

# 第一章 前言

## 1-1 鈹 (Be) 的性質

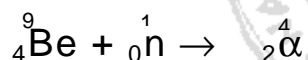
鈹 (Beryllium), 元素符號為 Be, 是一種灰色質輕堅硬的金屬, 離子價數為+2, 屬 2A 族, 原子序為 4, 原子量為 9.012 g/mole, 密度 1.847 g/cm<sup>3</sup>, 比重 1.847, 熔點 1287, 沸點 2500<sup>[1]</sup>, 離子半徑(Ionic radius)為 0.031 nm<sup>[2,3]</sup>。天然同位素有 <sup>9</sup>Be(約 100%); 放射性同位素有 <sup>10</sup>Be。金屬鈹為六方最密堆積結構。

化學性質似鋁, 易形成共價化合物, 在有氧的情況下, 表面易形成氧化物之薄膜而具有抗腐蝕性, 可溶於稀酸, 亦可溶於強鹼。在商業用途上, 最重要的鈹礦為 beryl[Be<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[4]</sup>。

## 1-2 鈹的用途

鈹因質輕堅硬, 具有抗腐蝕性 (corrosion - resistant) 和延展性, 並且不起火花, 已被廣泛應用於工業上。如與銅製成之合金, 可用於製造無火花工具, 電器開關零件, 凸輪及軸承。與鎳製成的合金具有逐漸變硬的特性, 適用於鑽石切削的鑄件。鈹與鋁、鐵、鎂等金屬製成的合金可應用於航太工業<sup>[5]</sup>。

在核能的應用上, 由於鈹受到中子撞擊時, 會釋出 α - particle :



可應用於核反應中作為中子反射器及中子控制器<sup>[1,4-6]</sup>; 純的鈹箔可用於 X 光繞射管窗 (windows of x-ray diffraction

tube)。鈹的氧化物亦可應用於製造耐熱陶瓷及半導體。

### 1-3 鈹的污染來源及對人體的傷害

自然環境是一個開放循環系統，各種型式之鈹物種會在大氣、水體、土壤及生物體之間轉換與流動。在自然界中，鈹的分布很廣，如：地殼中約含有 2-3.5 ppm ( $\mu\text{g/g}$ )<sup>[2,7]</sup>；海水中約有  $5 \times 10^{-13}$  g/mL<sup>[8]</sup>；一般土壤中約為 1.2-2.1 ppm( $\mu\text{g/g}$ )<sup>[2,9]</sup>。環境中鈹主要的排放源有：金屬加工業、核能電廠、燃燒煤之火力電廠、電子工業<sup>[2,10-11]</sup>等。

土壤污染的來源<sup>[12]</sup>，通常是經由水污染、空氣污染物之落塵、廢棄物之處置不當、或是農業生產材料施用不當所引起。當這些含有鈹的物質進入土壤後，藉由擴散稀釋、生化轉化、生化降解等機制，轉變鈹物質的型態，對生物及人類的危害性也因而加大。鈹在土壤中僅以+2 價氧化態存在。在低 pH 之土壤中，鈹與一般陽離子一樣被吸附在表面，特別是與有機物形成錯合物，尤其與有機物中帶負電荷之官能基形成很強之離子鍵。在中性至微鹼性 pH 的土壤中， $\text{Be}^{2+}$  藉著水解反應，生成含有氫氧基之陽離子及固態之  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，使鈹之溶解度降低。在中、鹼性土壤，鈹之移動是緩慢。

鈹對人體的傷害主要發生於肺部：急性鈹中毒(berylliosis)<sup>[13]</sup> 症狀和化學性肺炎的症狀相似，包括伴有血痰的咳嗽及胸骨後痛；慢性中毒症狀為肺部肉芽腫、體重減輕及呼吸漸感困難。由 X 光攝影照片，可看見細小而擴散的顆粒及肺淋巴腺腫大。鈹的致毒機制主要是與人體內輔 物質（如鎂離子）發生競爭<sup>[4-5,13-15]</sup>。氯化鈹對於老鼠的半致死劑量( $\text{LD}_{50}$ )

為 86 mg/kg<sup>[11,16]</sup>，因此，鉍被列為大氣中金屬可許濃度最低的一種<sup>[2,17]</sup>，又因鉍具有潛在的致癌性，因此美國環保署 (US EPA) 將其分類為 Group B2<sup>[18]</sup>。對於人類而言，鉍的濃度只要大於 0.1 mg/m<sup>3</sup>，就具有毒害性<sup>[11,16]</sup>。對於植物而言，鉍會造成它們減少 Ca<sup>2+</sup> 吸收，增加 P 吸收<sup>[2]</sup>。

鉍進入人體後，主要是以 colloidal beryllium phosphate and hydroxide complex 的型式在血液中傳輸，經由肝臟，大部分的鉍伴隨著排泄物排出體外，小部分則沈積在骨骼中。當鉍以食入的方式進入人體後，經由腸道的吸收相當緩慢，約有 96% 的鉍由糞便中排出，1% 的鉍由尿液排出，但是經由肺臟的吸收則快速且效率高<sup>[2,5,19]</sup>。

在燃煤火力發電廠附近居住的居民、金屬加工廠的工作人員及核能電廠操作人員等，均容易受到鉍的暴露<sup>[2,5,20]</sup>。此外，由於植物會吸收土壤中的鉍，並將鉍累積在葉片內，因此，當吸入燃燒植物所產生的煙塵或是吸菸 (tobacco) 也會吸入鉍<sup>[2,20]</sup>。

#### 1-4 鉍的相關法令規定

在美國飲用水中，鉍的濃度<sup>[21]</sup>約在 0.01 至 0.7 (µg / L)，平均約為 0.013 (µg / L)。到目前為止，僅知捷克斯拉夫 (The Czech Republic) 規定飲用水中鉍的濃度上限為 0.2 µg / L<sup>[22-23]</sup>。在工作環境中，美國職業安全衛生協會 (Occupational Health and Safety Association, OSHA)<sup>[24-25]</sup> 和日本<sup>[11,16]</sup> 規定工作環境中，空氣中鉍 8 小時平均暴露之上限濃度為 2.0

$\mu\text{g} / \text{m}^3$ ; 瞬間最大暴露量( in a duration time of 30 minutes ) 為  $25.0 \mu\text{g} / \text{m}^3$  <sup>[11,15,22]</sup>, 美國 NIOSH 也建議大氣中鉍的濃度不要超過  $0.5 \mu\text{g} / \text{m}^3$  <sup>[26]</sup>; 美國政府工業衛生協會 ( The American Conference of Government Industrial Hygienists, ACGIH ) 規定鉍的恕限值 ( Threshold Limit Value, TLV ) 為  $2.0 \mu\text{g} / \text{m}^3$  <sup>[27]</sup>。我國目前對於飲用水中和大氣中鉍之最大可許濃度限值尚未規定。美國康乃狄克州法規規定工業區與住宅區之土壤中鉍的可許濃度為 2 ppm(mg/kg) <sup>[28]</sup>, 我國目前對於土壤中鉍之最大可許濃度限值尚未規定。

### 1-5 石墨式原子吸收光譜儀 ( graphite furnace atomic absorption spectrophotometry , GFAAS ) 的基本原理

GFAAS 主要是用來測定溶液中重金屬的濃度, 通常可達 $\mu\text{g}/\text{L}$ , 即 ppb (  $10^{-9}\text{g}/\text{g}$  ) 的程度。其操作方法為將已前處理妥之樣品, 取適量 ( 10-50  $\mu\text{L}$  ) 注入石墨管內, 藉著電流加熱的方式使石墨管持續升溫, 經加溫程式的四個步驟: 乾燥 ( drying, 將樣品中的水分和溶劑蒸發, 在本實驗中是以甲醇為溶劑 )、灰化 ( ashing, 盡量移除樣品中可被揮發的有機物質或樣品基質 )、原子化 ( atomization, 提供一較高的溫度, 使待測金屬由化合物分解為原子蒸氣 ( atomic vapor ), 測定其吸光度, 作為定量之用 ) 和清除 ( cleaning, 提供一更高的溫度, 維持數秒, 將殘留在石墨管內的雜質盡量移除 ) 之後, 使用氫氣和冷卻水在 30 秒內, 將石墨管冷卻至室溫, 即可再注入樣品。

若樣品基質不複雜時, 通常可省略消化之前處理步驟, 而直接將

樣品注入石墨管內分析；但若樣品基質複雜時，則常產生基質的干擾問題。基質干擾大致分為兩種類型：即光譜干擾與化學干擾。產生光譜干擾的原因有二，其一是樣品基質與待測物在原子化時的吸收波長相近，使得偵測器無法解析辨別。另外是金屬氧化物在原子化時，未能完全被分解為原子蒸氣，造成光源的散射；或在原子化時，樣品基質隨著待測金屬之原子蒸氣一同被偵測器測得，造成正干擾。一般藉由添加適量的基質修飾劑或合適的加溫程式來降低基質的干擾程度，或藉由 Zeeman 背景校正器來校正其背景值。至於化學干擾，則是待測物在原子化時受到化學反應而干擾其測定值，同樣亦可經由合適的加溫程式或是添加適當的基質修飾劑來降低干擾。

#### **1-6 中空陰極燈管 ( hollow cathode lamp , H.C.L. )**

中空陰極燈管為測定原子吸光時最常使用的光源之一，如圖 1-1 所示，此燈管包含鎢 ( tungsten ) 陽極和圓柱形中空陰極，燈管內充滿 1-5 torr 之氖氣 ( neon ) 或氬氣 ( argon )，且陰極上鍍有待測元素之金屬。本實驗所用的鈹中空陰極燈管是填充氖氣。當兩電極間施以 300 伏特的電壓時，氖氣產生離子化，當電壓足夠大時，氖離子(  $Ne^+$  ) 可以得到足夠的動能而撞擊陰極表面的金屬原子，產生電子雲，此種過程稱為濺射 ( sputtering )，一部份被濺射的金屬原子處於激發態，當其回到基態時放出特定波長的光源<sup>[29]</sup>。

#### **1-7 Zeeman 背景校正系統 ( Zeeman background correction )**

當原子蒸氣暴露在一強磁場下 ( 0.1 至 1 tesla ) 時，原子的電子能階將會被分裂，導致每個電子躍遷形成數個吸收譜線，這些吸收譜

線的差異約在 0.01 nm，而其總吸光度與分裂前的原始吸收譜線相等，這種現象稱為 Zeeman 效應 (Zeeman effect)，對原子光譜而言是很常見的。在原子吸收過程中按照電子躍遷的型態有數種分裂的形式。最簡單的分裂圖形是單一態躍遷 (singlet transitions)，有一中央 (或 $\pi$ ) 譜線和二條等間隔的附屬 $\sigma$ 譜線，中央譜線位於原始波長上，其吸光度為 $\sigma$ 譜線的兩倍。更複雜的躍遷時，則 $\pi$ 譜線和 $\sigma$ 譜線將產生更多的分裂。Zeeman 效應應用於原子吸光儀是基於兩種不同型態的吸收峰，其中 $\pi$ 波峰只吸收與外加磁場呈平行的極化輻射，而 $\sigma$ 波峰僅吸收與外加磁場呈垂直的極化輻射。

