Li, X. D., Zhang, G., Li, J., Ding, A. J. and Wang, T.

出處：Atmospheric Environment, 41, 432-447 (2007)

Abstract：

Rapid urbanization and industrialization in South China has placed great strain on the environment and on human health. In the present study, the total suspended particulate matter (TSP) in the urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, the two largest urban centres in South China, was sampled from December 2003 to January 2005. The samples were analysed for the concentrations of major elements (Al, Fe, Mg and Mn) and trace metals (Cd, Cr, Cu, Pb, V and Zn), and for Pb isotopic composition. Elevated concentrations of metals, especially Cd, Pb, V and Zn, were observed in the urban and suburban areas of Guangzhou, showing significant atmospheric trace element pollution. Distinct seasonal patterns were observed in the heavy metal concentrations of aerosols in Hong Kong, with higher metal concentrations during the winter monsoon period, and lower concentrations during summertime. The seasonal variations in the metal concentrations of the aerosols in Guangzhou were less distinct, suggesting the dominance of local sources of pollution around the city. The Pb isotopic composition in the aerosols of Hong Kong had higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in winter, showing the influence of Pb from the northern inland areas of China and the Pearl River Delta (PRD) region, and lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in summer, indicating the influence of Pb from the South Asian region and from marine sources. The back trajectory analysis showed that the enrichment of heavy metals in Hong Kong and Guangzhou was closely associated with the air mass from the north and northeast that originated from northern China, reflecting the long-range transport of heavy metal contaminants from the northern inland areas of China to the

South China coast.

摘要：

南中國的快速都市化和工業化已經對環境以及人類的健康造成傷害。本研究調查南中國兩個最大都市，香港以及廣州市區、郊區之總懸浮顆粒(TSP)，於 2003 年 12 月至 2005 年 1 月採樣。將樣品進行主要元素(Al, Fe, Mg, and Mn)以及微量元素分析(Cd, Cr, Cu, Pb, V, and Zn)以及鉛同位素比值分析。調查結果發現，廣州市區與郊區之金屬濃度較高，特別是 Cd, Pb, V 和 Zn，顯示受到顯著之微量元素污染。在香港地區則發現氣溶膠之重金屬濃度有明顯之季節性變化，在東北季風時有較高之金屬濃度，夏季季風時則濃度較低。廣州地區之氣溶膠金屬濃度季節性變化較不明顯，顯示當地主要由區域性污染所控制。冬季時，香港地區氣溶膠之鉛同位素比值 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 較高，顯示受到來自珠江三角洲地區之氣溶膠所影響。夏季時，有較低之 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值，顯示受到來自南亞地區與海洋氣溶膠之影響。經由 back trajectory analysis 分析顯示，香港與廣州地區富含重金屬之現象是受北方以及東北方氣團所影響，這些氣團源自於北中國。此結果顯示了北中國之重金屬污染物會經由長距離傳輸而到達南中國地區。

篇名：Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM_{2.5}) in Beijing

作者：Widory, D., Liu, X. and Dong, S.

出處：Atmospheric Environment, 44, 3679-3687(2010)

Abstract：

Even after its being phased out in gasoline in the late 90s, lead (Pb) is still present at relatively high levels in the atmosphere of Beijing, China (0.10 - 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Its origin is subject to debate as several distinct sources may contribute to the observed pollution levels. This study proposes to constrain the origin(s) of Pb and strontium (Sr) in aerosols, by coupling both Pb and Sr isotope systematics. The characterisation of the main pollution sources (road traffic, smelters, metal refining plants, coal combustion, cement factories, and soil erosion) shows that they can unambiguously be discriminated by the multi-isotope approach ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). The study of total suspended particulates (TSP) and fine particles (PM_{2.5}) from Beijing and its vicinity indicates that both size fractions are controlled by the same sources. Lead isotopes indicate that metal refining plants are the major source of atmospheric lead, followed by thermal power stations and other coal combustion processes. The role of this latter source is confirmed by the study of strontium isotopes. Occasionally, emissions from cement plants and/or input from soil alteration are isotopically detectable.

