



行政院環境保護署

107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立臺灣大學 / 農業化學系所

專案主持人：陳佩貞 教授

專案執行期間：107 年 01 月 10 日起至

107 年 11 月 30 日止

中華民國 107 年 12 月 印製



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

專案基本資料表

專案基本資料表

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別 (單選)	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗			
研究主題	☐ 調查 ☐ 整治		☒ 其他(檢測方法開發及應用導向之環境化學研究)				
申請機構系所	國立臺灣大學農業化學系						
機構地址	臺北市大安區羅斯福路四段一號						
計畫主持人	陳	佩	貞	職等 / 職稱	教 授		
協同主持人			職等 / 職稱				
專案名稱	中文	不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討					
	英文	Establishing analytical methods for detecting monovalent and trivalent thallium in the aquifer and sediment pore water					
	關鍵字	一價鉍、三價鉍、高效能液相層析結合感應耦合電漿質譜儀、陽極析出伏安法、基質干擾					
執行期程	自 民 國	1 0 7	年	0 1	月	1 0	日 起
	至 民 國	1 0 7	年	1 1	月	3 0	日 止
計畫主持人	姓名：陳佩貞 E-mail：chenpj@ntu.edu.tw			專線：3366-9684 手機：0988-730-107			
專任助理	姓名：覃世偉 E-mail：swtan0728@ntu.edu.tw			專線：3366-9817 手機：0910-040-422			
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專 案 預 估 經 費		第一年金額	第二年金額	編列說明		
	1.	人事費用	390,312		(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	80,000		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	403,464		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0		(差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	8,000		(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費	88,178		(1~5 項相加之 10%為限)		
	專案計畫申請總金額		969,954		總金額：969,954		

專案主持人(簽名及蓋章)： 陳佩貞 日期：2018/12/18



目 錄

目 錄.....	III
圖 目 錄.....	VI
表 目 錄.....	VIII
中 文 摘 要.....	X
英 文 摘 要.....	XI
壹、前言.....	1
貳、研究目的.....	4
參、文獻探討.....	5
3.1 鉍的基本性質、相關礦物與用途.....	5
3.2 環境中鉍污染來源及流布濃度.....	6
3.3 鉍於環境中之宿命及水化學簡介.....	7
3.4 鉍的管制標準及參考標準.....	8
3.5 不同鉍物種分析方法回顧.....	8
肆、研究方法與過程.....	11
4.1 建立 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法以分析不同價態鉍.....	11
4.1.1 建立 HPLC-ICP-MS 分析方法.....	11
4.1.2 建立 ASV 分析方法.....	11
4.1.3 以 EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 HPLC-ICP-MS 及 ASV 分析方法.....	12
4.2 評估 HPLC-ICP-MS 與 ASV 分析法應用於環境樣品之適用性（以自然水樣為基質）.....	13
4.2.1 採樣水體之篩選原則.....	13



4.2.2	樣品保存、運送及前處理	13
4.2.3	環境樣品之基本特性分析	14
4.2.4	添加不同價態鉍於自然水樣以評估其基質干擾與適用性	15
4.2.5	查核標準品	16
4.3	探討不同鉍物種之穩定性、價態變化及宿命(以 EPA 稀釋水為基質)	16
4.3.1	鉍於稀釋水之穩定性與價態變化.....	16
4.4	統計分析	17
4.5	品保/品管作業	17
4.6	計畫執行進度	17
伍、	結果與討論	18
5.1	建立 HPLC-ICP-MS 法定量水中不同價態鉍	18
5.1.1	高效液相層析條件設定	18
5.1.2	檢量線製備	19
5.1.3	方法偵測極限.....	19
5.2	建立 ASV 法定量水中不同價態鉍.....	19
5.3	利用 EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法之 適用性.....	20
5.3.1	EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 HPLC-ICP-MS 之適用性	20
5.3.2	EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 ASV 法之適用性	21
5.3.3	比較 HPLC-ICP-MS 及 ASV 分析方法於 EPA 稀釋水之適用性	22
5.4	HPLC-ICP-MS 及 ASV 法於環境水樣之適用性評估	23
5.4.1	環境水樣採樣點及水質基本特性分析	23



5.4.2 底泥採樣點及底泥、孔隙水基本特性分析	24
5.4.3 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法於環境水樣之檢測結果	24
5.4.3.1 酸性礦山排水及河川溪流	24
5.4.3.2 底泥孔隙水及地下水	25
5.5 不同鉍物種於 EPA 稀釋水之穩定性與價態變化	25
5.5.1 pH 值之影響	25
5.5.2 陰離子及有機質之影響	26
5.6 品保/品管作業	27
5.7 結論與建議	27
陸、參考文獻	66



圖 目 錄

圖 4.1 利用 ASV 法分析鉍物種示意圖	31
圖 5.1 HPLC 移動相為醋酸鉍緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2) 之層析圖譜。(a)水樣 1 (含 100 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)之 EPA 稀釋水)、(b)水樣 1 重複之 HPLC 層析圖譜。參考 Nolan et al. (2004)之 HPLC 移動相流洗條件, 移動相流速: 1.5 mL min^{-1}	36
圖 5.2 HPLC 移動相為含有 5 mM DTPA 醋酸鉍緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2) 之層析圖譜。(a)水樣 2 (含 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)之 EPA 稀釋水)、(b)水樣 2 重複。參考 Nolan et al. (2004)之 HPLC 移動相流洗條件, 移動相流速: 1.5 mL min^{-1}	37
圖 5.3 HPLC 移動相為 5 mM DTPA 及 2% MeOH (v/v) 醋酸鉍緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2) 之層析圖譜。(a) 含 10 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)之 EPA 稀釋水、(b) 含 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)之 EPA 稀釋水。參考 Nolan et al. (2004)之 HPLC 移動相流洗條件, 移動相流速: 1.5 mL min^{-1}	38
圖 5.4 利用 HPLC-ICP-MS 分析不同價態鉍標準品之層析圖譜及檢量線。(a) 樣品為含 200 $\mu\text{g/L}$ 之 Tl(III)標準品、(b) Tl(I)及 Tl(III)檢量線	39
圖 5.5 以接近 HPLC-ICP-MS 方法偵測極限濃度(0.3 $\mu\text{g/L}$)分析之層析圖譜。(a) Tl(I)、(b) Tl(III).....	40
圖 5.6 鉍之 ASV 分析圖譜。(a) 樣品為含 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(I)之 EPA 稀釋水、(b) 兩次標準添加, 每次添加量為 100 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ Tl(I).....	41
圖 5.7 環境水樣採樣地點示意圖 (a) JFCW、(b) BPCW、(c) TCGW.....	43
圖 5.8 環境水樣採樣照片 (JFCW、BPCW)	44
圖 5.9 環境水樣採樣照片 (TCGW)	45
圖 5.10 底泥採樣地點示意圖	46
圖 5.11 底泥採樣照片	47
圖 5.12 HPLC-ICP-MS 檢測標準品及鉍添加於環境水樣之層析圖譜。(a) Tl(I)標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(b) Tl(III)標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(c) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)	



於 JFCW 中、(d) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)於 BPCW 中	48
圖 5.13 HPLC-ICP-MS 檢測標準品及鉍添加於環境水樣之層析圖譜。(a) Tl(I) 標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(b) Tl(III)標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(c) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III) 於 TCGW 中、(d) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)於 WSPW 中	49



表 目 錄

表 3.1	鉍於環境中之流布概況	28
表 3.2	現行鉍之管制及參考標準	29
表 4.1	本研究針對 Tl(I)之 ASV 法參數設定	30
表 4.2	EPA 稀釋水配方 (1L)	32
表 4.3	微波消化儀器設定參數	33
表 4.4	本計畫樣品檢驗數據品保目標	34
表 4.5	本計畫研究進度及完成之工作項目 (甘特圖)	35
表 5.1	以 ASV 法測得不同鉍物種濃度	50
表 5.2	以 HPLC-ICP-MS 分析 EPA 稀釋水中不同鉍物種濃度	51
表 5.3	以 ASV 法分析 EPA 稀釋水中不同鉍物種濃度	52
表 5.4	本計畫採集環境水樣地點之基本資訊	53
表 5.5	地下水採樣點周遭地下水監測井之水質監測資訊	54
表 5.6	環境水樣水質基本特性	55
表 5.7	環境水樣背景重金屬濃度	56
表 5.8	底泥基本性質分析	57
表 5.9	底泥及孔隙水背景重金屬濃度	58
表 5.10	利用 ASV 法及 HPLC-ICP-MS 分析酸性礦山排水及河川溪流水中鉍物種	59
表 5.11	利用 ASV 法分析底泥孔隙水及地下水中鉍物種	60
表 5.12	利用 HPLC-ICP-MS 分析底泥孔隙水及地下水中鉍物種	61
表 5.13	Tl(III)於不同 pH 之 EPA 稀釋水中各種鉍物種濃度變化	62
表 5.14	不同配位基及有機質對 Tl(III)於 EPA 稀釋水中各種鉍物種濃度變化之	



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

表 目 錄

影響.....	63
表 5.15 不同配位基及有機質與 Tl(III)形成錯合物之穩定度.....	64
表 5.16 本計畫水樣檢測分析品保/品管數據.....	65



中文摘要

隨著科技發展日新月異，許多新興科技元素（Technology-critical elements, TCEs）在新興產業中逐漸被開發及應用，然而，TCEs 的環境宿命及健康風險目前所知非常有限。鉍（Thallium, Tl）為對哺乳動物具高毒性之 TCEs，因而被美國環保署列為優先列管毒害污染物。依據我國產業型態顯示，鉍可能藉由火力發電、水泥製造業、醫療檢驗、光學材料、半導體及高溫超導體等產業活動而進入水體環境，經空氣或水體傳輸後極可能蓄積於底泥或進入地下水層，進而造成持久性環境污染議題。底泥為許多污染物之最終受體，研究指出鉍具生物累積性，因此，水體或底泥中鉍污染可能透過食物鏈累積而產生生物放大效應，進而對人體健康產生潛在危害。鉍在環境中主要價態包括一價鉍（Thallous, Tl(I)）及三價鉍（Thallic, Tl(III)），國內目前針對不同價態鉍之環境流布及污染危害調查研究仍然相當有限，且鉍尚未受到任何行政管制規範，可能是缺乏高效能化學檢測方法有關。因此，建立針對不同價態鉍之環境檢測方法具高度重要性及急迫性，才得以進一步瞭解鉍於國內水體環境（尤其是底泥）之污染現況、流布、宿命與危害性等議題。本計畫建立不同價態鉍（一價鉍及三價鉍）之化學分析方法，包括高效能液相層析結合感應耦合電漿質譜儀（High performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS）與陽極析出伏安法（Anodic stripping voltammetry, ASV）兩種化學分析技術，並以 EPA 稀釋水與 4 種環境水樣（酸性礦山排水、河川溪流、地下水、底泥孔隙水）為基質，評估兩種化學分析方法應用於檢測環境水樣中不同價態鉍物種之適用性與穩定性，並進一步探討不同環境基質條件（如 pH 值、陰離子與有機質）對水中三價鉍穩定性之影響。研究結果顯示，兩種方法皆能檢測不同價態鉍，然而，HPLC-ICP-MS 於分析環境水樣中不同價態鉍之敏感度、準確度與適用性均優於 ASV 法，因其受到樣品基質之影響較小，故更能夠準確地定性定量 Tl(I) 及 Tl(III) 之濃度。此外，Tl(III) 於低 pH 值（ $\text{pH} < 5$ ）及添加 DTPA 之狀況下能夠穩定存在於水中。本計畫成功建立適用於分析環境水樣之化學分析方法，未來可擴大應用於檢測國內各水體及底泥環境之鉍的流布資訊，並據以深入了解不同價態鉍物種在自然環境中穩定性及可能宿命。