圖 1-2 顯示利用 Zeeman 效應為背景校正的石墨式原子吸收光譜儀，來自中空陰極燈管未極化的光源通過一旋轉的極化器 (rotating polarizer)，將光源分成兩互相垂直的平面極化光，當光束通過如圖 1-3 所示的管狀石墨爐時，會分裂成一條與磁場方向平行的 $\pi$ 偏極光和兩條與磁場方向垂直的 $\sigma$ 偏極光， $\pi$ 偏極光位於原有波長上，但強度只為原來的一半；與磁場方向呈垂直的 $\sigma$ 偏極光，波長會偏離原來波長，而每一 $\sigma$ 偏極光強度只為原來強度的四分之一。當與磁場呈平行方向的光源通過時，可測得待測物及背景之吸光度；當與磁場呈垂直方向之光源通過時，僅測得背景之吸光度，兩者相減可得到樣品之實際吸光度<sup>[30,31]</sup>。

## 1-8 基質修飾劑 (matrix modifier)

使用 GFAAS 測定重金屬之濃度，當樣品的基質較單純時，通常可省略消化的前處理步驟，但為了：(1)降低樣品基質的干擾；或(2)提高待測物在原子化時的靈敏度，通常會加入適當的基質修飾劑，使

在灰化步驟時，盡量移走樣品中的基質，如：水樣中含有 NaCl 的基質時，因其沸點高達 1400 ，可能在原子化時對待測金屬產生干擾，可加入  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  將 NaCl 轉換為  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNO}_3$  ( 沸點約 350-380 )，以降低樣品基質的干擾。

## 1-9 合適加溫程式 ( suitable temperature program ) 的探討

合適加溫程式的探討，即改變加溫程式中的乾燥、灰化和原子化的溫度與時間，然後選擇適當清除的溫度與時間，目的是使待測物在原子化時有相對較高的吸光度和較小的背景值。

### 1-9-1 乾燥 ( drying )

Drying 是用以移走樣品中的溶劑，通常選擇在稍高於溶劑沸點之溫度。若加溫時間太短或溫度太低時，則在灰化時可能會有溶劑的訊號產生，若加溫的溫度太高時，則樣品會濺出石墨管外，造成漏失。

### 1-9-2 灰化 ( ashing )

Ashing 用以去除樣品中可揮發的基質，在不漏失待測物的情況下，盡量提高灰化的溫度和時間，以期能將樣品中的基質盡量移除。若加溫的溫度太低或時間太短時，於原子化時之背景吸收值可能會太高；若加溫的溫度太高或時間太長時，則待測物在尚未達到原子化之前，可能有部分漏失，造成原子化時吸光度偏低。

### 1-9-3 原子化 ( atomization )

Atomization 用以測定樣品中待測物的原子蒸氣，將其它的加溫條件暫先固定，依序改變原子化的溫度和時間，使得待測物有相對最大的靈敏度和相對最小的背景值。但在不影響靈敏度的情況下，同時需注意原子化的溫度不致過高，以增加石墨管的使用次數。若加溫的

溫度太低時，原子化的吸光度不高；若是加溫的溫度太高時，由於石墨管的 emission，將使 baseline 往下降。在原子化的步驟中，carrier gas 採用暫停吹入氣體（flow is stopped）的方式，以提高原子化時待測物的靈敏度，此時因 carrier gas 的冷卻作用暫停，故原子化時的時間盡量不超過 5 sec。

#### 1-9-4 清除（cleaning）

Cleaning 原則上使用較高的溫度以盡量移走殘留在石墨管內的殘渣，以利下一個樣品的測定。

#### 1-10 適當的前處理步驟

一般來自環境中的樣品，因為基質可能很複雜，很少能直接注入儀器作分析，通常需藉助前處理步驟以移除干擾物，但盡量不要使待測物漏失。另一方面，即使可以直接分析，也常會遇到待測物的濃度低於方法偵測極限，這時必須藉著濃縮的方式以提高待測物的濃度，使其能被測得。

本實驗選用固相萃取（solid phase extraction，SPE）的方式進行濃縮，固相萃取的材質為 C<sub>18</sub>。C<sub>18</sub> 是一種相對極性很小的材質，將 silica（-Si-OH）上之-OH 以-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> 的長鏈取代，鍵結在-Si 上，此長鏈可將極性小之物質滯留於其上，因此當水溶液通過 C<sub>18</sub> cartridge 時，極性小的物質較容易被滯留在 C<sub>18</sub> cartridge 上，而極性大的物質，則不易被滯留於 cartridge 上，藉此達到分離與純化的效果。然後以適當溶劑將滯留物沖提出來，此溶劑通常使用甲醇，或極性相對更小之溶劑。

固相萃取比傳統的''液相對液相萃取（liquid-liquid extraction）''



要省時以及節省溶劑的耗用<sup>[31]</sup>，並且有較大的濃縮倍數，較佳的效率和再現性<sup>[32]</sup>。固相萃取管匣可視為一個小型的 HPLC column，所填充的固相材質平均粒徑為 40  $\mu\text{m}$ ，孔徑為 100-120  $\text{\AA}$ <sup>[31]</sup>，此粒徑和孔徑均比 HPLC column 大，所以樣品通過管匣，不需像 HPLC 要外加一高壓。至於選擇適當固相材質的原則，就如同選擇適當的 HPLC column (stationary phase)；選擇適當的溶劑沖提流洗，就如同選擇適當的 HPLC mobile phase。在 reverse-phase LC，一般常以含有  $\text{C}_{18}$  的材質化學鍵結於 silica 上作為 HPLC column，而以甲醇 (methanol) 或乙腈 (acetonitrile) 和純水之混合物，作為 HPLC 之 mobile phase。在固相萃取方面，常採用 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge 作為固相，以甲醇為 elution solvent。

### 1-11 研究動機

人類活動與利用的空間，最基本的要素之一為土壤環境。土壤是植物生長的媒質，非水生動物活動的基石以及土壤微生物繁殖的培養基。因此，當土壤受到污染時，所影響的範圍是非常大的，例如：當土壤受到污染時，種植在其上面的植物也會受到污染，若此植物是供作食用的，則會將此污染物帶入人體。因此，建立土壤污染物的分析方法是很重要的。由於國內對於土壤中的鉍，尚未建立標準的分析方法，所以本實驗嘗試使用合適的萃取液（如含有乙醯丙酮，acetylacetone (acac)，之醋酸銨緩衝溶液）與土壤中  $\text{Be(II)}$  形成螯合物  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  後，藉著固相萃取的方式將萃取液濃縮後，使用石墨式原子吸光法測定鉍，以建立一種可行又準確的分析方法，供作參考。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 土壤中鉍的分析方法

通常用來測定土壤、底泥和岩石中鉍的方法有：

1. 石墨式原子吸收光譜法 ( Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry, GFAAS )<sup>[11,33-37]</sup>, 如 W. F.

Schmidt, et al. <sup>[34]</sup> 取 2 g 土壤，加入 HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>+HF 消化，並定量至 50 mL。取出 5-25 mL 進行萃取步驟，首先，加入 5 mL 酒石酸鈉緩衝溶液 ( tartaric buffer ) 和 50 mL 0.25 M EDTA，使溶液之 pH 值調整為 5.5，倒入分液漏斗後，加入 50 mL acetylacetone/benzene (1:1)，搖晃 5 分鐘，靜置至兩相分離後，捨棄水相，再以 25 mL 蒸餾水清洗兩次，每次皆捨棄水相。再以 2 mL 16% HNO<sub>3</sub> 進行反萃取，搖晃 90 分鐘後，加入 3 mL 水，最後將樣品體積調至 5 mL。取出 20 μL 注入 GFAAS，所得的偵測極限為 0.0038 μg/g，回收率為 95-99%。

## 2. 加速質譜法 ( Accelerator Mass Spectrometry, AMS )

<sup>[38]</sup>，如 S. John <sup>[38]</sup> 取 0.5-1 g soil，添加 250 μg Be，加入 KHF<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( soil:KHF<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:5:1 )，迴流 3-5 分鐘 ( 此時鈹的型態為 BeF<sub>4</sub><sup>2-</sup> )，再以熱水消化 3 小時 ( 將 BeF<sub>4</sub><sup>2-</sup> 萃取至熱水中 )，加入 HClO<sub>4</sub> 移走 K<sup>+</sup> 和 F<sup>-</sup>，加入 NH<sub>4</sub>OH，使鈹形成 Be(OH)<sub>2</sub>，注入 AMS，所得的回收率為 70-90%。

## 3. 感應耦合電漿原子發射光譜法 ( Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES )

<sup>[39-41]</sup>，如 S. Tao, et al. <sup>[41]</sup> 取 0.1-0.3 g rock，加入 6 mL HCl-HNO<sub>3</sub>-HF(1:4:1, v/v)，加熱至近乾，殘餘物以 1 mL 6 M HCl 溶解後，稀釋至 50 mL。取出 10 μL 樣品，加入 10 μL o-phenanthroline，移入石英 cuvette 中，在 110°C 烘箱中烘乾，再加入 15 μL EtMgBr 溶液，注入 ICP-AES，

其線性範圍為 5.5-625 pg/g , R.S.D. (n=8)為 5.2% , 回收率為 93-109%。

#### 4. 離子層析法 ( Ion Chromatography )<sup>[40]</sup> , 如 S. J.

Nagourney, et al. <sup>[40]</sup> 取 1.0 g sludge , 加入 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消化 1.5 h , 以 IC 分析之 , 所得的回收率為 89-120%。

此外 , 也有使用螢光法 ( Fluorimetry )<sup>[42,43]</sup> 或電熱式原子吸收光譜法 ( Electrothermal atomic absorption spectrometry, ET-AAS )<sup>[7,44-45]</sup> 測定水中 Be(II)及使用比色法