摘要：

即使從 1990 年後已停止使用含鉛汽油，在北京的大氣中仍然有相對高的鉛濃度，(0.10 - 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。關於鉛的來源，有許多爭議，因為有許多明顯的來源都可能是造成鉛濃度高的因素。本研究之目的為嘗試以氣溶膠中之鋇與鉛同位素系統，找出其中鉛之來源。研究顯示污染源(交通排放、冶煉廠、金屬精煉廠、燃煤、水泥廠、土壤蝕變)之特徵可以藉由多重同位素系統($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)清楚地區別開來。北京與鄰近地區之總懸浮顆粒(TSP)與細懸浮顆粒(PM_{2.5})之分析結果顯示

這兩種顆粒大小之顆粒皆由同一來源所控制。鉛同位素顯示金屬精煉廠為空氣中鉛之主要來源，其次為火力發電廠以及其他燃煤過程控制。其中火力發電廠以及燃煤過程之訊號是經由鋇同位素分析後確認為汙染來源。此外，有時候可以偵測到來自水泥廠與土壤蝕變之訊號。

本研究有以下結論：

- 1.鉛與鋇濃度在不同大顆粒之濃度很高(分別為 2500 與 1000 ppm)。由濃度較看來，當鉛濃度低時，氣溶膠為常態之多重來源混合。當鉛濃度高時可見至少兩種來源，一種控制 PM_{2.5} 之濃度變化，另一種控制 TSP 之濃度變化。
- 2.鉛同位素($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)顯示金屬精煉廠為空氣中鉛之主要來源，其次為火力發電廠以及其他燃煤過程控制。
- 3.鋇同位素($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)顯示北京空氣中之鋇主要受燃煤過程所控制，以及來自水泥廠、冶煉廠輕微程度之影響。
- 4.結合鉛與鋇同位素系統可對氣溶膠之來源有深入之瞭解，研究結果證實了最主要之貢獻來源為燃煤，水泥廠則為輕微程度之貢獻。

篇名：Linking Barbados mineral dust aerosols to North African sources using elemental composition and radiogenic Sr, Nd and Pb isotope signatures

作者：Bozlaker, A., Prospero, J. M., Price, J. and Chellam, S.

出處：Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 123, 1384-1400 (2018)

Abstract：

Large quantities of African dust are carried across the Atlantic to the Caribbean Basin and southern United States where it plays an important role in the biogeochemistry of soils and waters and in air quality. Dusts' elemental and isotopic composition was comprehensively characterized in Barbados during the summers of 2013 and 2014, the season of maximum dust transport. Although total suspended insoluble particulate matter (TSIP) mass concentrations varied significantly daily and between the two summers, the abundances ($\mu\text{g element/g TSIP}$) of 50 elements during “high-dust days” (HDD) were similar. Aerosols were regularly enriched in Na, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, and W relative to the upper continental crust. Enrichment of these elements, many of which are anthropogenically emitted, was significantly reduced during HDD, attributed to mixing and dilution with desert dust over source regions. Generally, Ti/Al, Si/Al, Ca/Al, Ti/Fe, Si/Fe, and Ca/Fe ratios during HDD differed from their respective values in hypothesized North African source regions. Nd isotope composition was relatively invariant for “low-dust days” (LDD) and HDD. In contrast, HDD-aerosols were more radiogenic exhibiting higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios compared to LDD. Generally, Barbados aerosols' composition ranged within narrow limits and was much more homogeneous than that of hypothesized African source soils. Our results suggest that summertime Barbados aerosols are dominated by a mixture of particles originating from sources in the Sahara-Sahel regions. The Bodélé Depression, long suspected as a major source, appears to be an insignificant contributor of summertime western Atlantic dust.