英文摘要

Thallium (Tl) belongs to technology-critical elements (TCEs), which include a class of trace elements, increasingly produced and used in a variety of industries and manufactures worldwide. Tl is also a priority pollutant suggested by the U.S. EPA because it has high toxicity to mammals. Tl can enter surface waters via human activities such as mining, burning of coal fired power plants or cement manufacturing and/or wastewater discharge from high technology industries such as optical, semiconductive and superconductive factories. However, the environmental fate of most TCEs (including Tl) and their hazardous impact on human health and aquatic ecosystems remain unclear. Tl exists in the environment as monovalent (Thallous, Tl(I)) or trivalent (Thallic, Tl(III)) state, and Tl(I) is the dominant species in the aqueous environments. Recent studies indicate that Tl(III) could stably exist in surface water under specific environmental conditions with high oxidation-reduction potential or special environmental matrices, and it may be more toxic than Tl(I). In this study, we aim to establish a reliable, effective and high throughput analytical strategy to assess the stability of different Tl species in mimic river water matrices and their potential occurrence in environmental samples. We have successfully developed two analytical methods including high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) and anodic stripping voltammetry (ASV) for identifying Tl speciation. As compared to the ASV method, we showed that the HPLC-ICP-M method have less interference from environmental matrices in quantifying different Tl speceis; therefore, HPLC-ICP-MS is a beter and more sensitive analytical approach for Tl speciation than ASV. Additionally, we showed that Tl(III) could be stabilized in synthetic environmental water matrices in the presence of lower pH levels ($\text{pH} < 5$) and addition of organic acids (DTPA). The outcomes from this study provide systematic analytical methodology and useful initial information about potential occurrence and fate of different Tl species in Taiwan's aquatic environments. We will further use the established methods for assessing Tl contamination in environmental samples collcted from Taiwan's watershed including surface water and sediment in the future.



壹、前言

隨著科技日新月異，許多稀有元素在新興產業逐漸被開發及應用，而在使用量逐年增加之下，其對環境生態造成之暴露及危害風險亦逐漸受到重視。歐洲科技合作組織（European Cooperation in Science and Technology, COST）定義新興科技元素（Technology-critical elements, TCEs）包含鎳（Ga）、鍺（Ge）、銦（In）、碲（Te）、鈮（Nb）、鉭（Ta）、鉍（Tl）、鉑系元素（Platinum group elements）及多數稀土元素（Rare-earth elements）等（Cobelo-Garcia et al., 2015）。COST 並提出相關法案（Action TD1407: Network on Technology-Critical Elements, NOTICE），期能藉由世界各國互助合作以探討 TCE 之環境宿命及健康風險議題，NOTICE 主要目的包含（1）建立 TCE 之環境檢測方法、（2）TCE 之環境宿命探討及管理，以及（3）TCE 對人類健康及環境風險評估。

有別於其他新興科技元素，鉍（Thallium, Tl）被認定對哺乳動物具有高毒性之金屬元素，其毒性大於汞、鎘及鉛；因此，美國環保署將鉍列為優先列管之毒害污染物（Priority pollutant）（He et al., 2015）。目前研究指出，鉍經由人為活動進入水體環境主要途徑包括採礦及冶礦、燃燒煤礦以及水泥製造等過程（Peter and Viraraghavan, 2005），近年來鉍被廣泛應用於醫療檢驗、光學材料、半導體及高溫超導體產業等高科技產業（Cobelo-Garcia et al., 2015），故鉍亦很可能經由相關途徑（如事業放流水排放）進入水體，最後沉積於底泥中。由於底泥為許多污染物包括重金屬之最終受體，研究指出鉍具生物累積性（Lapointe et al., 2009）。因此，水體或底泥中鉍可能透過食物鏈累積而產生生物放大效應，人體攝入鉍之暴露風險因而提高，進而對人體健康產生潛在危害。

鉍在環境中主要價態包括一價鉍（Thallous, Tl(I)）及三價鉍（Thallic, Tl(III)），其中，Tl(I)被認為是在一般水體環境中之主要價態（Casiot et al., 2011）。近年來研究發現光化學及微生物作用可將 Tl(I)氧化成 Tl(III)，並形成 Tl(III)錯合物而存在於環境水體（Karlsson et al., 2006b; Li et al., 2005; Twining et al., 2003）；在水體環境中，Tl(III)亦會與其他陰離子如氯離子及碳酸根離子等形成錯合物（Nriagu, 1998），或是與有機螯合劑 EDTA 及 DTPA 形成穩定錯合物（Krasnodebska-Ostrega et al., 2011）。此外，存在於底泥中之 Tl(I)亦會被錳氧化物（Birnessite）氧化成 Tl(III)，並形成內圈錯合物（Inner-sphere complex）於錳氧化物表面（Peacock and Moon, 2012）。然而目前鉍對於水生生物毒性危害機制瞭解十分有限（Tatsi et al., 2015），如同其他過渡金屬，鉍之毒性亦會受價態及環境基質之影響，一般認為 Tl(III)之毒性遠高於 Tl(I)（Ralph and Twiss,



2002) (Lan and Lin, 2005)。因此，不同價態鉍在水體環境（尤其是底泥）之流布、穩定性、價態變化及生物毒性等議題急需進一步研究。

雖然鉍因具有高毒性而被美國環保署列為優先管制毒害污染物 (He et al., 2015)，然而目前全世界針對鉍在環境、廢棄物、食物及飲用水等方面之管制標準並不完善。近年在世界各地水域環境中監測到水體受鉍污染之情況逐漸增加，目前對於鉍在水體中化學變化所知有限，其中又以 $Tl(III)$ 水化學資訊最為缺乏。此外，底棲生物主要經由孔隙（間隙）水接觸到底泥污染物，故自底泥樣品中分離出孔隙水以分析其污染物濃度可量化底泥污染物之生物有效性。然而，目前關於鉍於水體底泥之污染狀況及其生物有效性所知有限，故現今尚難以掌握鉍在環境（包括水體及底泥環境）之宿命，亦無法有效地進行相關行政管制作為與風險評估。因此，如何評估環境水體中不同價態鉍之污染現況、宿命、底泥鉍污染之生物有效性與潛在危害程度等為目前國內外重要的環境污染監測與防治議題。

目前國內針對鉍於環境水體流布調查相關文獻資料十分有限，其一研究分析自中山大學附近之自來水、表層水及海水之總鉍濃度為 $15\sim24\text{ ng/L}$ (Meeravali and Jiang, 2008)。另一文獻採集高雄飲用水及澄清湖湖水並進行分析，測得水體總鉍濃度分別為 71 及 119 ng/L ，其中澄清湖水 $Tl(III)$ 濃度約為 23 ng/L (王若芸, 2006)；然而，鉍於底泥中污染現況目前在臺灣則仍無任何相關研究。依據我國產業型態來看，鉍可能藉由火力發電、水泥製造業及半導體相關產業等活動而進入水體環境，經空氣或水體傳輸後極可能蓄積於底泥或進入地下水層，進而造成持久性環境污染議題。綜合上述，目前國內針對鉍於環境流布及污染危害調查之相關研究仍相當有限，且尚未受到任何行政管制規範，考量目前政府相關單位尚未公告任何關於環境樣品中不同鉍物種之化學檢測標準方法，國內此領域之研究能量及成果遲滯之原因之一可能與缺乏相關高效能分析方法或檢測技術有關。因此，建立針對不同價態鉍之環境檢測方法具高度重要性及急迫性，才得以進一步瞭解鉍於臺灣水體與底泥環境之污染現況、流布、宿命與危害性等議題。

目前文獻中已有發表數種針對不同鉍物種之分析方法，包括高效能液相層析結合感應耦合電漿質譜儀 (High performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)、陽極析出伏安法 (Anodic stripping voltammetry, ASV)、樹脂交換法等常用化學分析方法 (Lin and Nriagu, 1999a) (Chu et al., 2012; Karlsson et al., 2006a; Krasnodebska-Ostrega et al., 2011; Nolan et al., 2004)。然而，國內外目前可用於檢測環境樣品中不同價態鉍的高效能化學分析方法仍有待改良及開發。統整



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

壹、前言

國內外文獻回顧之結果，利用 HPLC-ICP-MS 或 ASV 法應可有效地定性定量環境水樣或底泥萃取液中不同價態之鉍含量。因此，本計畫建立並最佳化 HPLC-ICP-MS 與 ASV 法，評估此兩種方法在國內環境基質下定性定量不同價態鉍之靈敏度與適用性，並初步探討鉍於水域環境中可能之宿命。

本計畫建立之方法與研究成果將提供學術界及政府相關單位針對不同價態鉍在進行後續行政管制規範、暴露風險評估、人體健康及環境危害風險評估之參考依據。藉由本計畫研究成果亦可與世界相關領域研究接軌，並協助世界級研究單位如歐洲科技合作組織（COST）於新興科技元素環境污染議題上有所貢獻。



貳、研究目的

本計畫因應世界及國內需求，旨在建立不同鉍物種之化學分析方法，並將利用國內環境水體樣品進行方法驗證，以建立適用於臺灣水域環境（包括水體及底泥）中之高效能鉍污染檢測技術。此外，本研究將進一步研析不同價態鉍於環境水體（包含底泥孔隙水）之穩定性以及環境基質效應等議題，並初步探討其在環境中可能之宿命。

本計畫之具體目標如下：

- (1) 建立不同價態鉍（一價鉍及三價鉍）之化學分析方法，包括 HPLC-ICP-MS 及 ASV 兩種化學方法，並比較此兩種方法之靈敏度、穩定性及效率。此部分將以 EPA 稀釋水為基質模擬自然水體成分，每種價態鉍至少包括 3 個濃度，總鉍則以 ICP-OES 或 ICP-MS 分析。
- (2) 評估上述兩種化學分析方法應用於檢測臺灣環境樣品之適用性。本計畫將篩選 2 種自然水樣為環境基質，包括 1 處底泥孔隙水與 1 處河川水，以比較不同價態鉍於不同環境水樣之回收率與穩定性，協助後續標準方法建立。不同價態鉍以 HPLC-ICP-MS 或 ASV 法分析，總鉍則以 ICP-OES 或 ICP-MS 分析，進一步評估兩種化學分析方法檢測底泥孔隙水中不同價態鉍之可行性，並探討環境樣品中潛在基質干擾因子。
- (3) 探討不同鉍物種在水體及底泥環境中之穩定性及可能之宿命。本計畫將初步以 EPA 稀釋水為基質，規劃探討不同環境基質條件（如 pH 值、陰離子與有機質等配位基）對水中 Tl(III)之穩定效應及宿命。