( Spectrophotometry )<sup>[46]</sup> 測定合金中的鈹。如 X. Ge, et al. <sup>[43]</sup> , 取出鈹的標準溶液 (  $\cong 1 \mu\text{g}$  ) , 以純水稀釋至 10 mL , 加入 4% NaOH 直到使指示紙 ( congo red test paper ) 呈現紫色 , 再加入 2.5 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/NaOH 緩衝溶液 ( pH=12.5 ) 和 2 mL 界面活性劑( surfactant )溶液[含有 0.1% Triton X-100 和 0.1% sodium dodecyl sulfate(SDS)(1:1)] , 再加入 2 mL 0.005% morin , 作為螢光試劑 , 再以純水稀釋至 25 mL , 靜置 20 分鐘後 , 以螢光法測定之 (  $\lambda=520 \text{ nm}$  ) , 所得之偵測極限為 0.03  $\mu\text{g/L}$  , 線性範圍可達 48  $\mu\text{g/L}$ 。如 I. Nukatsuka, et al. <sup>[7]</sup> 取 50-500 mL 樣品溶液(pH=9.5), 樣品中最多含有 6 ng Be(II) , 將此溶液流經 silica-fibre filter , 使鈹吸附於 silica-fibre filter 上 , 然後以 0.5 mL 0.5 M HCl ( 含有 15 mg/L silicon ) 脫附 ( desorb ) , 以 ET-AAS 分析之 , 所得的偵測極限為 0.15 ng , 回收率為 100-105%。如 H. B. Singh, et al. <sup>[46]</sup> 取 0.5 g 合金(alloy), 加入 8 mL 1+1 HCl 和 2-3 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加熱 , 將此樣品溶液濃度稀釋至檢量線範圍內 ,

加入 1,4-dihydroxy-9,10-anthracenedione 和 Triton X-100 與鉍形成衍生物，使用比色法（ $\lambda=560\text{ nm}$ ）測定鉍的濃度，所得的偵測極限為  $0.23\ \mu\text{g/L}$ ，線性範圍為  $0.8\text{-}396\ \mu\text{g/L}$ 。

如表 2-1 所列。在上述的方法中，以 ICP-AES 及 GFAAS 具有較高的靈敏度，但由於 ICP-AES 的設備及維護費用昂貴，一般實驗室較少擁有，因此本實驗選用 GFAAS 作為分析之儀器。在上述的方法中，有使用萃取方式，也有使用消化方式，所以本實驗嘗試使用此兩種方式，作為比較，並選出較合適的方法。

## 2-2 測定鉍時所使用的前濃縮步驟（Preconcentration）

### 2-2-1 選用 acetylacetone 作為 Be(II)之螯合劑

因為鉍在環境中的濃度通常很低，所以需使用前濃縮步驟來提高方法的靈敏度。土壤中之前濃縮方式有：以酸液消化後，再以有機溶劑萃取<sup>[34]</sup>，然後，以 GFAAS 測定之；而在水中的前濃縮方式有：吸附於 silica fibres<sup>[7]</sup> 上或 the outer membrane of Escherichia Coil<sup>[48]</sup> 或 salicyl chelating ion-exchanger<sup>[22]</sup> 上，以 ET-AAS 測定之；也有在水樣中加入 acetylacetone 作為螯合劑，濃縮於活性碳（activated carbon）<sup>[11]</sup> 上，用水洗出後，以 GFAAS 測定之；有些樣品是濃縮於 glass-fibre filter<sup>[49]</sup> 上，以固態光譜法（Solid-phase Spectrophotometry）測定之。

在測定鉍方面，最常使用的螯合劑為 acetylacetone<sup>[11,36]</sup>，由文獻<sup>[50]</sup>的資料得知，Be( )與 acetylacetone 可形成“BeL<sub>2</sub> 型式”的螯合物，即 Be(acac)<sub>2</sub>，其 over-all formation constant

為  $10^{13.9}$ ，屬於  $sp^3$  結構。此螯合物之分子量為 207.23，熔點為 108，沸點 270<sup>〔51〕</sup>，難溶於水，可溶於丙酮、苯等有機溶劑，詳見圖 2-1。

Be(acac)<sub>2</sub> 之反應機制<sup>〔1,50,51〕</sup> 為：

1. acac 需先形成(a) deprotonated form 或形成(b) an enol form

2. The deprotonated acac 與 Be( )；或 enol form 與 Be(OH)<sub>2</sub>，可形成[Beryllium acetylacetonate] chelate 即[Be(acac)<sub>2</sub>]之螯合物

## 2-2-2 選用固相萃取(solid phase extraction , SPE)<sup>[31,52-54]</sup> 法作為前濃縮步驟

大部分的樣品在分析之前均需經過適當的前處理步驟，以盡量移除干擾物和樣品基質，因它們可能會影響定量分析的結果或降低分析的可信賴度。即使樣品可以直接注入儀器分析，通常待測物也因濃度太低而不易測得。此時樣品的配製則著重於樣品體積的減少，以提高待測物的濃度，使待測物較容易被測得。

從環境取得的樣品，有許多使用萃取的濃縮方式。如一般的飲用水或是基質複雜的污泥或土壤，萃取的方式包括液相-液相萃取(liquid-liquid extraction)和固相萃取(solid phase extraction)等方式，其中固相萃取法因使用的設備較簡單、且可以同時進行、溶劑消耗量較少、所需的時間較短等原因，較液相-液相萃取提供了更好的前處理方式，因此本實驗選用固相萃取法作為前濃縮步驟。通常分為四大步驟：condition、load、rinse、和 elute<sup>[31]</sup>。

### 2-2-2-1 Condition

Condition 有兩個目的，一是要創造一個適合待測物吸附的環境；二是要將固相材質上的不純物移走。為了達到這些目的，通常需要使用兩種不同的溶劑，第一種溶劑(initial conditioning solvent)用以洗去固相萃取管內的不純物，因為固相萃取管匣在製作包裝的過程中都會伴隨不純物，會造成萃取樣品的污染，故在萃取之前要先移除不純物，以避免在光譜中有干擾的波峰(interferent peak)，通常 initial conditioning solvent 的極性要和 eluting solvent 一樣強或更強，溶劑的強度如表 2-2 所示。除了淨化固相萃取管之外，initial conditioning

solvent 也提供了另一項功能，因大部分固相萃取管的逆相材質 (reversed-phase，如表 2-3 所示)屬於疏水性，所以需先用有機溶劑潤溼萃取管的材質，若不使用有機溶劑潤溼即通過水樣時，將會降低流速和萃取的效果。因此本實驗使用甲醇作為 initial conditioning solvent。

第二種溶劑(final conditioning solvent)是要創造一個適合待測物被滯留的條件，因本實驗的水樣為水溶液，故在 final conditioning solvent 的選擇為純水。在 condition 的流速方面，Waters™ Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge 操作手冊的建議在 5-10(mL/min)<sup>[53]</sup>。Conditioning solvent 的體積則建議每 100 mg 的固相材質使用 1-2 mL 即可。

### 2-2-2-2 Load

Load 的目的是使待測物滯留在固相材質上。因本實驗的樣品基質為水溶液，且 acac 和鈹所形成之螯合物[Be(acac)<sub>2</sub>]屬於極性相對較小的化合物，因此選用 C<sub>18</sub> 為固相材質。本實驗所使用 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge 固相材質的重量為 360 mg，Waters™ Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge 操作手冊建議 load 的流速在 2-5(mL/min)<sup>[53]</sup>。當水樣要通過固相材質時，可用推桿 ( plunger ) 正壓推送，或用抽引 ( vacuum ) 的方式帶動。

### 2-2-2-3 Rinse

Rinse 的目的是將一些不必要，但卻滯留在固相材質的基質移走，但 rinse 時必需確保待測物不會被移走。



#### 2-2-2-4 Elute

Elute 的目的是將待測物從固相材質中沖洗出來，並收集之。當 eluting solvent 的強度太大時，會將其他樣品的基質沖洗出；而強度不夠時，則無法將待測物完全流洗出。最理想的 eluting solvent 是能將待測物從固相材質中沖洗出，並將其餘基質滯留在固相材質上。本實驗採用 C<sub>18</sub> cartridge，eluting solvent 可選用甲醇，用量則建議每 100 mg 的固相材質約 0.5-0.8 mL，流速則依 Waters™ Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge 的操作手冊建議，在 2-5(mL/min)<sup>[53]</sup>。

### 第三章 實驗部分

#### 3-1 儀器設備及材料

1. 石墨電熱式原子吸收光譜儀 ( graphite-furnace atomic absorption spectrophotometer, GFAAS ):  
Hitachi Z-8000 型附有偏極化茲曼背景校正器 ( polarized

Zeeman background corrector )。

2. 鈹中空陰極燈管 ( beryllium hollow cathode lamp )

購自 Hitachi Co. ( Japan )。電流設定在 10 mA，波長設定在 234.9 nm 處，狹縫寬度 ( slit width ) 選用 1.3 nm，gain 設定在約 85%，使用前需先將鈹燈管預熱約 30 分鐘，使達到穩定的電流。

3. 石墨管 ( graphite tube-cuvette )

選用 uncoated graphite tube-cuvette ( Hitachi, part No.180-7400 )。

4. 氬氣 ( argon )

使用高純度氬氣 ( 99.99% ) 作為石墨電熱式原子吸收光譜儀的帶動氣體 ( carrier gas ) 與冷卻氣體 ( cooling gas )，購自台中大統氧氣行。

5. 固定體積吸量管 ( fixed-volume pipet )

E. Merck 產品，1000  $\mu\text{L}$ 。

6. 可調式微量吸量管 ( adjustable digital micropipet )

(a) John Poulten Ltd. ( England ) 產品

型號 R880/A，可調範圍由 5.0 至 50.0  $\mu\text{L}$ 。

型號 R880/C，可調範圍由 20.0 至 200  $\mu\text{L}$ 。

(b) eppendorf ( Germany ) 產品，可調範圍由 2.00 至 20.00  $\mu\text{L}$ 。

(c) Mettler-Toledo GmbH ( Germany ) 產品，可調範圍由 100 至 1000  $\mu\text{L}$ 。

7. 可拋棄式微量滴管 ( disposable pipet tip )

由 polypropylene 材質製成。

8.轉動混合器 ( vortex mixer )

Thermolyne Corporation ( Iowa , U.S.A. ), 型號 37600。

9.量瓶 ( volumetric flask )

Iwaki Glass Co. ( Japan ) 產品 , 10.0、 25.0、 50.0、 100 mL 等體積 , pyrex 材質。

10.刻度吸量管 ( graduated pipet )

Iwaki Glass Co. ( Japan ) 產品 , 1.00、 2.00、 5.00、 10.0 mL 等體積 , pyrex 材質。

11.微量注射針筒 ( microsyringe )