摘要：

來自非洲大量的沙塵經由傳輸過程，橫跨大西洋，傳輸到加勒比海盆地以及美國南部地區，這些沙塵在土壤以及水的生物地球化學與空氣品質上都扮演了重要的角色。本研究在巴巴多斯(加勒比海地區國家)對 2013 年與 2014 年夏季所收集之沙塵有詳細之調查，包含元素濃度以及同位素比值，夏季為該地區沙塵傳輸量最高之期間。儘管每日、兩年之間之總不可溶解態顆粒(TSIP)濃度變化很大，而 50 種元素的量($\mu\text{g element/g TSIP}$)顯示在”高沙塵日(HDD)”時是相近的。分析結果顯示氣溶膠一致地較上部大陸地殼(UCC)富含 Na, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb 與 W 元素。這些元素之中，有許多是人為排放為來源的元素，在”高沙塵日”期間明顯濃度降低，是由沙漠沙塵與排放源混合與稀釋之結果。整體來說，Ti/Al, Si/Al, Ca/Al, Ti/Fe, Si/Fe, Ca/Fe 在高沙塵日期間個別之比值較北非地區之假說值還低。鈹同位素組成在”低沙塵日”與”高沙塵日”時較無變動，相較之下，”高沙塵日”所收集之氣溶膠具有較高之銦 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、鉛 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 同位素比值(與”低沙塵日”比較)。一般來說，巴巴多斯地區之氣溶膠組成變化範圍有限，且較非洲土壤之假說值均勻。本研究調查結果顯示巴巴多斯地區夏季之氣溶膠主要由源自於沙哈拉沙漠-薩赫爾地區之沙塵所控制，而非被長期質疑為主要來源之地區(Bodélé Depression)所控制，研究顯示 Bodélé Depression 地區對大西洋西半部夏季氣溶膠之貢獻並不顯著。

篇名：Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination

作者：Souto-Oliveira, C. E., Babinski, M., Araújo, D. F. and Andrade, M. F.

出處：Science of the Total Environment, 626, 1350-1366 (2018)

Abstract：

Air pollution imposes serious health risks to urban populations and currently is the major environmental threat to the public health worldwide. In this context, discrimination and tracing of pollutants in atmosphere is a great challenge nowadays. This study reports the simultaneous use of Pb, Cu and Zn Multi-Isotopic Systems (MIS) to identify and discriminate pollutant sources of atmospheric particulate matter (PM) collected in day and nighttime temporal resolution in São Paulo city, Brazil. The isotopic fingerprints of road dust and tires ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.00$ to $+0.20$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.16$ to 1.19) were differentiated from vehicular traffic ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.60$ to $+0.00$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.19$) and PM from an industrial area ($\delta^{66}\text{Zn} < -0.60$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$). Isotopic signatures of cement ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.00$ to $+0.30$ ‰ and $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.30$ to $+0.61$ ‰) were distinguished from road dust ($\delta^{65}\text{Cu} = +0.08$ to $+0.25$ ‰) and vehicular traffic ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.46$ to $+0.59$ ‰). The isotopic compositions found in PM for Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.156$ to 1.312 , $n=113$), Zn ($\delta^{66}\text{Zn} = +0.43$ to -1.36 ‰, $n=62$) and Cu ($\delta^{65}\text{Cu} = +0.12$ to 0.66 ‰, $n=7$) are comparable with those measured on the main pollutant sources found in urban areas. Zinc and lead isotopic compositions of PM from São Paulo showed diurnal variations indicating the industrial contributions carried by cold fronts and road dust suspension associated to high wind speeds and traffic pattern. A ternary mixing model based on Pb and Zn isotopic fingerprints of the main pollutant sources were developed to account vehicular traffic (70%), industrial area (10%) and another uncharacterized source (20%) contributions, possibly associated with industrial and biomass burning emissions. Our findings validate the use of Pb, Cu and Zn MIS to source apportionment studies in the atmosphere with multiple and complex pollutant

sources.

摘要：

空氣汙染加重了都市地區居民的健康風險，也是目前全世界大眾健康問題中之主要環境威脅。因此，區別與追蹤大氣中之汙染物為近年來最大之挑戰。本研究報導了同時使用 Pb, Cu 與 Zn 多重同位素系統(Multi-Isotopic System, MIS)來辨認與區分汙染物的來源，以巴西聖保羅市所收集之日、夜解析度之顆粒物質(PM)進行分析。道路灰塵與輪胎之同位素指紋特徵($\delta^{66}\text{Zn} = 0.00$ to $+0.20$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.16$ to 1.19)與交通排放之特徵($\delta^{66}\text{Zn} = -0.60$ to $+0.00$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.19$)、工業區域顆粒物質之特徵 ($\delta^{66}\text{Zn} < -0.60$ ‰ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$)不同。水泥之同位素特徵($\delta^{66}\text{Zn} = 0.00$ to $+0.30$ ‰ and $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.30$ to $+0.61$ ‰) 可由道路灰塵 ($\delta^{65}\text{Cu} = +0.08$ to $+0.25$ ‰)與交通排放($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.46$ to $+0.59$ ‰)之銅同位素特徵中區別開來。測量顆粒物質所得之鉛同位素($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.156$ to 1.312 , $n=113$)、鋅同位素($\delta^{66}\text{Zn} = +0.43$ to -1.36 ‰, $n=62$)與銅同位素($\delta^{65}\text{Cu} = +0.12$ to 0.66 ‰, $n=7$)發現這些同位素特徵與都市地區之主要汙染源之同位素特徵相似。聖保羅市顆粒物質之鋅、鉛同位素有日、夜之變化，顯示由冷鋒面帶來的工業來源與道路懸浮顆粒所影響，與風速以及交通型態有關。根據主要汙染源之鉛、鋅同位素特徵，並且以三端源混合模式計算得到 70 %為交通排放、10 %為工業排放之貢獻，其餘 20 %則為其他未定義之來源所貢獻，推測可能和工業以及生質燃燒排放有關。本研究調查結果驗證鉛、銅、鋅多重同位素系統在多重並且複雜的汙染源中可以指出它們的來源。