參、文獻探討

3.1 鉈的基本性質、相關礦物與用途

鉈 (Thallium, Tl) 位於元素週期表 13 (3A) 族第六周期，其基本物理化學性質如表 2.1 所示。鉈的主要價態有一價鉈 (Thallous, Tl(I)) 及三價鉈 (Thallic, Tl(III)) 兩種，Tl(I) 許多物理化學性質類似鉀。如兩者離子皆帶一價正電、去水能量 (Dehydration energy) 及離子半徑相近 (Tl^+ : 77.6 kcal/mol、1.40 Å; K^+ : 76.4 kcal/mol、1.33 Å) (Zhou and MacKinnon, 2004)、氫氧化合物屬於強鹼、磷酸鹽可溶以及不會形成強錯合物等，故 Tl(I) 被認為是鉀的類似物 (Analogue) (Zhou and MacKinnon, 2004)。Tl(III) 則如同其他三價陽離子，氫氧化合物溶解度低 ($K_{sp} = -45.2$)，並能作為半導體中電子接收者的角色 (Johnsen et al., 2011)。

鉈在地殼中的含量不多，平均含量約 0.5 mg/kg (Peter and Viraraghavan, 2005)。較為常見的鉈礦物包含紅鐵礦 (Lorandite, TlAsS_2)、硫鉈鉛礦 (Hutchinsonite, $(\text{TlCuAg})_2 \cdot \text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) 及硒鉈銀礦銅 (Crookesite, $(\text{CuTlAg})_2\text{Se}$) 等，但這些礦物皆十分稀少，鉈多半也不是以此類礦物形式存在於地殼中。鉈在戈耳斯密特分類中 (Goldschmidt classification) 同時具有親岩石性 (Lithophile) 及親銅性 (Chalcophile)，因此同時能在火成岩 (Igneous rock) 及硫礦 (Sulfide) 中發現鉈的蹤跡。Tl(I) 的物理化學性質類似鉀，因此鉈在地球化學系統 (Geochemical system) 中多以取代鉀的方式存在於含鉀之礦物，如：長石 (Feldspar) 及雲母 (Mica) 等；而在熱液系統 (Hydrothermal system) 中鉈會在低溫熱液金屬成礦作用 (Epithermal metallogenesis) 中與含硫之礦物結合，如：黃鐵礦 (Pyrite, FeS_2)、閃鋅礦 (Sphalerite, ZnS) 及方鉛礦 (Galena, PbS) 等，當這些礦物被風化後會使得鉈擴散至沉積岩、鐵錳氧化物及有機質 (如：煤礦)，使得鉈在多種礦物中皆能發現其蹤跡，中國、波蘭、西班牙及瑞士部分地區有大規模的低溫熱液金屬成礦作用，使得這些地區具有較高之鉈背景濃度 (Lis et al., 2003; Liu et al., 2016b)。

鉈及其鹽類的應用都不多，年產量約為 1-15 噸，近幾年年產量穩定維持在 10 噸左右 (USGS, 2015)。過去最主要之用途是將硫酸鉈 (Thallium sulfate) 作為殺鼠劑 (Rodenticide) 使用，無色無味、效果佳且對所有種類的老鼠皆有效，在當時是廣泛被使用之殺鼠劑，但由於毒性過高、選擇性低以及誤食事件頻傳，使得硫酸鉈在 1972 年被禁用 (Gratz, 1973)。近年來鉈主要用於醫療檢驗、光學材料及高溫超導體等領域 (Cobelo-Garcia et al., 2015)。其中，在醫



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

參、文獻探討

療檢測主要用於心臟掃描，檢測冠狀動脈（Coronary arteries）是否有阻塞之情形：鉍的半導體種類眾多，包含 TlGaS_2 、 TlBr 、 Tl_2S 及 TlGaSe_2 等，其特色為對全波段的光敏度高，在全波段皆可產生光電流，主要用於紅外線、X-ray 及 γ -ray 偵測器 (Johnsen et al., 2011; Owens et al., 2001)。除了用於半導體產業外，鉍同時也常作為光學材料之原料，如 Tl_3AsS_3 可作為雷射的非線性光學晶體 (Nonlinear optical crystal)， Tl_3PSe_4 則可作為光聲裝置 (Optoacoustic device) 的光繞射 (Light diffraction) 晶體， TlBr-TlI (KRS-5) 是常用於紅外線衰減全反射 (Attenuated total reflection) 的稜鏡 (Feichtner and Roland, 1972; Pinnow et al., 1978)。鉍可用於高溫超導體 (High temperature superconductor) 中，如 Tl-2212 ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) 及 Tl-2223 ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) 等 (Malik and Malik, 2011)，但目前已開發之高溫超導體臨界溫度 (Critical temperature) 仍遠低於環境溫度，無法被廣泛使用。

3.2 環境中鉍污染來源及流布濃度

鉍全球年產量僅約 10 噸，但估計約有 2,000~5,000 噸經人為活動進入水體環境，其中採礦及冶礦、燃燒煤礦以及製造水泥為最主要之來源 (Peter and Viraraghavan, 2005)。鉍易與含硫之礦物結合，採集及冶煉含鉍之金屬硫礦(如：鐵、金、銅、鉛、鋅等)同時會釋放鉍進入環境中 (Peter and Viraraghavan, 2005)，造成礦區及冶煉廠附近具有高濃度之鉍流布 (Boughriet et al., 2007; Lis et al., 2003)。此外，即使礦區廢棄不再使用，仍會有高濃度之鉍從礦區中釋出，造成嚴重之鉍污染 (Casiot et al., 2011)。

煤礦中鉍含量約為 0.05~10 mg/kg，鉍在高溫燃燒時易揮發，因此燃燒煤礦時容易使鉍逸散至大氣中，火力發電廠排放之煙氣 (Fuel gas) 鉍濃度最高可達 $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，鉍揮發物同時也會附著、濃縮於灰燼顆粒上，火力發電廠的飛灰 (Fly ash) 鉍濃度約在 29-76 mg/kg，約為燃燒前煤礦之 2~10 倍，且濃度隨飛灰顆粒大小而遞減，使得不易被收集之小顆粒伴隨著高濃度之鉍而進入環境當中 (Lopez-Anton et al., 2015)。

水泥主要成分為石灰及黏土等，為增加功能及用途，製造過程中會添加其他成分來改變水泥性質，而部分添加物的原料如黃鐵礦若含有高濃度鉍，則可能在製作水泥的過程中，附著於飛灰釋放鉍於環境當中 (Brockhaus et al., 1981)。

除上述三種主要之鉍污染來源外，近年來發現在波蘭 Wielkopolska 的中新世 (Miocene) 有機質沉積層所淋洗出的地下水中含有高濃度之鉍，最高



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

參、文獻探討

達 26 $\mu\text{g/L}$ ，水中懸浮固體 (Suspended solid) 鉍含量則高達 58 mg/kg ，顯示此種來自有機質沉積層之地下水亦可能是鉍污染的重要來源之一 (Wojtkowiak et al., 2016)。

目前鉍相關產品製造、使用及廢棄並非鉍主要污染來源，但 Kang 等人發現廢棄鋰電池可能會釋出鉍進入環境中，測試鋰電池樣品中鉍總量為 77.3~481 mg/kg (管制標準 700 mg/kg)，以 WET (Waste extraction test) 所萃取之鉍濃度為 1.00~7.86 mg/L ，其中兩個樣品高於管制標準 7 mg/L ，並在風險評估上鉍被認為是廢棄鋰電池造成人體健康風險的主要原因之一 (Kang et al., 2013)，顯示鉍仍可能會從人為製造之產品進入環境中，未來鋰電池使用或是以鉍為原料的產品如高溫超導體等的使用量持續增加，鉍進入環境造成污染之風險勢必會隨之增加。

一般而言，鉍於環境流布狀況與當地地質母岩含有高濃度鉍具有關聯性，加上採礦及冶礦等人為活動增加，使鉍自母岩釋放至水體及土壤，如中國濫木廠、波蘭奧爾庫什 (Olkusz) 及西班牙瓜達利斯 (Guadalix) 等地區 (Gomez-Gonzalez et al., 2015; Wierzbicka et al., 2004; Xiao et al., 2012)，僅有少數地區為燃燒煤礦或水泥製造過程等工業行為造成之鉍污染 (Cheam, 2001; Lee et al., 2015) (表 3.1)。雖然 Ti(I) 被認為是環境中主要價態，但在部分文獻調查亦有檢測 Ti(III) 之存在，美國密西根湖 (Lake Michigan) 中甚至有 68% 的可溶性鉍屬於 Ti(III) (Lin and Nriagu, 1999b)，另外，在義大利托斯卡尼 (Tuscany) 自來水中亦曾測得 36.19 $\mu\text{g/L}$ 的總鉍濃度，其中 Ti(III) 濃度為 21.87 $\mu\text{g/L}$ 占總鉍的 74% (Campanella et al., 2017)，因而不可忽視 Ti(III) 的環境及健康風險。

目前臺灣環境中鉍環境流布調查基線資料十分有限，中山大學附近之自來水、表層水及海水，測得之總鉍濃度介於 15~24 ng/L (Meeravali and Jiang, 2008)。另一文獻採集高雄飲用水、澄清湖湖水以及水泥廠旁釋迦樹葉進行分析，測得水體總鉍濃度分別為 71 及 119 ng/L ，其中澄清湖水中有 23 ng/L 的 Ti(III) ，同樣驗證環境水體中具有 Ti(III) 之流布，樹葉中則有 164.2 ng/g 的總鉍濃度 (王若芸, 2006)，上述測值雖皆與環境背景值相近，惟由於缺乏全面性調查資料，無法確定臺灣是否有受鉍污染之潛在風險。

3.3 鉍於環境中之宿命及水化學簡介

鉍在水體中主要以 Ti(I) 及 Ti(III) 兩種價態為主，其中 Ti(I) 氧化成 Ti(III) 之氧化還原電位相當高 (1.28 V)，因此在 Ti(I) 被認為是在一般水體環境中主