Hamilton 產品 , 50 和 100  $\mu$ L , 供配製樣品及取樣品 ( 甲醇溶液 ) 注入 GFAAS 之用。

12.玻璃注射針筒

20 mL ( 實際使用時可容納的體積大約 25 mL ), TOP , 日本東京株式會社產品。

13.三向閥

Hamilton Co.產品 , 型式 HVP-3 valve , 鐵氟龍材質。

14.電子分析天平

Mettler ( Switzerland ) 產品 , 型號 AJ 100 , 可秤至 0.0001 g。

15.Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge

Waters 公司產品 , part No. WAT051910 , body style : classic , short body , 360 mg , surface pH=7 , hold up

volume=0.85 mL / filled cartridge , percent carbon=12 , pore size =125 Å , particle size=55-105 μm。使用前先通入 5 mL 甲醇，將一些不純的物質盡量移走，然後用約 15 mL 純水將多餘的甲醇移除後，即可使用。

#### 16.超音波震盪器

Branson ( U.S.A. ) 產品，型號 B5210-DTH。

#### 17.試管

HACH 產品，約 10 mL，附有鐵氟龍墊片可旋轉之蓋子。

#### 18.多孔加熱器

Lab-line ( U.S.A. ) 產品，加熱溫度範圍:0-90 ( low ) 及 60-130 ( high )。

#### 19.抽氣幫浦

Gast 產品，型號 DOA-P104-AA。

#### 20.土壤顆粒篩網

本實驗所用的篩網有兩種孔徑：

mesh No. 10，篩網孔徑 2.00 mm。

mesh No. 20，篩網孔徑 0.84 mm。

#### 21.過濾裝置 ( glass filter holder )

Millipore ( U.S.A. ) 產品，47 mm diameter，型號 XX15 047 00。

#### 22.濾膜

Whatman ( Japan ) 產品，pore size :0.8 μm , cellulose nitrate，型號 7188 004。

## 23. 錐形瓶

250 mL , pyrex 材質。

### 3-2 藥品與試劑

#### 1. 純水

東海大學地下水經過陰陽離子混合的交換樹脂 ( deionizer resin , Fistream water purification , England ) 後 , 加以蒸餾 , 再經過 Barnstead NANOpure system , 即去除懸浮微粒及有機物之管柱 ( Barnstead D0812 ) , 兩個陰陽離子混合床 ( Barnstead D0809 ) 及 0.2  $\mu\text{m}$  濾膜過濾後 , 所得的純水 ( 電阻大於 18.0 megaohm-cm ) 。

#### 2. 二次蒸餾硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , double distilled nitric acid in quartz )

購自 Seastar Co. ( Canada ) , 濃度約在 69-71% (w/w) , 含鉍殘留濃度小於 0.02 ( $\mu\text{g/L}$ ) , 其餘雜質含量介於 ppb 至 ppt 之間。

#### 3. 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , GR 級 )

E. Merck 公司產品 , GR 級 , 濃度約 65% (w/w) , 以純水稀釋為 1 : 1 ( 約 8 M ) 之溶液 , 作為清洗玻璃器皿之用。

#### 4. 鉍標準溶液

購自 E. Merck , GR 級 , 為  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  配製於 0.5 M  $\text{HNO}_3$  中 , 濃度為 1000 mg-Be/L。

#### 5. 乙醯丙酮 ( acetylacetone , 又名 2,4-pentanedione )

分子式為  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ，購自 E. Merck，GR 級，純度 99.5%。

6. 鹽酸 (  $\text{HCl}$ ，hydrochloric acid，trace metal grade )  
購自 Seastar，濃度約 35-38% (w/w)，含鉍濃度  $< 0.1$  ( $\mu\text{g/L}$ )。
8. 醋酸 (  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ，glacial acetic acid )  
購自 Aldrich，純度 99.99%，濃度約 17.5 M。
9. 醋酸銨 (  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，ammonium acetate )  
購自 E. Merck，GR 級。
10. 甲醇 (  $\text{CH}_3\text{OH}$ ，methanol )  
購自 E. Merck，GR 級，純度 99.8%。
11. 重鉻酸鉀 (  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，potassium dichromate )  
購自 E. Merck，GR 級，純度 99.8%。
12. 濃硫酸 (  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，sulfuric acid )  
購自 E. Merck，GR 級，純度 99.8% (w/w)。
13. 氨水溶液 (  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ，ammonium hydroxide )  
semiconductor grade，購自 ARCH Co., Norwalk, U.S.A.
14. 氯化鈣 (  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，calcium chloride dihydrate )  
購自 E. Merck，GR 級，純度 99.5% (w/w)。

### 3-3 玻璃器皿之清洗

秤取約 5 g 之  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( E. Merck，GR 級 )，加入約 10 mL 純水，攪拌溶解後，緩緩加入濃硫酸 ( E. Merck，GR 級 ) 並一面攪拌，直到呈暗黑色溶液，約需用 400 mL 濃硫酸。此含有強氧化劑

$K_2Cr_2O_7$  與強酸濃硫酸之溶液，稱之為洗劑（cleaning solution），冷卻後裝入玻璃瓶中保存，作為清洗玻璃器皿中的有機物質。

以 GR 級硝酸和純水配製 8 M  $HNO_3$ ，分裝成 3 瓶，標示清洗空白試液(blank)，低濃度(about or below 100 ppb)，高濃度(about ppm)。

玻璃器皿以下列步驟清洗：

1. 用自來水沖洗約七至八次，將殘留在瓶壁上的樣品試劑盡量沖洗掉。
2. 用洗劑浸泡，移除玻璃器皿表面的有機物質。
3. 用自來水沖洗約七至八次，移除洗劑。
4. 用 8 M  $HNO_3$  浸泡隔夜(超過 12 h)，將殘留在瓶壁上的鈹溶出。
5. 用去離子水沖洗約七至八次，將酸液清洗掉。
6. 最後用純水淋洗兩次，晾乾備用。

### 3-4 實驗步驟

#### 3-4-1 藥品和溶液之配製

1. 10.0 mg-Be/L 之 Be(II) 配製於甲醇中之標準溶液

由 1000 mg/L 之 Be(II) 儲備溶液，逐步以甲醇稀釋至 10.0 mg/L，配製完成後，放置於 4℃ 冰箱中保存備用，每月配製。

2. 1.00 mg-Be/L 之 Be(II) 配製於甲醇中之標準溶液

取 1.00 mL 10.0 mg/L 之 Be(II) 溶液放入 10.0 mL 量瓶中，以甲醇稀釋至刻度，混合後，即得 1.00 mg-Be/L 溶液，置於 4℃ 冰箱備用，每週配製。

### 3. 100 µg-Be/L 之 Be(II) 配製於甲醇中之標準溶液

取 1.00 mL 1.00 mg/L 之 Be(II) 溶液放入 10.0 mL 量瓶中，以甲醇稀釋至刻度，混合後，即得 100 µg-Be/L 溶液，置於 4 °C 冰箱備用，每天配製。

### 4. 醋酸銨緩衝溶液之配製

稱取約 38.5 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，加入 750 µL 冰醋酸，以純水稀釋至 100 mL 即為 5.0 M，pH 值約為 6.0 之醋酸銨緩衝溶液，配好後置於 4 °C 冰箱備用，每月配製。

### 5. 氫氧化銨溶液之配製

量取 20 mL 濃氨水，用純水稀釋至 50 mL，即為 6.0 M  $\text{NH}_3$ ，作為土壤經王水消化後，調整土壤溶液之 pH 值之用。

### 6. 0.010 M 氯化鈣溶液

稱取 0.147 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，用純水稀釋至 100 mL，即為 0.010 M 氯化鈣溶液，倘若此溶液之 pH 值不在 5.0 至 6.5 之間，可添加少許之  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或 HCl 來調整其 pH 值。製備此溶液時可用導電值作為參考，在 25 °C 時，此溶液之比導電度值應為  $2.32 \pm 0.08$  mmho/cm。

## 3-4-2 土壤樣品之採樣、保存及添加已知量鉍於土壤中之配製

土壤採樣的方法是採用環保署所公告之標準方法（NIEA S340.60T）<sup>[55]</sup>。以採集東海的土壤為例，於東海大學校園內總圖書館後面林地，採取 0-15 cm 深之土壤，視為表土，置於乾淨塑膠盤中，除去其中所含石礫、樹枝及雜物等，在無陽光直射、空氣流通處，經



自然風乾 7 天後，以木槌打碎，研磨成粉末狀。先以 10 mesh（孔徑為 2.00 mm）篩網，再用 20 mesh（孔徑為 0.84 mm）篩網過篩後，貯存於密閉之塑膠瓶中，備用分析。於每次取樣前，搖晃混合均勻。

為了探討本研究方法之可行性，取適量（約 0.20 g）土壤樣品放入 50 mL 棕色瓶或小試管（約 10 mL），附有鐵氟龍墊片可旋轉的蓋子，用 microsyringe 取適量配製於甲醇中 100  $\mu\text{g-Be/L}$  之標準溶液（如 8.0 ng Be(II) 添加於土壤樣品），旋緊蓋子，於室溫下放置隔夜，使甲醇能從土壤中揮發出而使鉍停留於土壤中，藉以模擬自然界土壤中的鉍。使用本實驗的分析方法求得回收率，作為探討本實驗方法之可行性。

### 3-4-3 土壤中鉍的測定方法

本研究在測定土壤中的鉍時，以兩種方法進行，即部分萃取法和全量消化法，所得的結果將作比較。

#### 3-4-3-1 部分萃取法進行步驟

分別取兩份土壤樣品（各約 0.20 g）放入兩個 50 mL 瓶子（附有鐵氟龍墊片可旋轉的蓋子），其中一個作為測試土壤本身鉍的含量，另一個作為添加已知量鉍之回收率測試。在每個瓶子中加入 25.0 mL 含有 50 mmol 的醋酸鉍緩衝溶液（pH 在 6.0 左右）及 75  $\mu\text{L}$  acetylacetone(acac)，於室溫下，以超音波震盪萃取 2 h，藉由 acac 與鉍結合的能力，希望 acac 能與土壤中的鉍形成穩定的螯合物  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 。土壤溶液經 0.8  $\mu\text{m}$  濾膜過濾（即將土壤與濾液分離）

後，將濾液（即被萃取出含有  $\text{Be}(\text{acac})_2$  之螯合物），流經一個 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge（已 condition 妥），再用甲醇將滯留於  $\text{C}_{18}$  cartridge 上之  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  螯合物沖洗出，並定量至 2.00 mL。混合均勻後，用 microsyringe 取出 20  $\mu\text{L}$  注入石墨管，依加溫程式（表 3-1）將鈹原子化，測定其吸收峰高度，換算為吸光度（absorbance），由鈹直接配製於甲醇中的檢量線求得土壤中可被部分萃取出鈹的含量。