行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(2/2)」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)
楊末雄委員意見	
1.欠缺”摘要”及去年的成果陳述。	已依照委員之建議於期中報告加入。
2.相較於過渡的金屬穩定同位素系統，鋇、釷、鉛同位素在追蹤污染源上更能夠反映污染源的特徵，因為鋇、釷及鉛同位素組成在工業活動過程中不會造成同位素分化作用(Isotope fractionation)。請說明廢棄物污染鑑識上預期可能發生的問題。	1.原、副料來源可能隨時間變化。 2.資料庫資料有限，同位素指紋鑑識仰賴完善之資料庫，詳盡的資料庫對來源判斷有利。
3.本計畫預期對國內幾種廢棄物工廠的廢棄物，建立污染的指紋。	主要對電弧爐煉鋼廠之金屬廢棄物，同時也將評估環境落塵樣品來源分析之應用。
孫毓璋委員意見	
1.為期協助計畫委託單位順利銜接執行單位建立之技術，建議執行單位將各項數據品質目標於期中報告提出。	已依照委員之建議辦理。
2.因樣品前處理步驟繁複，請說明如何確認前處理過程之分析物回收率及污染控制機制。	依照委員之建議辦理，前處理過程之分析物回收率與背景控制於 4.3 節中描述。

3.請說明計畫書中提出之樣品消化步驟設計依據及消化條件選定的參考數據。	樣品之消化條件參考 Bigalke 等人(2010)所發表之消化條件進行。由於樣品較難消化，除了延長消化時間外，並加入鹽酸消化步驟以消化難溶之礦物(如：鉻鐵礦)
4.請說明 MC-ICP-MS 調機程序及允收標準。	依照委員之建議加入其中報告中。MC-ICP-MS 調機程序於附件之簡易操作說明中說明。允收標準於 5.1 節中提及。
于蓓委員意見	
1.鉛(^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb)同位素主要由 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 衰變而來，建議可配合檢定鈾及釷系統天然放射性含量，可確認更多資訊。	謝謝委員之建議，可納入未來方向之參考。
2.同位素分析中，前處理、純化過程非常關鍵，建議將純化原理(如 SrNO_3 沉澱等)，除鉍、通樹脂管柱之速率及回收率計算等詳細說明。	依照委員之建議加入期中報告中，純化步驟於第 4 章中詳細描述。
3. 請確認 Page 9 圖 1-5 縱座標 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 是否為 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 。	圖 1-5 為正確之座標軸，鉛同位素比值圖在文獻中有幾種不同組合之表示方法，其中較常用在污染物的表示法為 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 圖。
4.建議將量測 Standard(標準樣)檢校說明。	謝謝委員之建議，標準樣品按照調機程序完成後，進行量測，標準品之允收標準於 5.1 節中描述。

翁英明委員意見	
1. 本計畫主要核心是建置穩定及完整之樣品前處理程序，建議在程序中所使用之試劑及器材能詳列。如在操作程序上配合詳細之流程圖則有助於品管的掌握。	依照委員之建議，加入期中報告之中。將器材與試劑列於附件。流程圖依需要之章節中加入。
3. 污染源鑑識之應用上，如樣品來源非單一性時，其數據之關聯性解析如何評估。	若樣品來源非單一性時，可視情況進行更詳細之分析，例如：進行序列萃取，並且分析其同位素組成，可獲得不同層面之資料。
黃克莉委員意見	
1. 本計畫工作內容之一為依數據蒐集之文獻及 106 年建立之技術成果，精進分析技術，惟服務建議書中未敘明分析技術精進之作法與內容。	已依照委員之意見加入期中報告。
2. 106 年計畫執行時，曾有委員建議進行混樣分析，請述明對此建議本年計畫參採情形？	將依照委員之建議執行測試。