不同價態鉈之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

參、文獻探討

要存在價態 (Casiot et al., 2011)。但近年來陸續有研究發現光化學及微生物作用，可將 Tl(I)氧化成 Tl(III)，並形成 Tl(III)錯合物而存在於環境水體當中 (Karlsson et al., 2006b; Li et al., 2005; Twining et al., 2003)。另外亦有研究指出，當 Tl(I)吸附於底泥中的錳氧化物 (Birnessite) 會被氧化成 Tl(III)，並形成內圈錯合物 (Inner-sphere complex) 於錳氧化物表面 (Peacock and Moon, 2012)。Tl(I)在水中之特性類似於鉀離子，不易與其他陰離子及有機質形成錯合物，也不會有水解反應 (Hydrolysis) 產生，因此，Tl(I)在水中多以一價之自由陽離子型態存在 (Turner et al., 2010)。不同於 Tl(I)，Tl(III)在 pH 2 左右就有水解反應產生 (TlOH^{2+})，並隨 pH 升高形成不同之水解產物，最多可形成 $\text{Tl}(\text{OH})_4^-$ (Lin and Nriagu, 1998)。Tl(III)在水中亦會與其他陰離子如氯離子及碳酸根離子等形成錯合物 (Nriagu, 1998)，或是與有機螯合劑 EDTA 及 DTPA 形成穩定之錯合物 (Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)，但在環境水體中的 Tl(III)錯合物種類，仍需進一步研究。

除了無機鉈外，前人文獻曾在大西洋水體發現二甲基鉈 (Dimethylthallium) 的存在，並在實驗室以湖泊底泥在厭氧條件下產生二甲基鉈 (Schedlbauer and Heumann, 1999; Schedlbauer and Heumann, 2000)，相較於無機鉈，有機鉈之研究則相對稀少。

3.4 鉈的管制標準及參考標準

雖然鉈因具有高毒性而被列為優先管制毒害污染物 (He et al., 2015)，但目前全世界針對鉈在環境、廢棄物、食物及飲用水等方面之管制標準並不完善，臺灣更是沒有任何相關規範，近年來越來越多環境調查發現鉈之污染情形，且遍佈全球，故亟需訂定相關之管制標準以確保人民健康。此外，目前關於鉈之慢毒性資料較不齊全，使得管制標準及參考標準為沒有足夠資料庫作為訂定標準之參考依據 (表 3.2)。目前美國環保署提供之鉈每日口服暴露參考劑量 (Reference dose for oral exposure, RfD) 為 $0.08 \mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$ ，其參考依據為大鼠 90 日脫毛反應 (Hair follicle atrophy) 之未觀察到不良反應 (No-observed-adverse-effect level, NOAEL) $0.2 \text{ mg}/\text{kg}$ 除上 3,000 的不確定係數 (Uncertainty factor) (USEPA, 2009)，RfD 不確定係數因資料缺乏而必須設定較大，因此得到較低之 RfD，因此須提供足夠慢性毒性資料以建立適當之管制標準及參考標準。

3.5 不同鉈物種分析方法回顧

由於 Tl(I)及 Tl(III)在水中之化學變化，以及對水生生物之毒性有所差異，



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

參、文獻探討

因此目前已開發多種鉍物種之分析方法，其中樹脂交換法為常用之化學方法之一 (Lin and Nriagu, 1999a)。其原理為利用樹脂 (Chelex-100) 對於過渡金屬之親合力遠高於一價陽離子，因此當 Tl(III) 通過管柱會與管柱結合，Tl(I) 則會與溶液一起流出管柱，再以硝酸將結合於管柱之 Tl(III) 淋洗出來，藉此分離 Tl(I) 及 Tl(III)。

高效能液相層析結合感應耦合電漿質譜儀 (High performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS) 為另一種常見的方法，其藉由高效率層析管柱先行分離 Tl(I) 及 Tl(III)，先後分別以 ICP-MS 將 Tl(I) 或 Tl(III) 在電漿中氣化、原子化進而離子化，再將離子抽入質譜儀之真空系統執行鉍質量分析。目前已開發出多種層析條件，包含陰離子交換管柱 (Hamilton PRP-X100)、陽離子交換管柱 (Dionex CG12A) 及反向層析管柱 (Perkin-Elmer C8 silica based) 等都能有效分離測定不同價態之鉍 (Chu et al., 2012; Karlsson et al., 2006a; Nolan et al., 2004)。

其他如固相萃取法 (Solid phase extraction, SPE) 及複合型微胞雲點序列萃取法 (Sequential mixed-micelle cloud point extraction) 等皆可有效進行鉍物種分析。SPE 是類似樹脂交換法，利用吸附劑 (Sorbent) 吸附樣品中的 Tl(III)，Tl(I) 則是會隨淋洗液流出，藉此分離 Tl(I) 及 Tl(III)，最後利用清洗溶液 (Wash solution) 將 Tl(III) 洗出，而目前已開發的吸附劑包含 Al_2O_3 -SDS、 Al_2O_3 -oxine 及 DDTC 修飾之 SGX C18 管柱等 (Biadun et al., 2016; Dadfarnia et al., 2007; Krasnodebska-Ostrega et al., 2013)。複合型微胞雲點序列萃取法則是利用 SDS 及 Triton X-114 的複合型微胞溶液將 DTPA 錯合之 Tl(III) 從樣品中萃取出來，Tl(I) 則是以溴氧化後利用相同之溶液萃取，萃取後的溶液再以超音波輔助萃取 (Ultrasonically assisted back-extraction) 至半胱胺酸 (Cysteine) 水溶液中，以 ICP-MS 進行定量 (Meeravali and Jiang, 2008)。

早期研究多使用樹脂交換法如 Chelex-100 分離不同價態鉍，接著再以感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 定量鉍含量 (Lin and Nriagu, 1999a)。近年來研究建議以 HPLC-ICP-MS 進行不同鉍物種分析，此法較為快速、高通量且節省人力，且可同時分離及定量環境樣品中之不同價態鉍物種 (Chu et al., 2012; Karlsson et al., 2006a; Nolan et al., 2004)，惟相關儀器設備昂貴，所需檢測成本較高。此外，利用 ASV 法亦可間接方式定量 Tl(III)，其前處理程序相對較為簡單 (Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)。由於目前利用 HPLC-ICP-MS 或 ASV 法分析環境水樣或底泥萃取液中鉍濃度之相關文獻十分有限，且鉍物種易受環境基質及氧化還原狀態影響而產生變化。因此，本計畫擬開發並最佳化



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

參、文獻探討

HPLC-ICP-MS 與 ASV 法，並評估此兩種方法在國內環境基質條件下，定性定量不同價態鉍之靈敏度、穩定性及適用性，以及進行相關環境宿命之初步探討。



肆、研究方法與過程

4.1 建立 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法以分析不同價態鉍

本計畫使用兩種鉍儲備溶液，分別為 Tl(I)與 Tl(III)儲備溶液，Tl(I)儲備溶液配製方法為取 325.75 mg 硝酸鉍(I) (TlNO_3) 溶於 500 mL 超純水 (Ultrapure-water)，濃度為 1,000 mg/L。Tl(III)儲備溶液為取 54.3 mg 硝酸鉍(III) ($\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶於 25 mL 0.1 M 鹽酸中，濃度為 1,000 mg/L，後續繪製檢量線所需之標準溶液皆由儲備溶液稀釋而成。

4.1.1 建立 HPLC-ICP-MS 分析方法

HPLC-ICP-MS 分析方法係參考前人條件 (Nolan et al., 2004)、Krasnodębska-Ostregę et al. (2012)及王若芸 (2006)) 進行最佳化分析條件測定，主要是藉由 Tl(III)能與 DTPA (Diethylenetriaminepenta-acetic acid) 形成具高親和力 ($\text{Log } K = 46$) 之穩定錯合物，而 Tl(I)則不會與 DTPA 形成錯合物之特性，加上 DTPA-Tl(III)所帶之電荷與 pH 相關，其在 $\text{pH} < 2$ 情況下帶正電荷、 $\text{pH} > 6$ 則帶負電荷，故可在 $\text{pH} > 6$ 的情形下以陰離子交換管柱 (Anion exchange column) 分離帶正電之 Tl(I)與帶負電之 DTPA-Tl(III)，再利用不同之滯留時間所得到之 ICP-MS 測值進行濃度計算。

本計畫將使用 HPLC (Agilent 1260 Infinity Quaternary LC System, , Agilent technologies, USA) 搭配陰離子交換管柱 (Hamilton PRP-X100, 250 x 4.6 mm x 10 μm , Hamilton Company, Reno, NV, USA) 進行不同鉍物種分離，分析之移動相為含有 5 mM DTPA、2% 甲醇 (v/v) 之醋酸銨緩衝液 (0.1 M, pH 6.2)，流速為每分鐘 1.5 mL，管柱溫度設定為 25°C，樣品注射體積為 100 μL ，每一樣品之分析時間為 15 分鐘，再利用 ICP-MS 進行定量 (Agilent 7700x, Agilent technologies, USA)，定量方式為以個別物種之時間與訊號之積分面積進行定量。Tl(I)之標準品係將市售之 ICP Tl 標準品 (1,000 mg/L) (Sigma-Aldrich) 以含 5 mM DTPA 之溶液進行配製與系列稀釋，Tl(III)之標準品則為含 5 mM DTPA 之 Tl(III)儲備溶液 (1,000 mg/L in 0.1 N HCl)。待測水樣則是與 5 mM DTPA 溶液以 2:1 之比例混合後保存。

4.1.2 建立 ASV 分析方法

ASV 法則可針對不同陽離子產生氧化電流之峰值差異進行定性分析，本計畫改良 (Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)等人所提出之方法，藉由改變氧化



及還原電位以測定水樣中 $Tl(I)$ 濃度，再加入還原劑（抗壞血酸）測量溶解態總鉍濃度，兩者之差值即為 $Tl(III)$ 濃度。

首先取 10 mL 水樣加入 5 mL 5 mM DTPA 避免 $Tl(III)$ 於儲存過程還原成 $Tl(I)$ ，此部分水樣直接上機 ASV，所測得即為 $Tl(I)$ 濃度；再取另外 10 mL 水樣加入 5 mL 6 g/L 抗壞血酸 (Ascorbic acid) 將溶液中的 $Tl(III)$ 還原成 $Tl(I)$ 後，再以 ASV 量測，此部分水樣所得測值為溶解態總鉍 (Total soluble)， $Tl(III)$ 濃度為溶解態總鉍減掉 $Tl(I)$ 濃度(圖 4.1)。剩餘水樣參考標準方法 (環檢所, 2009) 進行消化，加入水樣 1/50 體積之濃硝酸並以 85°C 加熱至溶液體積剩 20%，冷卻後以定量瓶定量至原水樣體積，此部分為總鉍濃度 (Total concentration)，以 ICP-MS 或 ICP-OES 測量。

ASV 測量程序為取 3.5 mL 經處理之水樣於測量槽中，接著再加入 3.5 mL 2 N 醋酸/醋酸銨緩衝液 (pH 6.2) 及 3 mL 5 mM DTPA，接著充入氮氣 75 秒去除溶氧，並以表 4.1 之條件進行測量，其中沉積時間 (Deposition time) 視樣品濃度調整，本研究預設為 90~150 秒，測量完樣品之電流強度後加入 0.1 mL 10 mg/L 之 $Tl(I)$ 內標準品 (Internal spike) 於測量槽，充入氮氣 30 秒再測量加入內標準品之電流強度，重複兩次，最後以加入兩次內標準品之電流強度與原始電流強度進行樣品濃度計算。