### 3-4-3-2 全量消化法進行步驟

分別取兩份土壤樣品（各約 0.20 g）放入兩個小試管（約 10 mL，附有鐵氟龍墊片可旋轉的蓋子），其中一個作測試土壤本身鈹的含量，另一個作為添加已知鈹之回收率測試。加入適量（約 1.0 mL）王水（即 3：1 之濃鹽酸：濃硝酸）後，將試管蓋子旋轉緊，置於加熱器（heating block）上加熱（70 °C）約 1.5 h，對土壤樣品作全量消化，利用強酸混合液溶解重金屬的能力，將土壤中的鈹溶解於王水中。當試管冷卻至室溫後，以  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  調整萃取液之 pH 值至 5.0-6.0，然後，加入適量（40 mmol）之醋酸銨緩衝溶液（pH=6.0），將土壤溶液經 0.8  $\mu\text{m}$  濾膜過濾（即將土壤與濾液分離）後，將濾液先流經一個 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge 以移除可能的雜質<sup>[56]</sup>。在過濾液中加入適量（50  $\mu\text{L}$ ）的 acac，混合約 1 h，使 acac 與濾液中的鈹形成穩定的螯合物  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  後，流經另一個 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge，經濃縮步驟後，用甲醇將  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  之螯合物洗出，並定量至 2.00 mL。混合均勻後，用 microsyringe 取出 20  $\mu\text{L}$  注入 GFAAS（同上方法），由鈹的吸收峰高度轉換為吸光度，並由直接將鈹配製在甲醇中之檢量線，求得土壤中經全量消化後鈹的含量。

### 3-4-4 檢量線之配製

#### 3-4-4-1 部份萃取法

分別取五份土壤樣品（各約 0.20 g）放入五個 50 mL 瓶子中（同上），再分別加入適量（如 0-160  $\mu\text{L}$  100  $\mu\text{g/L}$ ）配製於甲醇中的 Be(II) 標準溶液，靜置隔夜，使甲醇揮發而鈹附著於土壤上。在每個瓶子中加入 25.0 mL 萃取液（內含：10 mL 5.0 M 的醋酸銨緩衝溶液（ $\text{pH}=6.0$ ）及 75  $\mu\text{L}$  acac），於室溫下，以超音波震盪萃取 2 h，希望 acac 能與土壤中的鈹形成 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 螯合物。經 0.8  $\mu\text{m}$  濾膜過濾（如圖 3-1），將濾液（即被萃取出含有 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 之螯合物），流經一個 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge（已 condition 妥），再用甲醇將滯留於  $\text{C}_{18}$  cartridge 上之 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 螯合物沖洗出，並定量至 2.00 mL。混合均勻後，取出 20  $\mu\text{L}$  注入 GFAAS 測定 Be(II)的含量。經 0.8  $\mu\text{m}$  濾膜過濾，停留在濾膜上的土壤，再次以 25.0 mL 萃取液移入另一瓶中，繼續作第二次的萃取，如此重複操作，直到萃取液中，所測得鈹之吸收峰高度低於方法偵測極限。由此可求得原土中鈹的含量。

#### 3-4-4-2 全量消化法

分別取五份土壤樣品（各約 0.20 g）放入五個小試管（同上），再分別加入適量（如 0-160  $\mu\text{L}$  100  $\mu\text{g/L}$ ）配製於甲醇中的 Be(II) 標準溶液，靜置隔夜，使甲醇揮發而鈹附著於土壤上。在每個試管中，加入適量（約 1.0 mL）王水（即 3：1 之濃鹽酸：濃硝酸）後，將試管蓋子旋轉緊，置於加熱器（heating block）上加熱（70 $^{\circ}\text{C}$ ）約 1.5 h，對土壤樣品做全量消化，利用強酸混合液溶解重金屬的能力，

將土壤中的鈹溶解於王水中。當試管冷卻至室溫後，以  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  調整萃取液之 pH 值至 5.0-6.0，然後，加入 8.0 mL 5.0 M 之醋酸銨緩衝溶液 ( pH=6.0 )，將土壤溶液經 0.8  $\mu\text{m}$  濾膜過濾後，將濾液先流經一個 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge 以移除部分雜質<sup>[56]</sup>。在濾液中加入 50  $\mu\text{L}$  acac，混合約 1 h，使 acac 與濾液中的鈹形成穩定的  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  螯合物後，流經另一個 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge，經濃縮步驟後，用甲醇將  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  螯合物沖洗出，並定量至 2.00 mL。混合均勻後，取出 20  $\mu\text{L}$  注入 GFAAS ( 同上方法 )，由鈹的吸收峰高度轉換為吸光度，並由直接將鈹配製在甲醇中之檢量線，求得土壤經全量消化後鈹的含量。

#### 3-4-4-3 直接將鈹配製在甲醇中之檢量線

在五個小試管中，分別放入 0.308 g 醋酸銨和 6.0  $\mu\text{L}$  冰醋酸，加入約 1 mL 甲醇，混合均勻，再加入 50  $\mu\text{L}$  acac，混合均勻，再分別加入適量 ( 如 0-160  $\mu\text{L}$  100  $\mu\text{g}/\text{L}$  ) 配製於甲醇中的  $\text{Be}(\text{II})$  標準溶液，並定量至 2.00 mL，混合均勻，靜置約 1 小時後，取出 20  $\mu\text{L}$  注入 GFAAS，依表 3-2 加溫程式測定  $\text{Be}(\text{II})$  的含量。

#### 3-4-5 本方法應用於測定新竹科學園區和台中火力發電廠附近土壤中的鈹

##### (1) 採樣點：

採樣地點選取可能有鈹污染之地區，選取三個地點，分別為：

地點 A：新竹科學園區工業區 ( 力行路與力行一路交界綠地 )

地點 B：新竹科學園區住宅區（住宅區綠地）

地點 C：台中縣龍津國小（台中縣火力發電廠東方約 100 公尺）

土壤採樣是採用環保署所公告之標準方法（NIEA S340.60T）<sup>[55]</sup>，於地點 A、B、C 處，採取 0-15 cm 深之土壤，視為表土，置於乾淨塑膠盤中，除去其中所含石礫、樹枝及雜物等，在無陽光直射、空氣流通處，經自然風乾 3~7 天後，以木槌打碎，研磨成粉末狀。先以 10 mesh（孔徑為 2.00 mm）篩網，再用 20 mesh（孔徑為 0.84 mm）篩網過篩後，貯存於密封塑膠瓶中，備用。於每次取樣前，搖晃混合均勻。

## （2）分析：

每個樣品分別進行全量消化法及選用部分樣品作部份萃取法，分別測定鉍之含量及濃度，並進行約 1:1 之添加量，測其回收率。分析所用之加溫程式分別如表 3-1 和表 3-2 所列。將波峰高度轉換為淨吸光度後，可以由檢量線上求得 Be(II) 的含量。若除以測試土壤樣品之重量（0.20 g），則可換算為濃度。

### 3-4-6 土壤中 pH 值測定方法

土壤中 pH 值之測定是採用環保署所公告之標準方法（NIEA S410.60T）<sup>[57]</sup>

#### （1）測定非石灰質土壤之 pH 值

取 20 g 土壤放入燒杯中，加入 20 mL 純水，在 30 分鐘內，攪拌懸浮液數次，靜置約 1 h，使懸浮的泥土沈澱，調整 pH meter 使 glass membrane electrode 足以浸入樣品的上層澄清液，測定 pH 值。若 pH 值 < 7，則報告為該土壤在純水中之 pH 值；若 pH

值  $>7$ ，則假設為石灰質土壤。

## (2) 測定石灰質土壤之 pH 值

取 10 g 土壤放入燒杯中，加入 20 mL 0.010 M  $\text{CaCl}_2$  水溶液，在 30 分鐘內，攪拌懸浮液數次，靜置約 1 h，使懸浮的泥土沈澱，調整 pH meter 使 glass membrane electrode 足以浸入樣品的上層澄清液，測定 pH 值。

所測定 pH 值之結果報告為：□在純水中土壤之 pH 值，或□在 0.010 M  $\text{CaCl}_2$  水溶液中測得土壤之 pH 值。如表 3-3 所列。由表可得知，東海相思林土壤、新竹科學園區工業區和住宅區之土壤皆為非石灰質土壤，其在純水中土壤之 pH 值分別為 4.29、5.40、4.43；而台中火力發電廠附近之龍津國小土壤則為石灰質土壤，其在 0.010 M  $\text{CaCl}_2$  水溶液中測得土壤之 pH 值為 6.90。

### 3-4-7 土壤中水分含量測定方法

土壤中水分含量測定方法是採用環保署所公告之標準方法 (NIEA S280.60T) <sup>[58]</sup>

將 5-10 g 之土壤放在小燒杯中，放入  $(105 \pm 1)$  之循環烘箱內，加熱至恆重後，計算加熱前後，土壤重量之差值  $(W_1 - W_2)$ ，與土壤乾基重  $(W_2 - W_c)$  之比值，即為土壤水分含量  $(W_d)$ 。

水分含量  $(W_d) = (W_1 - W_2) / (W_2 - W_c)$

$W_1$ ：土壤樣品+稱量瓶；送入烘箱前重 (g)

$W_2$ ：土壤樣品+稱量瓶；經 105 烘乾後之恆重 (g)

$W_c$ ：稱量瓶重 (g)

所測得水分含量如表 3-4 所列。四種土壤樣品的水分含量都很

低，約在 0.010-0.032 之間。

### 3-4-8 土壤中鉍經 C<sub>18</sub> cartridge 之濃縮萃取步驟<sup>[59]</sup>

濃縮萃取主要分為四大步驟：Condition, Load, Rinse, 和 Elute。

#### -- Condition

目的在於創造一個適合吸附的環境，並且移除 cartridge 中的不純物。本實驗先使用 5 mL 甲醇流經每個 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge，再用 15 mL 純水清洗，將殘餘的甲醇移走。因若有甲醇殘留於 C<sub>18</sub> cartridge 時，當水樣通過時，將會帶走一部份鉍和 acac 所形成之螯合物，造成待測物的流失，所以在操作過程中，當甲醇通過 C<sub>18</sub> cartridge 後，會對注射針筒施一正向推壓並推送數次，使甲醇盡量被移走，再用過量的純水清洗並使純水充滿 C<sub>18</sub> cartridge。於 condition 時，水溶液只藉由重力的作用，使其自然逐滴滴下，流速大約在 1-2 mL/min。基本上，流速慢應可得到好的 condition 效果。