**行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於
環境鑑識之可行性研究(2/2)」 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 年期之第二年計畫，請於期中報告簡報中，綜整說明整體計畫評之初步結果。	將依環檢所之建議辦理，將於期中報告時說明整體計畫之初步結果。
2.以第 1 年建立之前處理技術，參考相關文獻及國際檢測方法，精進真實樣品分析技術。	依環檢所之建議辦理，已進行方法測試與比較中。
3.請中研院進行實際廠商訪視後，取得代表性樣品，作為真實樣品進行檢測。	依環檢所之建議辦理，已於 107 年 6 月完成第一次廠商訪視，並取得樣品，目前正在進行樣品前處理。

行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於環境鑑識之可行性研究(2/2)」 期中報告意見回覆

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.研究題目之專業用語宜和一般分析之用語之對應性有一說明。例如 $2\text{ se} = 2\text{ sd}/\sqrt{n}$ 用語為 internal error (表 2-1)，是否即為 95%的信賴區間？ 2 sd 為何稱為 external precision (表 5-1)？	謝謝委員之建議，依照委員之建議將更正分析用語，本文所使用之 2 s.e. 為標準誤(95%的信賴區間)， 2 s.d. 為標準差(95%的信賴區間)。
2.是否有使用 AG MP-1 淨化？若有，應增加流程圖，若無，建議刪除。	本研究有建立 AG MP-1 之純化方法，流程圖於附件中供參考。
3.表 5-3、5-5、5-7 之樣品是否已淨化？建議標明。	謝謝委員之建議，已依委員之建議標明於各表格。
4.建議說明為何鈎通常以 ε 表示。	謝謝委員之建議，已加入說明於報告中，於 2.2.1 節說明。
熊同銘委員意見	
1.建議將內文之純化步驟示意圖加列於樣品前處理技術手冊。	謝謝委員之建議，已依委員之建議辦理。
2.就內文以 Q-ICP-MS 測量純化前元素濃度，以 HR-ICP-MS 測量純化後元素濃度，惟表 4-1 所示兩種儀器測量之元素不一致，宜於內文敘明。	謝謝委員之建議，依委員之建議於 4.3.1 節中敘明。

3.製作相似度 clustering 的工具及方式請於文內敘述。	謝謝委員之建議，本研究目前未使用 clustering 工具。待未來有更多分析數據後，將加入 clustering 的工具。
張尊國委員意見	
1.工廠堆料區採樣點 S1 明顯與 S2-S6 就主要元素與微量元素濃度顯有不同，堆料高度可能最高僅 10 m；不似煙囪可達 100 m 以上，擴散範圍可及數公里外。S1 與其他點之距離在 1000 m 至 2360 m，受影響小，且採樣期間之風向並無上、下風的關係。宜以更長時間、更多次的採樣來進一步確認。	謝謝委員之建議，未來將納入落塵相關研究之中。
2.台西落塵採樣位置之編號宜有邏輯規劃。	謝謝委員之建議，將於未來研究時加以改進。
3.麥寮 2-1、麥寮 2-2，Nd 與 Pb 明顯較其他點位濃度高，這兩點 ϵ_{Nd} 之特徵也相近且與其他點位之特徵不同，但鉛同位素特徵麥寮 2-1 與其他點不同，但麥寮 2-2 則無，應探討原因。	謝謝委員之建議，將於未來研究中探明原因。
4.許厝 13，鋅濃度極高，宜探明原因。	謝謝委員之建議，將納入未來落塵研究之討論。
郭安甫委員意見	
1.表 3-2 (p24)台西落塵樣品，採樣地點之描述可否補充更精確之敘述，如	謝謝委員之建議，未來若進行落塵研究，將明確標示採樣位置資訊。