4.1.3 以 EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 HPLC-ICP-MS 及 ASV 分析方法

本計畫欲探討環境地面水體中所含鹽類離子是否會對 HPLC-ICP-MS 及 ASV 分析方法產生基質干擾及其程度，遂參考美國環保署人工合成淡水之配方，再依據國內水質特性 (pH、硬度及鹼度) 選擇中硬度 EPA 稀釋水 (Dilution water) 以模擬環境水體之水質狀況 (USEPA, 2002)，EPA 稀釋水配方如表 4.2 所示。將 $Tl(I)$ 與 $Tl(III)$ 儲備溶液以稀釋水製備與檢量線相同濃度之水樣，每種價態鉍包含 3 種濃度，再以 4.1.1 節及 4.1.2 節所述分析方法 (HPLC-ICP-MS 及 ASV 法) 測定一價鉍及三價鉍濃度，總鉍則以 ICP-MS 或 ICP-OES 分析。本研究首先將比較兩種分析方法對不同價態鉍於稀釋水中之靈敏度及穩定性，並進一步研析模擬現地水體環境之稀釋水所含之 pH 值或鹽類離子是否對兩種鉍分析方法造成潛在基質干擾。



4.2 評估 HPLC-ICP-MS 與 ASV 分析法應用於環境樣品之適用性（以自然水樣為基質）

4.2.1 採樣水體之篩選原則

本計畫將進一步以環境水樣為基質，評估前述 HPLC-ICP-MS 與 ASV 分析方法之適用性，本研究規劃採集 2 處環境水體樣品，分別為底泥孔隙水（以離心法萃取）與地下水樣品各 1 處，初步以未受污染之河川溪流表層底泥及溫泉水為標的，進行底泥及水樣採樣工作。

4.2.2 樣品保存、運送及前處理

環境水體於現地採樣前應先確認採樣工具及樣品容器並未受到污染，採樣容器以擬採之環境水樣洗滌 2~3 次，採集約 500~1,000 mL 具代表性之水樣，並同時記錄採樣地點座標、樣品編號、採樣日期及樣品狀態。此外，為避免水樣因化學性或生物性變化而改變其性質，取樣後之水樣將保存於 4°C，並儘速以 0.45 μm 濾膜過濾去除懸浮顆粒，以降低生物性的活動及內含物之吸附作用。在水體底泥採樣部分，採樣工具及樣品容器於採樣前亦應一併確認未受到污染，採集至少 500 g-濕重之底泥並承裝於塑膠袋，記錄採樣地點座標、樣品編號、採樣日期及樣品狀態，保存於 4°C，再以離心法於 4,500 rpm 下離心 10 分鐘，以分離泥水，再將離心之上清液以 0.45 μm 濾膜過濾後收集孔隙水，最後移至樣品瓶中密封 4°C 保存。

此外，為確認現場樣品之品質，本計畫將一併製備現場品管樣品（Field QC samples），並與採集之樣品一同檢測。共可區分為現場空白（Field blank）、設備空白（Equipment blank）及運送空白（Trip blank）等 3 類型，簡述如下：

- (1) 現場空白：將不含環境樣品且類似樣品基質之樣品（如超純水或稀釋水等）於實驗室配製於樣品瓶後密封，攜至採樣地點，曝露於採樣狀況下（如打開瓶蓋等），據以得知採樣及送過程之污染情形。
- (2) 設備空白：現場採樣前將超純水移至清潔之採樣設備中，再將超純水移入樣品瓶後密封，據以得知採樣設備是否遭受污染。
- (3) 運送空白：將不含環境樣品之超純水於實驗室承裝至樣品瓶並密封，攜至現場再與其他採集之樣品一同帶回檢測，過程中均不開封，據以得知運送過程之污染情形。



4.2.3 環境樣品之基本特性分析

測定項目包含水質、底泥基本性質以及背景重金屬濃度分析，以下分別敘述之。

一、水質

- (1) 基本特性量測：採集之河川表層水、地下水樣品及底泥孔隙水萃取液，均以 pH、DO、ORP、EC 測定儀量測其 pH 值、溶氧量、氧化還原電位及導電度，測定方式為將電極插入樣品中直接進行量測。
- (2) 背景重金屬濃度量測：將 4.2.2 節前處理並保存之水樣，經過 0.45 μm 濾膜過濾並經適當稀釋後，以 ICP-OES (NIEA W311.53C) 分析鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等金屬之濃度。

二、底泥

- (1) pH 值：秤取 20 g 風乾底泥裝入 100 mL 燒杯中，加入 20 mL 超純水或 0.01 M CaCl_2 溶液，以玻璃棒間斷攪拌 30 分鐘，靜置待其沉降後以 pH meter 測表層溶液之 pH 值。
- (2) 氧化還原電位：利用銀/氯化銀電極和白金電極測定。在泥水比 (w/v) 1:1 狀態下將電極插入底泥深 1 公分處進行測定。
- (3) 陽離子交換容量：秤取 2 g 風乾底泥放入 50 mL 離心管中，加入 25 mL pH 7 1M 之 NH_4OAc 震盪 30 分鐘。震盪 30 分鐘後在 3,000 g 下離心 3 分鐘並去除上清液，再加入 25 mL pH 7 1 M 之 NH_4OAc 震盪 10 分鐘，同樣狀態下離心並去除上清液。加入 25 mL 50% 酒精，震盪 15 分鐘，離心並去除上清液。加入 25 mL 95% 酒精，震盪 30 分鐘後離心並去除上清液。加入 25 mL 0.5 M MgCl_2 震盪 30 分鐘，離心並收集上清液。加入 25 mL 0.5 M MgCl_2 震盪 15 分鐘，震盪 15 分鐘並收集上清液。將收集到之上清液定量至 50 mL，再以凱氏蒸氮法測 NH_4^+ 濃度，並將測值換算出陽離子交換容量。
- (4) 質地分析：以沉降桶搭配比重計量測。秤取 50 g 風乾底泥並放入 500 mL 燒杯中，加入 200 mL 超純水充分攪拌，再加入 10 mL 50 g/kg 偏磷酸鈉溶液，並加入超純水至杯口約三分之二處，攪拌均勻。將懸濁液倒入 1 L 沉降桶內，定量至 1 L。用攪拌槳上下攪動 20 次，取出攪拌槳後開始計時，20 秒後輕輕放入比重計，不時上下晃動，40 秒時紀錄比



重計讀數 (Ps)，此值為粉土及黏土量。重新攪拌 20 次，靜置 2 小時，放入比重計紀錄讀數 (Pc)，此值為黏土量。

- (5) 飽和含水量：秤取 50 g 風乾底泥，逐次加入超純水並攪拌至飽和，紀錄加入水量，再將其換算為每 100 g 風乾底泥之含水量 (%)。
- (6) 電導度：秤取 50 g 風乾底泥裝入 100 mL 燒杯中，加入超純水使底泥達飽和狀態，間斷攪拌 1 小時後以 Whatman No.1 濾紙抽氣過濾，濾液以電導度計測定。
- (7) 有機質含量：將坩鍋與風乾底泥放入烘箱在 105°C 下烘乾 2 小時，取出放入乾燥皿中冷卻至室溫。秤坩鍋重 (W_0) 與坩鍋加入約 10 g 之底泥重 (W_1)。將裝有約 10 g 底泥之坩鍋放入高溫爐中在 250°C 下加熱 2 小時，再接著以 375°C 加熱 16 小時。停止加熱後在高溫爐中冷卻至約 200°C，將其取出放入乾燥皿中冷卻至室溫後秤重 (W_2)。以下式計算有機質含量：

$$\text{有機質含量 (\%)} = [(W_1 - W_2) / (W_1 - W_0)] \times 100\%$$

- (8) 背景重金屬量測：將 4.2.2 節前處理並保存之底泥樣品，以環檢所公告之微波輔助酸消化法 (NIEA S301.60B) 搭配 ICP-OES 分析鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等金屬濃度。底泥樣品收集方式為秤取經過混勻機混勻 24 小時之飽和底泥約 2 g，將其平鋪於玻璃培養皿內風乾。風乾後以秤量匙刮取並精秤 0.5 g 之風乾底泥，放入消化內管中。添加 9 mL 濃硝酸及 3 mL 濃鹽酸，將儀器裝設好並設定微波條件後開始消化。底泥微波消化條件如表 4.3 所示。消化完成後將樣品由內管倒入 50 mL 定量瓶，以少量超純水沖洗消化內管若干次並倒入定量瓶，最後定量至 50 mL。各項重金屬以 ICP-OES 進行測定，測定前須先以 0.45 μm 濾膜過濾。將測得重金屬濃度帶入下列公式計算重金屬含量：

$$\text{底泥重金屬含量 (mg/kg)} = C \text{ (mg/L)} \times D \times 50 \text{ (mL)} / 0.5 \text{ (g)}$$

C：以 ICP-OES 測得之重金屬濃度

D：稀釋倍數

4.2.4 添加不同價態鉍於自然水樣以評估其基質干擾與適用性

本計畫添加環境相關濃度之 Tl(I) 及 Tl(III) 於 3 種環境水樣中 (參考 4.2.1



及 4.2.2 節) 中, 再以 4.1.1 節及 4.1.2 節所述分析方法 (HPLC-ICP-MS 及 ASV 法) 測定一價鉍及三價鉍濃度, 總鉍則以 ICP-MS 或 ICP-OES 進行分析。本計畫將探討 HPLC-ICP-MS 與 ASV 法檢測不同鉍物種於不同環境基質之回收率、重複性、可能基質干擾等品保品管項目, 此部分亦將評估兩種化學方法用以檢測水體溶解態鉍及底泥有效性鉍 (孔隙水中鉍濃度與物種分布) 之適用性。

4.2.5 查核標準品

將適當濃度之 Tl(I) 與 Tl(III) 儲備溶液, 以超純水、稀釋水或與樣品基質相似之基質配製為鉍查核標準品, 每 10 個樣品同時分析 1 個查核樣品, 若每批次樣品數少於 10 個, 則每批次應執行 1 個查核樣品分析。查核樣品分析值以百分回收率表示, 並記錄查核樣品編號、分析日期、查核樣品濃度值、查核樣品測定值及回收率。查核樣品回收率若未達管制範圍 80~120 %, 應立即採取行動以診斷原因, 且當日之分析結果視為不可靠, 採取修正行動後再重新分析。

$$\text{回收率 (\%)} = (\text{測試濃度}) / (\text{查核樣品已知濃度}) \times 100\%$$

4.3 探討不同鉍物種之穩定性、價態變化及宿命 (以 EPA 稀釋水為基質)