#### -- Load

將水樣通過 cartridge，使待測物能滯留於吸附劑上。本實驗將萃取或消化所得的水溶液樣品通過已 condition 的 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge，當水溶液置入 25 mL 之注射針筒後，可藉助馬達以真空抽氣 ( vacuum suction ) 的方式移走氣泡，使水樣順利通過 C<sub>18</sub> cartridge 後關掉抽氣馬達，此時水溶液自然滴下，等水溶液全部通過 C<sub>18</sub> cartridge 後，再借助馬達抽氣的方式，將殘留在注射針筒內的水樣，盡量全部通過 C<sub>18</sub> cartridge。

-- Rinse

原則上是以純水作為溶劑，將不需要的物質或鹽類洗出，但保留待測物於 cartridge 上。因為在本實驗中，若用水沖洗時，部分  $\text{Be}(\text{acac})_2$  會被沖走，因此省略此步驟。

-- Elute

以適當的溶劑將待測物從 cartridge 中沖洗出。本實驗使用甲醇將鈹和 acac 所形成的螯合物  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  從  $\text{C}_{18}$  cartridge 中流洗出，每個  $\text{C}_{18}$  cartridge 大約使用 2 mL 的甲醇 elute，並定量至 2.00 mL。

### 3-4-9 石墨式原子吸光儀之設定條件及土壤樣品之定量分析

石墨式原子吸光儀所使用的條件如表 3-5 所列。

用 microsyringe 取 20  $\mu\text{L}$  經濃縮後之甲醇溶液注入石墨管，按表 (3-1) 或 (3-2) 的加溫程式操作，同時也作 Blank (空白試液)。由所得波峰高度之淨吸光度 (net peak height absorbance) 為 Y 軸，鈹添加於 0.20 g 土樣中的添加量 (0-40 ng) 為 X 軸，依標準添加法作一檢量線，則土壤中鈹的含量可由檢量線外插至 y 值為零時，求得。

### 3-4-10 以添加回收率作為本方法可行性之評估

由於土壤中含鈹的標準參考品不易獲得，目前只用添加已知鈹的含量於土壤中，求其回收率，作為本方法可行性之評估。在添加回收率的定量方式是在原子化時，添加後總吸收峰之波峰高度 (peak height) 扣除土壤本身之吸收峰高度，換算為吸光度 (absorbance) 後，作為分子；與將相同添加量的鈹直接配製在 2.00 mL 甲醇中 (含



有 50  $\mu$ L acac 及 4 mmol 醋酸銨緩衝溶液 )所得之吸光度作為分母，乘以 100，計算後求得。實驗的精密度可以標準偏差表示，大致可區分為兩種類型：

#### 1. repeatability

所探討的是 within-run 的變異，也就是同一瓶樣品，連續注入 GFAAS 三次以上，其平均值代表該樣品的濃度，標準偏差即代表 repeatability。

#### 2. reproducibility

所探討的是 between-run 的變異，同一濃度的樣品，配製三瓶以上，其平均值代表該樣品的濃度，標準偏差即代表 reproducibility。

當 within-run 有變異時，一般取其平均值來代表該母體群，本研究所有處理妥之樣品均連續注入 GFAAS 三次，求其平均值以代表該瓶樣品之濃度值；同樣的，當 between-run 有變異時，也是取其平均值來代表該母體群。

## 第四章 結果與討論

### 4-1 分析條件之建立

#### 4-1-1 固相萃取的條件

本實驗選用 360 mg Sep-Pak classic C<sub>18</sub> cartridge (購自 Waters Co.) 作為固相萃取管匣，依序以 5 mL 的甲醇和 15 mL 的純水將 C<sub>18</sub> cartridge condition 後，供作鉍與 acac 螯合物濃縮步驟之用。當使用部分萃取法或全量消化法含有 [Be(acac)<sub>2</sub>] 螯合物的水溶液樣品流經 C<sub>18</sub> cartridge 進行 loading 步驟時，以抽氣泵浦抽氣，見圖 3-2，待空氣氣泡被移走，且液體滴下時，關閉抽氣泵浦，讓液體以重力自然滴下，流速約在 0.5 mL/min。最後 C<sub>18</sub> cartridge 分別用甲醇沖洗

出[Be(acac)<sub>2</sub>]之螯合物於小試管 ( 5.00 mL ) 中，並定量至 2.00 mL，混合均勻後，取出 20 μL 注入 GFAAS 測定鈹的濃度 ( 或含量 )。

#### 4-1-2 加溫程式之探討

使用石墨式原子吸光法測定鈹時，原則上分為四個步驟：即乾燥，將樣品中水分、酸或溶劑蒸發；灰化，將樣品基質中的一些有機物或較易揮發的成分移除，使原子化時之靈敏度較好但不致使待測物漏失；原子化，將待測物以高溫分解為原子蒸氣，此時使用氫氣暫停流動的方式，以提高待測物之靈敏度；清除，將殘留在石墨管的殘渣盡量移除，以利下個樣品之注入。

彭氏<sup>[60]</sup>曾使用石墨式原子吸光儀探討飲用水中鈹[Be(II)]與 acac 形成螯合物之各項參數 ( 如加溫程式，acac 用量，醋酸銨緩衝溶液之用量及 pH 值等 )，由於土壤中鈹的基質較為複雜，因此本實驗的各項參數，先以彭氏的分析條件作為初步的參考，經重複實驗探討，盼能得到合適的分析條件。

##### 4-1-2-1 部份萃取法之加溫程式探討

###### 1. 乾燥步驟之探討

在東海土壤樣品 ( 0.20 g ) 中，添加適量配製於甲醇中的鈹 [如 8.0 ng Be(II)]，靜置隔夜後，使用部份萃取法將過濾後之 [Be(acac)<sub>2</sub>] 水溶液，經 C<sub>18</sub> cartridge 濃縮後，用甲醇將 [Be(acac)<sub>2</sub>] 沖洗出，並定量至 2.00 mL。由甲醇溶液中，取出 20 μL 注入石墨管，用以探討加溫程式。先以彭氏<sup>[60]</sup>測定飲用水中鈹的加溫程式為基準，將灰化溫度和時間與原子化溫度和時間暫固定於 600-1000 40 sec 和 2800 5

sec，乾燥時間暫定在 30 sec，探討合適的乾燥溫度，如圖 4-1 所示，選用 80-120℃，希望在此步驟能將甲醇和水分蒸發。接著將乾燥溫度固定在 80-120℃，再依序改變乾燥時間，由 20 至 40 sec。如圖 4-2 所示，當時間由 20 sec 至 35 sec 時，所得的吸光度大致相同，因此乾燥時間選用 30 sec。

## 2. 灰化步驟之探討

將乾燥溫度和時間固定於 80-120℃ 30 sec，原子化溫度和時間暫固定於 2800℃ 5 sec，灰化時間暫定在 40 sec，依序改變灰化溫度，由 600-600℃ 到 600-2000℃。由圖 4-3 得知，灰化溫度在 600-1400℃ 仍不致使鍍有大量漏失，因此選在 600-1400℃。再依序改變灰化時間由 30 到 50 sec，由圖 4-4 得知 30 sec 至 50 sec，所得的吸光度大致相同，本實驗選用 40 sec。

## 3. 原子化步驟之探討

將乾燥溫度和時間固定於 80-120℃ 30 sec，灰化溫度和時間固定於 600-1400℃ 40 sec，原子化時間暫定在 5 sec，依序改變原子化溫度，由 2400℃ 到 2900℃。由圖 4-5 得知，當原子化溫度在 2800 和 2900℃ 時，所得的效果較好，且吸光度大致相同，因此選用 2800℃。接著，將原子化固定於 2800℃，依序改變原子化時間由 1 到 5 sec，得知 4 至 5 sec 有較好之結果，如圖 4-6 所示，本實驗選用 5 sec。找到合適的加溫程式，如表 3-1 所列。

### 4-1-2-2 全量消化法加溫程式之探討

#### 1. 乾燥步驟之探討

在東海土壤樣品 (0.20 g) 中，添加適量配製於甲醇中的鍍 (如

8.0 ng Be(II)), 靜置隔夜後, 使用全量消化法所得之 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 水溶液, 經  $\text{C}_{18}$  cartridge 濃縮後, 再用甲醇沖洗出, 並定量至 2.00 mL。由甲醇溶液中, 取出 20  $\mu\text{L}$  注入石墨管, 用以探討加溫程式。因為在 SPE 的操作步驟中, 使用甲醇將 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 螯合物沖洗出來之前, 若想除去殘留在 cartridge 中的水分, 通常可用純空氣或氮氣將水分吹乾, 但為防止在吹氣的過程中, 將鉍揮發而漏失, 因此只將水分盡量移除後, 就用甲醇將 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 沖洗出, 因此在 2.00 mL 沖洗液中, 可能仍含有少許的水分, 為了要將甲醇和水分蒸發, 本實驗選用與部分萃取法相同的乾燥步驟 (即 80-120  $^{\circ}\text{C}$ , 30 sec)。

## 2. 灰化步驟之探討

將乾燥溫度和時間固定於 80-120  $^{\circ}\text{C}$  30 sec, 原子化溫度和時間暫固定於 2800  $^{\circ}\text{C}$  5 sec, 灰化時間暫定在 40 sec, 依序改變灰化溫度由 600-600  $^{\circ}\text{C}$  到 600-2000  $^{\circ}\text{C}$ 。由圖 4-7 得知, 灰化溫度在 600-1400  $^{\circ}\text{C}$  仍不致使鉍有大量漏失, 因此選在 600-1400  $^{\circ}\text{C}$ 。再依序改變灰化時間, 由 30 到 50 sec, 由圖 4-8 得知 30 至 50 sec, 所得的吸光度大致相同, 本實驗選用 40 sec。

## 3. 原子化步驟之探討

將乾燥溫度和時間固定於 80-120  $^{\circ}\text{C}$  30 sec, 灰化溫度和時間固定於 600-1400  $^{\circ}\text{C}$  40 sec, 原子化時間暫定在 5 sec, 依序改變原子化溫度由 2500  $^{\circ}\text{C}$  到 2900  $^{\circ}\text{C}$ , 由圖 4-9 得知, 當原子化溫度在 2800 和 2900  $^{\circ}\text{C}$  時, 所得的效果較好, 且所得的吸光度大致相同, 因此選用 2800  $^{\circ}\text{C}$ 。接著, 將原子化固定於 2800  $^{\circ}\text{C}$ , 依序改變原子化時間由 1 到 5 sec, 得知 5 sec 有較好之結果, 如圖 4-10 所示, 因此選用 5 sec。找到合適的加溫程式, 如表 3-2 所列。