GPS 等。	
2.圖 5-3、5-4 及 5-5 (p49-50)，如以麥寮 2-1、2-2 樣品來看，差異性甚明顯，似乎無一致性，建議有補充說明於 5.3.2 節後	謝謝委員之建議，納入未來落塵分析之重點。
3.表 5-11 (p48)之 sample 22 ϵ_{Nd} 為 ND，是否加註說明原因。	謝謝委員之建議，已依照委員之建議辦理。
4.依 1.3 計畫工作內容 3. (p3)請執行單位未來在期末報告宜清楚標示至少 10 建環境廢棄物真實樣品之測試和評估其可行性，以利於查閱。	謝謝委員之建議，依照委員之建議辦理，於第五章開頭說明本計畫樣品之分析表。
黃克莉委員意見	
1.每家鋼鐵廠不同時期，使用原料、副料可能不同，時間序列採樣如何規劃，才能建立具比對意義之資料庫？	根據研究結果，應依照副料更換時間，進行採樣，才能真正掌握爐碴之同位素變化，進而建立資料庫，才具比對意義。
2.請注意期末報告日期，盡快完成合約內容相關項目，以順利結案。	謝謝委員之建議，依照委員之建議辦理。

**行政院環境保護署環境檢驗所 107 年度「金屬穩定同位素分析應用於
環境鑑識之可行性研究(2/2)」 期末報告意見回覆**

委員意見	回覆意見(中央研究院地球科學研究所)
沈川州委員意見	
研究設計、採樣、分析及討論皆完備，是一個很好的報告。唯有些地方需要再說明或需更好證據，例如： 1.圖 5-5、5-6、5-7，不同廠的 ϵ_{Nd} vs $^{87}Sr/^{86}Sr$ 資料不同；LC 廠及 LD 廠資料落在混合線上方，為什麼？CS 廠大多資料落在混合線上，但也有兩筆不在線上，為何？	謝謝委員之建議，已將此部分加入報告中說明清楚(5.2.2 節第六段)。102 年之爐碴落於 107 年之副料混合線外，這應該是由於不同年度之副料有不同同位素比值(因批次、產地等變化)所致。而同一年度內之分析結果顯示爐碴同位素比值有些落於混合線之外，造成此結果之原因可能有(1)副料(如石灰或矽鐵)本身同位素值就會變化，混合範圍較大(如圖 5-5、圖 5-7)，(2)有其他可能的來源影響同位素比值，例如廢鋼、煉鋼爐體剝落之材料等。LD 廠則應為 3 端源以上之混合結果，落於石灰、矽鐵、鎂球之混合範圍內，螢石之添加亦是造成鋁同位素比值改變之因素。並且也應考慮前述 2 種因素。
2.圖說有些過於簡略，例如圖 2-9，圖中的 LCRE、LDRE、…CSOX 等需說明。	謝謝委員之建議，已依照委員之建議辦理，將圖說註明清楚。
3.圖 2-8 的說明 End-members 的測量分析數量較少，應增加標本量到 4-5 個以上。	謝謝委員之建議，end-members 的標本數應增加，以輔助判斷其可能來源，為未來應加強之部分。

熊同銘委員意見	
1.表 5-1 國際標準品 NBS SRM987 的參考值請確認，其它標準品的參考值亦請檢視核對，或請加以敘述。	謝謝委員之建議，已加入說明於 5.1 節中。表 5-2 顯示本研究所使用之標準品與其對應已發表之同位素比值及誤差。通常標準品顯示的同位素認證值(certified value)為 GEOREM 之建議值(preffered value)，並有較大的誤差範圍。然而，因每部質譜儀所得到同位素比值都會有一些差異，但只要落入建議值之誤差範圍內就代表儀器之調校沒有問題，可繼續進行樣品分析。
2.表 5-3 及 5-4，部分元素重複採樣分析檢視結果的差異顯著，建議予以說明。	謝謝委員之建議，重複採樣之目的與樣本描述加入 3.1.2 節中說明。分析結果加入 p.44 第四段中說明。
3.頁 64 第 9 行，表 5-15 誤植為 5-11。	謝謝委員之建議，已更正此錯誤。
4.表 5-15 混合測試之主要、微量元素、總濃混合理論值的計算方式或敘述方式，請確認；或請確認表 5-15 是否需要列出總濃度。	謝謝委員之建議，已將此部分確認。
張尊國委員意見	
1.本計畫發展並建立完成鋁、鈦、鉛同位素比值的分析方法，並以爐渣為對象，旨在追蹤不同煉鋼廠之排放來源，達到溯源的環境鑑識目的。文獻收集、方法步驟、操作流程均已完整。	謝謝委員之建議。