4.3.1 鉍於稀釋水之穩定性與價態變化

由於 Tl(III) 在超純水中極不穩定, 易還原成 Tl(I), 因此, 本計畫參考前人文獻提出能穩定 Tl(III) 之配位基 (Ligand) (Krasnodebska-Ostrega et al., 2011), 可能包含氯離子、碳酸根、醋酸根、檸檬酸根、腐植酸及 DTPA 等配位基, 並參考其在環境濃度或對生物能忍受之濃度條件下 (Vandam et al., 1995), 尋找現地水體中可能存在之能穩定鉍物種之環境基質。

本研究藉由調整稀釋水成分以探討水體環境中可能穩定 Tl(III) 之因素, 其中, 涵蓋不同 pH 值、陰離子與有機質。在各項環境因素配方調整部分, 以 1 M 硫酸及氫氧化鈉調整稀釋水之 pH, 另將篩選氯離子、碳酸根、醋酸根、檸檬酸根、腐植酸或 DTPA 等環境基質, 以探討其對 Tl(III) 穩定度之影響。

將 100 μL 濃度為 100 mg/L 之 Tl(I) 及 Tl(III) 儲備溶液分別加至 50 mL 含不同環境基質之稀釋水中, 配製濃度為 200 $\mu\text{g/L}$ 之鉍溶液, 室溫靜置 24 小時後,



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

肆、研究方法與過程

再以 ICP-MS 或 ICP-OES 分析總鉍，並以 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法不同鉍物種濃度，探討各項環境基質條件下之稀釋水配方對鉍物種之穩定性與價態變化之影響，並尋找水體環境中可能穩定 Tl(III)之陰離子或有機質。

4.4 統計分析

本計畫以 SPSS 16.0 軟體進行統計分析。先以單因子變方分析（One-way analysis of variance, one-way ANOVA）檢定組內是否有差異，顯著水準定為 $p < 0.05$ ，若有顯著差異，則以費雪最小顯著差異法（Fisher's Least Significant Difference Procedure, LSD）進行事後（Post Hoc）檢定，來比較處理組及控制組之間的差異，實驗數據以平均值 $\pm$ 標準差（Standard deviation, SD）呈現。

4.5 品保/品管作業

環境樣品採樣及保存作業皆依據環檢所公告之標準方法，並遵照公告之品保作業規範訂定品保工作項目，以測知分析方法既有偏差、操作狀況誤差或隨機誤差，以確保數據合於準確度、精密度、完整性、代表性等之規定，品保目標摘錄如表 4.4。

4.6 計畫執行進度

表 4.5 為研究進度及完成之工作項目。本計畫已建立並最佳化 HPLC-ICP-MS 及 ASV 兩種不同價態鉍（一價鉍及三價鉍）之化學分析方法，並以 EPA 稀釋水與 4 處環境水樣（酸性礦山排水、河川溪流水、底泥孔隙水、地下水）為基質，比較不同價態鉍於不同環境水樣之回收率與穩定性，探討兩種分析方法檢測各種環境水樣中不同價態鉍與基質干擾因素。此外，本計畫亦一併探討不同環境基質條件（如 pH 值、陰離子與有機質）對水中三價鉍之穩定效應，據以瞭解不同鉍物種在環境水體及底泥環境中之穩定性及可能宿命。



伍、結果與討論

5.1 建立 HPLC-ICP-MS 法定量水中不同價態鉍

5.1.1 高效液相層析條件設定

本計畫以 HPLC (Agilent 1260 Infinity Quaternary LC System, , Agilent technologies, USA) 搭配陰離子交換管柱 (Hamilton PRP-X100, 250 x 4.6 mm x 10 μ m, Hamilton Company, Reno, NV, USA) 進行 Tl(I)與 Tl(III)物種之分離，利用 DTPA-Tl(III)所帶之電荷於特定 pH 所帶之電性分離不同價態物種。

(1) 樣品基質不同對層析結果之影響

移動相最佳化結果如下所述。本計畫一開始使用之移動相條件參考前人文獻 (Nolan et al., 2004) 並加以改良，以醋酸銨緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2) 為移動相進行鉍物種分離，流速為每分鐘 1.5 mL，管柱溫度設定為 25°C，樣品注射體積為 100 μ L，並於樣品中添加 5 mM DTPA 以穩定 Tl(III)，每一樣品之層析時間為 15 分鐘。

然而，文獻所述層析條件係以植物萃取液為樣品基質，本計畫以環境水樣為基質時，分析結果顯示水樣於該層析條件下，Tl(III)滯留時間產生延遲而導致樣品回收率不佳，滯留時間約延遲為 23~25 分鐘，無法於 15 分鐘內完成 Tl(I)及 Tl(III)之分離 (圖 5.1)。推測原因可能與樣品基質不同有關，後續遂藉由調整各項條件並探討其對層析結果之影響。

(2) 改變樣品 pH 值對層析結果之影響

考量環境水樣酸鹼值可能因基質不同而產生較大差異，影響樣品製備之穩定性，並影響後續 HPLC 層析分離成效，遂嘗試添加與移動相相同之醋酸銨緩衝溶液 (0.1 M) 至 5 mM DTPA 中，再以冰醋酸或 NaOH (細顆粒) 調整 pH 值至 4.0 或 6.0，並於製備樣品時，依據不同環境水樣酸鹼值選擇適當 pH 值之 DTPA 溶液，使樣品最終 pH 值約為 2.0~3.0，期以增加樣品中 DTPA-Tl(III) 所帶正電荷及離子強度之方式，縮短 DTPA-Tl(III)滯留時間。試驗結果指出，調整分析樣品 pH 值至固定範圍並無法有效縮短滯留時間，無法在 15 分鐘內完成 Tl(I)及 Tl(III)之分離，且會影響 Tl(I)層析效果，導致樣品回收率不佳 (圖 5.2)。

(3) 改變移動相組成對層析結果之影響



本計畫另參考 Krasnodębska-Ostrega et al. (2012) 及王若芸 (2006) 發表文獻並加以改良，將移動相變更為含有 5 mM DTPA 之醋酸/醋酸銨緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2)，並添加少量極性較低之甲醇 (2%, v/v)，增加 DTPA-Tl(III) 於移動相中溶解度，縮短滯留時間。分析結果顯示，此移動相組成能夠有效並穩定縮短 Tl(III) 滯留時間，並提升不同鉍物種分離效果，Tl(I) 與 Tl(III) 之滯留時間分別為 4.5 分鐘及 11.3 分鐘 (圖 5.3)，樣品製備方法則維持將樣品與 5 mM DTPA 溶液以 2:1 之比例混合。

5.1.2 檢量線製備

Tl(I) 檢量線以含 5 mM DTPA 之 EPA 稀釋水 (pH 7.4~7.8) 進行配製，EPA 稀釋水成分包含碳酸氫鈉 (NaHCO_3 , 96 mg/L)、硫酸鎂 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 123 mg/L)、氯化鉀 (KCl, 4 mg/L) 及硫酸鈣 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 60 mg/L)，首先將 Tl(I) 標準品先行稀釋 100 倍至 10 mg/L，其後再分別依序稀釋至 200、100、50、25 及 10 $\mu\text{g/L}$ 。Tl(III) 檢量線則以含 5 mM DTPA 之 Tl(III) 儲備溶液 (1,000 mg/L in 0.1N HCl) 進行配製，序列稀釋方式與前述 Tl(I) 方法相同。Tl(III) 濃度定量方式係以個別物種之時間與訊號之積分面積進行定量，其中，由於 Tl(III) 檢量線於配製過程仍會有部分比例之 Tl(III) 還原為 Tl(I)，故必須將 Tl(III) 層析圖譜中 Tl(I) 濃度先以 Tl(I) 檢量線進行回推並扣除，進而計算檢量線中 Tl(III) 之真實濃度。圖 5.4 為相關之層析圖譜及檢量線分析結果，Tl(III) 與 Tl(I) 之滯留時間分別約為 4.5 及 11.3 分鐘，Tl(I) 及 Tl(III) 檢量線之迴歸曲線 R^2 可分別達 0.9998 及 0.9999。

5.1.3 方法偵測極限

前人文獻 (Nolan et al., 2004) 指出，HPLC-ICP-MS 於不同價態鉍之方法偵測極限為 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，本計畫遂配製相同濃度 Tl(I) 與 Tl(III)，分別以 HPLC-ICP-MS 進行檢測，偵測極限之推估參考環保署環檢所公告之環境檢驗方法偵測極限測定指引 (NIEA-PA107)，以 HPLC 層析圖譜所得訊噪比 (S/N) 2.5~5.0 倍進行估計，圖 5.5 顯示本計畫所建立之 HPLC-ICP-MS 法，Tl(I) 與 Tl(III) 方法偵測極限可低至 0.3 $\mu\text{g/L}$ 。

5.2 建立 ASV 法定量水中不同價態鉍

本計畫改良前人文獻 (Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)，成功利用伏安極譜儀 (797 VA Computrace, Metrohm) 進行水溶液鉍物種分析，藉由氧化及還原 Tl(I) 以測定水樣品中 Tl(I) 濃度，再加入還原劑 (抗壞血酸) 測量溶解態總



鉍濃度，兩者之差值即為 Tl(III) 濃度。圖 5.6(a) 則為本研究量測之 Tl(I) 之 ASV 圖譜，Tl(I) 峰值落在 -0.47 V 與儀器使用手冊及前人文獻 (Krasnodebska-Ostrega et al., 2011) 相同。ASV 除了可以進行定性分析外，亦可依據樣品氧化電流與電位之積分面積以計算陽離子濃度，本研究係以額外添加已知濃度標準品之積分面積回推原始樣品之濃度，圖 5.6(b) 為標準添加 (Standard addition) 兩次 0.1 mL 之 10 mg/L 鉍標準品之圖譜。表 5.1 為測試樣品之測值，DW-Tl(I) 樣品之測值與預期接近，而 DW-Tl(III) 樣品中 Tl(III) 濃度僅有預期值之 10 %~20 %，其餘大部分多為 Tl(I)，主要與 Tl(III) 高還原電位 (1.28 V) 有關，致使 Tl(III) 在稀釋水中會快速還原成 Tl(I)，因而造成 Tl(III) 佔溶解態總鉍之比率大幅降低。

5.3 利用 EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法之適用性

儲備溶液 (1,000 mg/L) 包含硝酸鉍(I) (TlNO_3 , Tl(I))、硝酸鉍(III) ($\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Tl(III))，以及含有 0.1N HCl 及 5 mM DTPA 之 DTPA-Tl(III) 等 3 種，將儲備溶液分別以 EPA 稀釋水先行稀釋 10 倍至 100 mg/L，再依序稀釋至 3 種濃度 (30、200、400 $\mu\text{g/L}$)，總計包含 Tl(I) (30、200、400 $\mu\text{g/L}$)、Tl(III) (30、200、400 $\mu\text{g/L}$) 及 DTPA-Tl(III) (30、200、400 $\mu\text{g/L}$) 等 9 個含鉍水樣。