## 4-2 部分萃取法

### 4-2-1 醋酸銨緩衝溶液 pH 值及用量之選擇

配製五瓶 25 mL 含有相同量之 acac ( 75  $\mu$ L ), 但不同 pH 值 ( pH=5.0-7.0 ) 2.0 M 之醋酸銨緩衝溶液, 在 0.20 g 東海土壤中添加 8.0 ng Be(II)後, 經第一次萃取和濃縮步驟, 得知當 pH 值在 5.0-7.0 時, 所得的相對吸光度大致相同, 如圖 4-11 所示, 因此本實驗所用醋酸銨緩衝溶液之 pH 值選用 6.0。在 25.0 mL 萃取液中, 含有 75  $\mu$ L acac, 當醋酸銨緩衝溶液 ( pH=6.0 ) 的用量由 10 改變至 100 mmol, 經萃取濃縮步驟後, 得知使用 50 mmol 時, 有相對較高之吸光度, 如圖 4-12 所示, 可知當醋酸銨緩衝溶液用量低於 50 mmol 時, 不足以將土壤中之銻交換出來, 而多於 50 mmol 時, 則可能導致溶液中鹽類過多而造成干擾, 因此本實驗選用 50 mmol 之醋酸銨緩衝溶液。

### 4-2-2 acac 用量之選擇

在 25.0 mL 萃取液中, 含有 50 mmol 之醋酸銨緩衝溶液, 當 acac 的用量由 25 改變至 200  $\mu$ L, 經萃取濃縮後, 得知使用 75  $\mu$ L acac 時, 有相對較高的吸光度, 如圖 4-13 所示, 可知當用量為 25 和 50  $\mu$ L 時, 可能不足以將溶液中之銻全部螯合住, 導致回收率未達理想; 而用量大於 75  $\mu$ L 時, 則可能是剩餘的 acac 和溶液中其他離子形成複合物, 而造成干擾, 因此本實驗選用 75  $\mu$ L acac。

### 4-2-3 萃取時間及溫度的選擇

在部份萃取法中, 當萃取時間由 0.5 改變至 4 h 時, 得知在 2 - 4

h 時，有相對較高的吸光度，如圖 4-14 所示，因此本實驗選用 2 h。當使用超音波震盪萃取時，因為超音波震盪器最高溫度為 50 °C，所以將萃取溫度設在室溫（25 °C）及 50 °C，經萃取消化步驟後，得知在室溫時，有相對較高的吸光度，如圖 4-15 所示，可知當萃取溫度為 50 °C 時，不利於 acac 和鈹形成化合物之反應，因此本實驗選用室溫（25 °C）。

#### 4-2-4 萃取次數之選擇

##### 4-2-4-1 使用 25 mL 萃取液，萃取一次

準備數瓶 50 mL 玻璃瓶，附有鐵氟龍墊片可旋轉的蓋子，每瓶放入 0.20 g 東海土壤樣品，其中有一瓶作為測定土壤中鈹的含量；其餘分別添加配製在甲醇中適量且已知的鈹（如 8.0 ng Be(II)），放置隔夜，讓甲醇蒸發，以模擬添加已知量的鈹於土壤中。分別取 25.0 mL 已配製妥的萃取液（內含有 50 mmol，pH=6.0 的 NH<sub>4</sub>OAc buffer 及 75 μL acac），加入每一瓶土壤樣品中，將玻璃瓶置於超音波震盪器中，震盪萃取 2 h。之後，將土壤和萃取液之混合溶液經 0.8 μm 濾膜抽氣過濾，使土壤和濾液分離。將濾液通過 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge 濃縮後，分別以甲醇沖洗出[Be(acac)<sub>2</sub>]之螯合物並定量至 2.00 mL，取出 20 μL 注入石墨管中，依加溫程式（表 3-1）測定鈹的含量。

由於萃取一次所得的回收率不理想，約為 88 %，如表 4-1 所列。因此嘗試萃取多次，每次使用 25.0 mL 的萃取液，看是否能提昇此方法之回收率。

##### 4-2-4-2 使用 25 mL 萃取液，萃取數次

於 0.20 g 土壤樣品中 ( 約含有 13.6 ng 的 Be(II) ) , 添加 8.0 ng 的 Be(II) 後, 依據 4-2-4-1 的方法, 以 25.0 mL 萃取液連續萃取數次, 每次的萃取液經 0.8  $\mu$ m 濾膜抽氣過濾後, 分別將濾液流經 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge, 濃縮後, 以甲醇沖洗出 [Be(acac)<sub>2</sub>] 之螯合物並定量至 2.00 mL, 取出 20  $\mu$ L 注入 GFAAS 測定鉍的含量。實驗結果顯示, 連續萃取至第三次時, 所得的吸收峰高度已經小於 MDL, 如圖 4-16 所示, 因此以 25.0 mL 萃取液連續萃取兩次所得的結果作為回收率之計算, 如表 4-2 所列, 所得之回收率為 102 $\pm$ 2%(n=3)。

#### 4-2-5 Be(II) 檢量線和方法偵測極限 ( MDL )

使用標準添加法將已知鉍 [0-16 ng Be(II)] 添加於東海土壤 [0.20 g, 約含有 13.6 ng Be(II)] 中, 以部份萃取法連續萃取三次, 所得之檢量線、線性範圍和方法偵測極限列於表 4-3。其中, 部份萃取第一次所得之檢量線為  $y=0.0069x+0.072$ , 連續萃取三次所得之檢量線為  $y=0.0078x+0.106$ , 如圖 4-17 所示。直接將鉍 [Be(II)] 配製在甲醇中之檢量線為  $y=0.0075x+0.001$ , 由此可知連續萃取三次所得檢量線之斜率與直接將鉍配製在甲醇中檢量線之斜率相靠近 ( 相對誤差約 3.8% ), 可知在部份萃取法中土壤基質的干擾程度很小, 因此, 可以使用直接將鉍配製在甲醇中之檢量線作為土壤中鉍之定量。

當使用標準添加法之檢量線代表直線為  $y=0.0078x+0.106$  時, 線性可達 29.6 ng, 之後有補做更大範圍的檢量線, 發現線性可達 45.6 ng, 線性相關係數 ( linear correlation coefficient ) 為 0.9994, 原子吸光儀之吸收光譜如圖 4-18 所示。MDL 是由 0.20 g 東海原土, 經第一次萃取、過濾、濃縮等步驟至 2.00 mL 甲醇中, 取出 20  $\mu$ L 注入



石墨式原子吸光儀，由 12 次重複 ( replicates )，所得標準偏差的 3 倍，除以檢量線斜率，換算為 Be(II) 的含量。所得 Be(II) 之 MDL 為  $0.73 \pm 0.02$  ng for a 0.20 g soil sample 或是濃度為 3.7 (ng/g)，原子吸光儀之吸收光譜如圖 4-19 所示。

由標準添加法所得之檢量線，外插至 X 軸 ( 即  $y=0$  )，可求得東海土壤中鉍的含量為  $12.8 \pm 0.7$  ng，或濃度為  $0.064 \pm 0.004$  ( $\mu\text{g/g}$ )。若與美國土壤中平均所含鉍的濃度 ( 1.2-2.1 ppm )<sup>[2,9]</sup> 相比時，東海土壤屬於低含量級。

#### 4-2-6 回收率測試

取五份 0.20 g 東海之土壤，分別添加 8.0 ng Be(II) ( in MeOH )，靜置隔夜 ( 使甲醇揮發，而鉍附著於土壤上，藉以模擬自然界中土壤中鉍的濃度 )，使用部份萃取法連續萃取三次，所得之回收率為  $103 \pm 2\%$  (  $n=5$  )，如表 4-4 所示。

#### 4-2-7 測定實際土壤樣品中鉍之濃度

使用本實驗的步驟，以部分萃取法測定新竹科學園區工業區和住宅區土壤中鉍之含量。每個樣品各取 2 份 0.20 g 土壤進行分析，所測得鉍的含量如表 4-5 所列。

新竹科學園區工業區之原土所含鉍的量為  $14.3 \pm 0.6$  ng，相當於  $0.072 \pm 0.003$  ( $\mu\text{g/g}$ )；住宅區之原土所含鉍的量為  $25.5 \pm 0.8$  ng，相當於  $0.128 \pm 0.004$  ( $\mu\text{g/g}$ )。新竹科學園區工業區總共需要萃取四次；住宅區則需要萃取五次。

### 4-3 全量消化法

#### 4-3-1 酸液種類的選擇

取 0.20 g 東海土壤四份，添加配製於甲醇中的 8.0 ng Be(II)，靜置隔夜後，分別使用 1.0 mL 濃 HCl、濃 HNO<sub>3</sub>、濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和王水作為消化液，在 70 °C 消化 1.5 h 後，經過濾、濃縮萃取等步驟，得知當使用王水作為消化液時，可得到相對較高的吸光度，如圖 4-20 所示，使用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 時所測得的吸光度為 N.D.，可能是因為 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 會與土壤中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 等離子形成化合物，造成干擾，因此本實驗選用王水作為消化液。

#### 4-3-2 酸液用量的選擇

當添加 8.0 ng Be(II) 於 0.20 g 東海土壤後，分別加入 0.5-2.0 mL 之王水作為消化液，在 70 °C 消化 1.5 h 後，經濃縮萃取等步驟，得知當使用 1.0 mL 王水作為消化液時，有相對較高的吸光度，如圖 4-21 所示，因此本實驗消化液的體積選用 1.0 mL。

#### 4-3-3 消化溫度及時間的選擇

取 0.20 g 東海土壤四份，各添加 8.0 ng Be(II) 和 1.0 mL 王水後，分別在 50、70、90、和 110 °C 加熱 1 小時，經過濾、濃縮等步驟後，得知加熱溫度選用 70 °C 時，有相對較高的吸光度，如圖 4-22 所示，因此本實驗的消化溫度選用 70 °C。另外，取 0.20 g 土壤五份，各添加 8.0 ng Be(II) 和 1.0 mL 王水後，在 70 °C 分別將各土壤液體之混合物加熱 0.5、1.0、1.5、2.0 和 4.0 h，經過濾、濃縮等步驟後，得知加熱 1.5 h 時，可得到相對較高的吸光度，如圖 4-23 所示。可知當

消化時間少於 1.5 h 時，未能將土壤中的鉍消化完全；而多於 1.5 h 時，則可能將土壤中之有機物、腐植質等物質，分解更完全，而造成干擾，或是有些鉍之螯合物可能漏失，致使吸光度稍偏低，因此本實驗的消化時間選用 1.5 h。