2.方法與技術已建立，但適用性是大挑戰，由於鋼廠原料眾多，礦石來源產地不同；電弧爐廠收集批次性廢料也面臨來源不同，無法有穩定的同位素特徵，造成適用性問題。	謝謝委員之建議。根據本研究之結果，金屬同位素在電弧爐煉鋼業之爐渣來源追蹤確實有適用性之問題。但若也能同時收集各煉鋼廠所添加之副料，將大幅提升鑑別各工廠之可行性。
3.文獻或案例中有許多成功的應用，因此金屬穩定同位素分析的環境鑑識應無問題，若有後續計畫更重要是能找到適用案例。	謝謝委員之建議。後續研究將應用到其他適用案例。
黃克莉委員意見	
1.p.40，” - “樣本濃度過低，無法進行同位素比值量測，其濃度限制為何？	謝謝委員之建議，已加入期末報告文中說明(5.2 節第一段)。在同位素比值測量時，鋇、鈐、鉛之上機濃度分別為 10 ppb、5 ppb、2 ppb，所需樣本液量約為 1 毫升，換算成需要量分別為 10 ng (鋇)、5 ng (鈐)、2 ng (鉛)。代表樣本之鋇、鈐、鉛濃度需求分別須大於 0.2、0.1、0.04 mg/kg 才足夠進行同位素比值測量(假設以本研究所取之樣本量 50 mg)。
2.表 5-3 至表 5-6，有分析樣品主要元素、微量元素的濃度及鋇、鈐、鉛的同位素比值，其濃度與同位素比值是否有相關，可否進行比較或說明？	謝謝委員之建議，依照委員之建議加入說明於 5.2.1 節之中(p.45 第二段)並列表(表 5-8、表 5-9)表示。

3.p.64, 混樣之處理過程及方式是否再詳加敘述? 其結果可否進一步以圖示表示。10.0144 g 及 10.0101 g, 是使用過篩之樣品或是原樣, 混合均勻度使用何種儀器混合樣品, 條件為何?	謝謝委員之建議, 依照委員之建議加入說明與圖示於 5.4 節之中。所取之爐碴樣本為已研磨並且過篩之樣本, 混合方式為: 樣本經由天平秤重後, 置入 50 mL 離心管之中, 再以試管震盪機(~ 1500 rpm)使其均勻混合 5 分鐘即完成混合。
4.p.28 或 p.59, 方法精進部分, 說明使用本署的 NIEA M301 方法, 其使用之操作條件及消化溫度等請納入報告中。另使用 NIEA M301 消化應該耗時不到 1 天, 報告說明需耗時 1.5 天, 請說明。	謝謝委員之建議, 已更正其錯誤。原來之 1.5 天是考慮將消化液蒸乾之時間。而 NIEA M301 方法不需將酸液蒸乾, 故時間應更正為一天以內即完成。
巫月春委員意見	
1.請提供金屬穩定同位素在環境污染源追溯源解析於國內未來之發展方向之整體規劃與執行策略。	本計畫已對最難處理之廢棄物樣本建立完整之同位素比值之分析方法。將來對於空氣污染與水汙染等方面之追本溯源, 應更加容易完成。以長期來看, 欲達成完整之同位素分析應用於環境鑑識, 建立同位素資指紋料庫是最為重要的一環。另外, 短期方面, 在建立資料庫的過程中, 同位素示蹤法可協助追蹤污染源與估算各污染源之貢獻量, 因此, 對於區域性汙染之調查有實質之幫助。整體而言, 未來若欲以同位素示蹤法來進行環境鑑識, 首先必須先建立合適之實驗環境並培養專業之人才, 組成研究團隊以提供專業之分析技術, 並逐步建立起台灣環境樣本之同位素資料

	庫。此外，不同的環境污染問題可能有其適用之同位素系統，多重同位素示蹤法之建立將可提供更好之訊號制約。策略方面，應在建立資料庫的同時也進行個案之調查應用，如空氣污染來源之判別、區域性污染來源探討或長距離傳輸之訊號判與其貢獻量之計算等皆是合適之應用範圍。水污染之探討中也可建立不同工廠之同位素指紋特徵，進而探討其污染來源與其對水體之貢獻。
--	--