5.3.1 EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 HPLC-ICP-MS 之適用性

表 5.2 分別將前述 Tl(I)、Tl(III)、DTPA-Tl(III) 等 9 個含鉍水樣，於不同時間點 (0 hr、24 hr) 取樣，以 HPLC-ICP-MS 分析不同價態鉍物種。其中，供試溶液總鉍濃度以 ICP-OES 或 ICP-MS 進行測定，所測得 3 種不同鉍物種溶液之 3 種濃度 (30、200、400 $\mu\text{g/L}$) 皆與預期濃度 (Nominal concentration) 相近，誤差落在 2.0 %~18 % 之間。不同價態鉍分析結果分別說明如下：

- (1) 溶解態總鉍 (Total soluble Tl)：溶解態總鉍濃度於 3 種不同鉍物種溶液均與預期濃度相近，其中，在 Tl(I) 溶液中，於 0 hr 時之溶解態總鉍佔總鉍 (Total Tl) 之 81 %~98 %，靜置 24 hr 後，其濃度仍能維持穩定，佔總鉍濃度之 92 %~94 %；在 Tl(III) 溶液中，於 0 hr 時之溶解態總鉍佔總鉍之 83 %~98 %，靜置 24 hr 後，Tl(III) 溶液中溶解態總鉍佔總鉍之 78 %~79 %，推測大多數 Tl(III) 除還原為 Tl(I) 之外，有可能產生氫氧化物或氧化物等難溶物質，進而降低測得之溶解態總鉍濃度；在 DTPA-Tl(III) 溶液中，於 0 hr 時溶解態



總鉍佔總鉍之 81 %~93 %，靜置 24 hr 後，溶解態總鉍佔總鉍之 77 %~92 %。

- (2) 一價鉍 [Tl(I)]：在 Tl(I)溶液中，因為並未測得 Tl(III)，各濃度 Tl(I) (30、200、400 $\mu\text{g/L}$) 於 24 小時內均維持穩定，佔溶解態總鉍濃度 100 %；在 Tl(III)溶液中，於 0 hr 時 Tl(I)佔溶解態總鉍之 42 %~57 %，靜置 24 hr 後，Tl(I)佔溶解態總鉍之 84%~100 %，顯示溶液內 Tl(I)濃度則隨時間逐漸增加，因 Tl(III)會快速地還原為 Tl(I)；在 DTPA-Tl(III)溶液中，於 0 hr 時 Tl(I)僅佔溶解態總鉍之 3 %~13 %，靜置 24 hr 後，溶液中 Tl(I)佔溶解態總鉍之 13 %~42 %。
- (3) 三價鉍 [Tl(III)]：在 Tl(I)溶液中，Tl(III)濃度所佔比例甚低，在 0 hr 及 24 hr 均佔溶解態總鉍濃度之 0 %；在 Tl(III)溶液中，Tl(III)於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 43 %~58 %，靜置 24 hr 後，Tl(III)僅佔溶解態總鉍之 0 %~16 %，顯示 Tl(III)隨時間逐漸還原為 Tl(I)，故濃度逐漸降低；在 DTPA-Tl(III)溶液中，Tl(III)於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 87 %~97 %，靜置 24 hr 後，Tl(III)仍佔溶解態總鉍之 58 %~87 %，顯示添加 DTPA 在 24 小時內能夠有效防止 Tl(III)還原為 Tl(I)。

5.3.2 EPA 稀釋水模擬環境水體基質驗證 ASV 法之適用性

表 5.3 分別將前述 Tl(I)、Tl(III)、DTPA-Tl(III)等 9 個含鉍水樣，於不同時間點 (0 hr、24 hr) 取樣，以 ASV 法分析 Tl(I)及溶解態總鉍濃度，並計算 Tl(III)濃度。本次試驗與 5.3.1 節使用相同之水樣，總鉍濃度之說明請詳閱該節。不同價態鉍分析結果分別說明如下：

- (1) 溶解態總鉍 (Total soluble Tl)：溶解態總鉍濃度於 3 種不同鉍物種溶液均與預期濃度相近，佔總鉍濃度之 74 %~109 %。在 Tl(I)溶液中，???；在 Tl(III)溶液中，於 0 hr 時溶解態總鉍佔總鉍之 101 %~110 %，靜置 24 hr 後，溶解態總鉍仍佔總鉍之 99 %~101 %；在 DTPA-Tl(III)溶液中，溶解態總鉍於 0 hr 時佔總鉍之 77 %~102 %，靜置 24 hr 後，溶解態總鉍仍佔總鉍之 77 %~99 %。
- (2) 一價鉍 [Tl(I)]：在 Tl(I)溶液中，因為並未測得 Tl(III)，各濃度 Tl(I) (30、200、400 $\mu\text{g/L}$) 於 24 小時內均維持穩定，佔總鉍濃度之 81 %~97 %。在 Tl(III)溶液中，於 0 hr 時 Tl(I)佔溶解態總鉍之 45 %~60 %，靜置 24 hr 後，Tl(I)佔溶解態總鉍之 71 %~82 %，顯示溶液內 Tl(I)濃度則隨時間逐漸增加，



因 $Tl(III)$ 會快速地還原為 $Tl(I)$ ；在 $DTPA-Tl(III)$ 溶液中，於 0 hr 時 $Tl(I)$ 僅佔溶解態總鉍之 34%~41%，靜置 24 hr 後，溶液中 $Tl(I)$ 佔溶解態總鉍之 71%~82%。

- (3) 三價鉍 $[Tl(III)]$ ：在 $Tl(III)$ 溶液中， $Tl(III)$ 於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 40%~55%，靜置 24 hr 後， $Tl(III)$ 僅佔溶解態總鉍之 8%~29%，顯示 $Tl(III)$ 隨時間逐漸還原為 $Tl(I)$ ，故濃度逐漸降低；在 $DTPA-Tl(III)$ 溶液中， $Tl(III)$ 於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 59%~66%，靜置 24 hr 後， $Tl(III)$ 仍佔溶解態總鉍之 48%~62%，顯示添加 $DTPA$ 在 24 小時內能夠有效防止 $Tl(III)$ 還原為 $Tl(I)$ 。

5.3.3 比較 HPLC-ICP-MS 及 ASV 分析方法於 EPA 稀釋水之適用性

5.3.1 節及 5.3.2 節分別將 3 種含不同鉍物種 ($Tl(I)$ 、 $Tl(III)$ 、 $DTPA-Tl(III)$) 溶液之 3 種濃度 (30、200、400 $\mu g/L$)，於 0 及 24 hr 時分別以 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法分析水中不同價態鉍。針對兩方法於不同價態鉍分析結果，依據不同鉍物種分別比較說明如下：

- (1) 一價鉍 $[Tl(I)]$ 溶液：ASV 法及 HPLC-ICP-MS 均能檢測溶液中之 $Tl(I)$ ，由於 $Tl(I)$ 溶液中並未測得 $Tl(III)$ ，因此各濃度 $Tl(I)$ (30、200、400 $\mu g/L$) 於 24 小時內均維持穩定，分別佔總鉍濃度之 81%~97% 及 85%~94%。兩種分析方法檢測 3 種不同濃度 (30、200、400 $\mu g/L$) 相對於總鉍之誤差分別為 2.6%~19.3% (ASV) 及 6.0%~15.4% (HPLC-ICP-MS)。
- (2) 三價鉍 $[Tl(III)]$ 溶液：在 $Tl(III)$ 溶液中，以 ASV 法分析 $Tl(III)$ 於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 40%~55%，靜置 24 hr 後， $Tl(III)$ 僅佔溶解態總鉍之 18%~29%，而 HPLC-ICP-MS 檢測結果顯示 $Tl(III)$ 於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 43%~58%，靜置 24 hr 後， $Tl(III)$ 僅佔溶解態總鉍之 0%~16%。由於 ASV 法中 $Tl(III)$ 濃度係以間接方式 (溶解態總鉍扣除一價鉍) 計算而得，相對於 HPLC-ICP-MS，ASV 法易受到各項因素干擾且較不精準，進而錯估 $Tl(III)$ 濃度並影響檢測準確度。
- (3) $DTPA$ 穩定之三價鉍 $[DTPA-Tl(III)]$ 溶液：在 $DTPA-Tl(III)$ 溶液中，以 ASV 法分析 $Tl(III)$ 於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 59%~66%，靜置 24 hr 後， $Tl(III)$ 佔溶解態總鉍之 48%~62%，而 HPLC-ICP-MS 檢測結果顯示 $Tl(III)$ 於 0 hr 時佔溶解態總鉍之 87%~97%，靜置 24 hr 後， $Tl(III)$ 佔溶解態總鉍之 58%



~87 %。溶液中雖仍多以 DTPA-Tl(III)形式存在，ASV 法則會低估 Tl(III) 濃度，顯示以 ASV 法量測 DTPA-Tl(III)溶液中之 Tl(I)及溶解態總鉍時較容易遭受干擾而影響其分析準確度。

5.4 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法於環境水樣之適用性評估

為了瞭解真實環境水體存在之基質是否對不同價態鉍之檢測分析產生干擾現象，本計畫遂採集 3 處環境水樣及 1 處底泥孔隙水（以離心法萃取），分別為 JFCW（Jiufen Creek）、BPCW（Banping Creek）、TCGW（Tucheng Groundwater）與 WSPW（Waishuangsi Porewater）進行適用性評估。將硝酸鉍(I)或硝酸鉍(III)儲備溶液（1,000 mg/L）分別以超純水及 0.1N HCl 稀釋 10 倍（100 mg/L），再分別以前述水樣配製濃度為 200 µg/L 之溶液，並以 ASV 法及 HPLC-ICP-MS 量測不同價態鉍之濃度變化狀況。以下說明。

5.4.1 環境水樣採樣點及水質基本特性分析

圖 5.7 為 3 處環境水樣採樣點位置分布圖。採樣點 JFCW（Jiufen Creek）屬於新北市瑞芳區九份溪流域，九份溪與黃金瀑布（酸性礦山排水）匯流後之下游區域，BPCW（Banping Creek）則隸屬於鄰近九份溪之半屏溪流域，因無酸性礦山排水匯入，使其水質與九份溪下游區域具有明顯差異，將於 5.4.2 節說明，採樣照片如圖 5.8 所示；地下水採樣點 TCGW（Tucheng Groundwater）則採集自新北市土城區之溫泉，泉質屬於碳酸氫鈉泉，透明無色無味，採樣照片如圖 5.9 所示。表 5.4 為環境水樣與底泥採樣點之基本資訊，表 5.5 為地下水採樣點周遭地下水監測井之水質監測資料。