#### 4-3-4 醋酸銨緩衝溶液之 pH 值和用量之選擇

由部分萃取法所得的結果（圖 4-11）得知，當醋酸銨緩衝溶液之 pH 值在 5.0-7.0 時，所得的相對吸光度大致相同，因此本實驗所用醋酸銨緩衝溶液之 pH 值選用 6.0。使用王水消化後，以  $\text{NH}_3(\text{aq})$  調整 pH 值至 5-6 後，分別加入不同量的醋酸銨緩衝溶液（pH=6.0），由 20 改變至 50 mmol，經萃取濃縮步驟後，得知在 30-50 mmol 時有相對較高的吸光度，具有足夠的緩衝容量（buffer capacity），如圖 4-24 所示。由圖得知，當醋酸銨緩衝溶液之用量低於 40 mmol 時，可能不足以將土壤中之鉍全部交換出來，而 40 mmol 已足夠，因此本實驗選用 40 mmol 之醋酸銨緩衝溶液。

#### 4-3-5 acac 用量之選擇

當添加 8.0 ng Be(II)於 0.20 g 東海土壤後，使用王水消化，再以  $\text{NH}_3(\text{aq})$  調整 pH 值至 5-6 後，加入 40 mmol 醋酸銨緩衝溶液（pH=6.0），濾液先流經一個 Sep-Pak  $\text{C}_{18}$  cartridge 藉以移除土壤中部分的雜質，然後在濾液中分別加入 25、50、75、100、和 200  $\mu\text{L}$  acac，經濃縮步驟後，得知當加入 50  $\mu\text{L}$  acac 時，有相對較高的吸光度，如圖 4-25 所示，可知當 acac 的用量為 25  $\mu\text{L}$  時，不足以將溶液中之鉍完全螯合住，導致回收率不好，而用量大於 50  $\mu\text{L}$  時，則可

能是剩餘的 acac 和溶液中其他離子形成複合物，而造成干擾，因此本實驗選用 50  $\mu\text{L}$  acac。

#### 4-3-6 Be(II)檢量線和方法偵測極限 ( MDL )

在東海土壤中 ( 0.20 g )，添加配製於甲醇中不同含量 ( 0-40 ng ) 之 Be(II)，靜置隔夜後，使用全量消化法的操作步驟，所得 Be(II)之檢量線、線性範圍和方法偵測極限如表 4-6 所列。其中，檢量線的代表直線如  $y=0.0105x+0.1102$ ，線性可達 50.8 ng，線性相關係數 ( linear correlation coefficient ) 為 0.9994，如圖 4-26(a)所示，原子吸光儀所得之吸收光譜如圖 4-27 所示。MDL 是由 0.20 g 東海原土，經消化、過濾、移除部份雜質、濃縮步驟至 2.00 mL 甲醇中，取出 20  $\mu\text{L}$  注入石墨式原子吸光儀，由 12 次重複 ( replicates )，所得標準偏差的 3 倍除以檢量線的斜率，換算為鈹之絕對量。由 6 次平均所得 Be(II)之 MDL 為 ( 0.71  $\pm$ 0.13 ) ng for a 0.20 g soil sample 或是濃度為 ( 0.0036 $\pm$ 0.0007 ) ( $\mu\text{g/g}$ )，原子吸光儀之吸收光譜如圖 4-28 所示。

直接將鈹 ( Be(II) ) 配製在甲醇中所得 Be(II)之檢量線和線性範圍，如表 4-7 所列。其中，檢量線的代表直線如  $y=0.0101x+0.0035$ ，線性範圍可達 40 ng，線性相關係數 ( linear correlation coefficient ) 為 0.9994，如圖 4-26(b)所示。原子吸光儀之吸收光譜如圖 4-29 所示。

由全量消化法所得 Be(II)之檢量線代表  $y=0.0098x+0.1013$ ，與直接將鈹 ( Be(II) ) 配製在甲醇中之檢量線  $y=0.0091x+0.0018$  作比較時，檢量線之斜率相靠近 ( 相對誤差約為 7.3% )，可知使用全量消化

法後，土壤基質的干擾程度不大，所以本實驗使用直接將鉍（Be(II)）配製在甲醇中之檢量線作為土壤中鉍（Be(II)）之定量之用。東海土壤中鉍的含量可由標準添加法之檢量線求得，其值為  $10.6 \pm 0.3$  ng，或濃度為  $0.053 \pm 0.002$  ( $\mu\text{g/g}$ )，若與美國土壤中平均所含鉍的濃度（1.2-2.1 ppm）<sup>[7,8]</sup>相比時，東海土壤屬於低含量級。

#### 4-3-7 回收率測試

取五份 0.20 g 東海土壤，分別添加 8.0 ng Be(II)（in MeOH），靜置隔夜（使甲醇揮發，而鉍附著於土壤上，藉以模擬自然界中土壤中鉍的濃度），使用全量消化法測 Be(II)，所得之回收率為  $103 \pm 2\%$ ，如表 4-8 所列。

#### 4-3-8 測定實際土壤樣品中鉍之濃度

使用本實驗的步驟，以全量消化法測定新竹科學園區、住宅區和台中龍津國小附近土壤中鉍之含量。每個樣品分別取 3 份 0.20 g 土壤進行分析，所測得鉍的含量如表 4-9 所列。

新竹科學園區工業區之原土所含鉍的量為  $12.6 \pm 0.2$  ng，相當於  $0.063 \pm 0.001$  ( $\mu\text{g/g}$ )；住宅區之原土所含鉍的量為  $20.8 \pm 0.6$  ng，相當於  $0.104 \pm 0.003$  ( $\mu\text{g/g}$ )；台中龍津國小之原土所含鉍的濃度為  $7.2 \pm 0.2$  ng，相當於  $0.036 \pm 0.001$  ( $\mu\text{g/g}$ )。三種樣品所測得之鉍含量以新竹科學園區住宅區為最高。

#### 4-3-9 實際土壤樣品之回收率測試

每個樣品分別取 3 份 0.20 g 土壤進行 1:1 之添加試驗，以測試其

回收率。在新竹科學園區工業區的土壤中，添加 12.0 ng Be(II) (in MeOH)；新竹科學園區住宅區的土壤中添加 20.0 ng Be(II) (in MeOH)；台中龍津國小添加 7.0 ng Be(II) (in MeOH)，使用全量消化的步驟，測得之回收率如表 4-10 所列。其中，新竹科學園區工業區所測得之回收率為  $100\pm 3\%$ ，新竹科學園區住宅區所測得之回收率為  $104\pm 1\%$ ，台中龍津國小所測得之回收率為  $103\pm 3\%$ 。

#### 4-4 部分萃取法與全量消化法之比較

使用部份萃取法與全量消化法測定土壤中鉍之比較，列於表 4-11。其中，MDL 值 (3.7 和 3.6 ng/g) 所測得東海原土中含鉍之濃度 ( $0.064\pm 0.004$  和  $0.053\pm 0.002$   $\mu\text{g/g}$ ) 新竹科學園區工業區原土中含鉍之濃度 ( $0.072\pm 0.003$  和  $0.063\pm 0.001$   $\mu\text{g/g}$ ) 和新竹科學園區工業區原土中含鉍之濃度 ( $0.128\pm 0.004$  和  $0.104\pm 0.003$   $\mu\text{g/g}$ ) 大致相近。在部份萃取法中，因為需要萃取多次 (視樣品濃度而定)，所以需要較長的分析時間與較多的藥品，就實際應用上而言較不經濟；而全量消化法只需較短的分析時間與較少的藥品，在實際應用上，較為經濟與實用。

## 第五章 結論

本實驗使用兩種方法測定土壤中鉍之含量：

### 1. 部分萃取法

在每 25.0 mL 萃取液中,含有 50 mmol 醋酸鉍緩衝溶液( pH=6.0 ) 與 75  $\mu$ L acac。取 0.20 g 東海土壤樣品,加入 25.0 mL 萃取液,以超音波震盪器在室溫 ( 25-30 ) 萃取 2 h,共進行三次,將土壤中的鉍萃取出,與 acac 形成 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 螯合物,將固液分離後,濾液流經一個 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge,將 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ 滯留於 C<sub>18</sub> cartridge 上,以甲醇沖洗出並定量至 2.00 mL。混合後,取出 20  $\mu$ L 注入 GFAAS 測定鉍的含量,所得的回收率約為 103 $\pm$ 2%。以標準添加法測得東海

土壤中鉍的含量為 12.8 ng 或濃度為 0.064 ( $\mu\text{g/g}$ )，屬於低含量；檢量線之線性可達 45.6 ng，偵測極限為 0.73 ng 或 3.7 ( $\text{ng/g}$ )。

此外，使用部分萃取法測得新竹科學園區工業區和住宅區原土中鉍的含量分別為  $14.3 \pm 0.6$  和  $25.5 \pm 0.8$  ng。

## 2. 全量消化法

取 0.20 g 東海土壤樣品加入 1.0 mL 王水，在 70 加熱 1.5 h 後，以  $\text{NH}_3$  調整 pH 值至約 6.0，加入 40 mmol 醋酸銨緩衝溶液 (pH=6.0)，經過濾後，濾液先流經一個  $\text{C}_{18}$  cartridge，用以移除土壤基質中的一些干擾物，然後加入 50  $\mu\text{L}$  acac 與鉍反應約 1 h 後，流經另一個  $\text{C}_{18}$  cartridge，將  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  之螯合物滯留於  $\text{C}_{18}$  cartridge 上，以甲醇沖洗出並定量至 2.00 mL。混合後，取出 20  $\mu\text{L}$  注入 GFAAS，測定鉍的含量，所得回收率約為  $103 \pm 2\%$ 。以標準添加法測得東海土壤中鉍的含量為  $0.053 \pm 0.002$  ( $\mu\text{g/g}$ )，屬於低含量；檢量線之線性可達 50.8 ng，偵測極限為  $0.71 \pm 0.13$  ng。

此外，使用全量消化法測得新竹科學園區工業區原土鉍的含量為  $12.6 \pm 0.2$  ng；住宅區為  $20.8 \pm 0.6$  ng；台中龍津國小之原土為  $7.2 \pm 0.2$  ng。對此三種樣品分別進行 1 : 1 的添加試驗後，使用全量消化的步驟，測得其回收率分別為  $100 \pm 3\%$ 、 $104 \pm 1\%$  和  $103 \pm 3\%$ 。

由本實驗測試的結果得知，使用此兩種方法所得的結果都很靠近（相對誤差約在 12-18% 之間），但在部份萃取法中，因需要萃取多次（視樣品濃度而定），所以需要較長的分析時間且需使用較多的藥品，就實際應用上而言較不經濟；而全量消化法只需較短的分析時間與較少的藥品，在實際應用上，較為經濟與實用。因此，建議測定土壤中之鉍時，採用全量消化法。