表 5.6 為環境水樣水質基本特性分析結果，其中，BPCW 水質 pH 呈中性，JFCW 因酸性礦山排水匯入九份溪，pH 值呈強酸性（pH 2.50），且由於九份金瓜石礦區之地質組成含有硫砷銅礦（Enargite, Cu_3AsS_4 ）、明礬石（Alunite, $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ）、重晶石（Barite, $\text{BaSO}_4/\text{PbSO}_4$ ）、黃鐵礦（Pyrite, FeS_2 ）等礦物，以致礦山排水中富含硫酸鹽類及重金屬離子使電導度有偏高之現象（1,201 µS/cm）。TCGW 因屬碳酸氫鈉泉，水質呈鹼性（pH 9.10），水中所含鹽類使其具有環境水樣中最高之導電度（2,443 µS/cm）。

在水質背景濃度分析部分，JFCW 因雨水及流水滲入金瓜石廢礦區土壤與岩石間裂隙，礦石內硫化礦物暴露於水中，致礦物風化並造成富含重金屬與硫酸鹽類之酸性礦山排水，JFCW 水中鎘、鉻、銅、鎳及鋅濃度均高於其他兩者，其中，銅濃度高達 8.86 mg/L（表 5.7）。JFCW 及 BPCW 因地質組成之故，



鐵、鋁、錳含量均高於 TCGW，而 JFCW 又因酸性礦山排水而富含鐵、鋁離子，分別高達 73.9 及 35.5 mg/L。此外，屬碳酸氫鈉泉之 TCGW 鈉、鉀含量遠高於其他 2 種環境水樣，鈉濃度高達 155 mg/L，而鈣濃度則為最低者。

5.4.2 底泥採樣點及底泥、孔隙水基本特性分析

底泥採樣點 WS (Waishuangsi) 為基隆河支流外雙溪 (圖 5.10)，屬於淡水河流域流域，分布於臺北市北投區與士林區，發源於大屯山擎天崗，上游流域稱內雙溪，與菁礮溪匯流後始稱外雙溪，其後與磺溪會合並注入基隆河。

圖 5.11 為底泥採樣現場照片。

底泥基本性質分析如表 5.8 所示，粉黏粒含量所占百分比低，屬砂土，pH 值呈中性，有機碳含量為 0.4%，氧化還原電位為 178 mV。在背景濃度部分，除鎘超過底泥品質指標下限值（以下稱下限值）之外，其餘分析之 5 項重金屬測值均低於下限值，孔隙水於各項重金屬未有明顯測值，鈉、鉀含量均高於 JFCW 及 BPCW，而鈣濃度則介於 JFCW 與 BPCW 間(14.1 mg/L) (表 5.9)。

5.4.3 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法於環境水樣之檢測結果

5.4.3.1 酸性礦山排水及河川溪流

由 5.3.3 節結果得知 ASV 法測得之 Tl(I)濃度之準確度較易受到各項實驗步驟及環境因素干擾，並影響後續計算出之 Tl(III)濃度。因此，本次試驗以九份溪（含酸性礦山排水，JFCW）與半屏溪下游河川水（BPCW）為基質，添加 Tl(III)後以 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法進行不同鉍物種之分析，以評估兩種檢測方法應用於環境水樣之適用性（表 5.10）。

以 ASV 法分析 JFCW 及 BPCW 水樣中不同鉍物種之結果顯示，Tl(I)分別佔溶解態總鉍之 40.4 % (JFCW 水樣)、55.4 % (BPCW 水樣)，而 Tl(III)則分別佔溶解態總鉍之 59.9 % (JFCW 水樣)、44.6 % (BPCW 水樣)；以 HPLC-ICP-MS 分析結果顯示，Tl(I)分別佔溶解態總鉍之 47.1 % (JFCW 水樣)、69.1 % (BPCW 水樣)，而 Tl(III)則分別佔溶解態總鉍之 52.9 % (JFCW 水樣)、30.9 % (BPCW 水樣)（表 5.10）。與 EPA 稀釋水之分析結果相比較（表 5.2、表 5.3），環境樣品內所含鹽類及重金屬離子等基質確實會影響 ASV 法之分析結果，導致 Tl(I)量測受到干擾，低估 Tl(I)分析濃度值，進一步影響後續計算出之 Tl(III)濃度，顯示不同環境水樣亦會導致 ASV 法檢測 Tl(I)時有遭受基質干擾狀況而影響其分析準確度。然而，HPLC-ICP-MS 法於分析環境水樣時，Tl(I)與 Tl(III)之滯留時間維持穩定（圖 5.12），分別為 4.5 分鐘及 11.0~11.3 分鐘，且回收率較



佳，顯示 HPLC-ICP-MS 方法相較之下，受到樣品所含基質之影響較小。

本研究證實 ASV 法及 HPLC-ICP-MS 均能分析環境水樣中溶解態總鉍之含量，然而，在分析不同價態鉍物種部分，HPLC-ICP-MS 相較於 ASV 法，更能夠準確地分析 Tl(I)及 Tl(III)之濃度，且不受環境水樣基質之影響。[5.4.3.2 節](#)將進一步探討此兩種分析方法對地下水及底泥孔隙水之適用性。

5.4.3.2 底泥孔隙水及地下水

本節進一步探討 ASV 法及 HPLC-ICP-MS 應用於分析地下水及底泥孔隙水中不同價態鉍之適用性。由於 ASV 法直接測定樣品中 Tl(I)及溶解態總鉍還原之 Tl(I)濃度，故於底泥孔隙水（WSPW）及地下水（TCGW）中添加 Tl(I)（200 $\mu\text{g/L}$ ）探討水樣中存在鹽類與金屬離子等基質是否會影響方法分析結果（[表 5.11](#)）。此外，Tl(III)（200 $\mu\text{g/L}$ ）也被另行添加至此兩種水樣中以探討孔隙水與地下水中基質自然是否會影響 HPLC-ICP-MS 法之分析結果（[表 5.12](#)、[圖 5.13](#)）。

[表 5.11](#) 顯示以 ASV 法分析 WSPW 及 TCGW 結果，Tl(I)佔溶解態總鉍濃度之 100%，並無 Tl(I)氧化為 Tl(III)之情形，對照 [5.3.2 節](#) EPA 稀釋水分析數據，具有相近之結果，顯示 ASV 法能夠分析底泥孔隙水及地下水中存在之 Tl(I)及溶解態總鉍濃度，然而，若環境水樣存在 Tl(III)時，則較容易受到樣品中基質干擾而影響計算之 Tl(III)濃度。

[表 5.12](#) 分別為 Tl(III)添加於底泥孔隙水（WSPW）及地下水（TCGW）之分析結果。HPLC 層析圖譜顯示 Tl(I)與 Tl(III)之滯留時間與 JFCW 及 BPCW 相近，皆為 4.5 分鐘 [Tl(I)]及 11.3 分鐘 [Tl(III)]（[圖 5.13](#)），故不同價態鉍之滯留時間不受樣品基質之影響。此外，分析結果亦指出 Tl(III)配製於 WSPW 及 TCGW 中即有約 60%之 Tl(III)還原為 Tl(I)（[表 5.12](#)）。相較於 EPA 稀釋水（DW）之 45%，Tl(III)於本研究中所使用之孔隙水及地下水中有更快之還原速率，推測與環境水樣氧化還原電位、各式鹽類及金屬離子含量具有相關性，此部分將於 [5.5 節](#)進行驗證與探討。

5.5 不同鉍物種於 EPA 稀釋水之穩定性與價態變化

5.5.1 pH 值之影響

為探討 Tl(III)於不同 pH 之穩定性，本計畫將 Tl(III)（200 $\mu\text{g/L}$ ）加入 pH 4~8 之 EPA 稀釋水中，24 小時後收集水樣測量稀釋水中鉍物種濃度。稀釋水



原始 pH 約為 8，以稀硫酸調整至 pH 5 以下，經過 24 小時後仍能維持調整後之 pH 值，惟水樣調整至 pH 5~7 之間則會受到稀釋水中碳酸氫根及碳酸根之緩衝能力影響，24 小時後 pH 明顯有上升現象（表 5.13）。

Tl(III)於 pH 6~8 之間之比例分布狀況差異不大，約為 9.0 %~15 %，但在 pH 5 及 pH 4 具有較高之比例，分別為 26 %及 19 %（表 5.13），顯示 Tl(III)在低 pH 情況下較為穩定，推測主因為稀釋水系統中 Tl(III)還原成 Tl(I)之電子提供者為 H_2O ， H_2O 提供電子後會產生 O_2 及 H^+ 。當 pH 較低時，水溶液中 H^+ 較多， H_2O 提供電子之反應較難進行，難以提供電子給 Tl(III)進行還原反應，致使 Tl(III)於低 pH 值環境中較為穩定。

pH 值除了會影響 Tl(III)之穩定性外，亦會影響 Tl(III)水解產物之種類，pH 6 以下以 $Tl(OH)^{2+}$ 為主，pH 6~8 以 $Tl(OH)_2^+$ 為主，同時含有 $Tl(OH)^{2+}$ 及 $Tl(OH)_3$ ，其中 $Tl(OH)_3$ 的 pK_{sp} 為 45.2，溶解度極低，但在本實驗 pH 6~8 之稀釋水中並無觀察到任何沉澱現象，溶解態總鉍與消化後測得之總鉍含量亦十分接近，顯示稀釋水實驗系統並未發生 $Tl(OH)_3$ 沉澱現象，推測與溶液中存在之 Cl^- 具有關聯性， Cl^- 可能會抑制 $Tl(OH)$ 之水解，並形成 $[TlCl(OH)]^+$ 之類的錯合物，使得系統中 $Tl(OH)_3$ 比例降低，推測於本實驗系統需要調整至更高之 pH 值才會產生明顯 $Tl(OH)_3$ 之沉澱狀況 (Lin and Nriagu, 1998)。

5.5.2 陰離子及有機質之影響

前人文獻(Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)提出能穩定 Tl(III)之配位基 (Ligand) 包含氯離子、碳酸根、醋酸根、檸檬酸根、腐植酸及 DTPA 六種配位基；本計畫使用之配位基濃度則參考環境濃度或對生物能忍受之濃度 (Vandam et al., 1995)。結果如表 5.14 所示，溶解態總鉍與消化後測得之總鉍含量在所有組別中差異皆在 10%以內，Tl(III)比例在額外添加氯離子（10 及 20 mg/L）、醋酸根（20 及 40 mg/L）、腐植酸（1 及 2 mg/L）以及檸檬酸根（1 及 2 mg/L）之稀釋水中皆與未添加配位基稀釋水無明顯差異，而 Tl(III)比例在減少碳酸根（減少 34 及 68 mg/L）之稀釋水中，同樣與未調整之稀釋水中無明顯差異，惟加入 DTPA（1 及 2 mg/L）則能有效穩定 Tl(III)，使 Tl(III)在稀釋水中之比例顯著高於未添加配位基之稀釋水。DTPA 能有效穩定 Tl(III)，主要原因在於 DTPA 與 Tl(III)的錯合物穩定度 ($\log K = 46$) 高於還原反應的 $\log K_r$ ($\log K_r = 42$) (Paldyna et al., 2013)，能因而夠避免 Tl(III)之還原反應產生，而其他五種錯合物穩定常數皆小於還原反應的 $\log K_r$ ，因此無法避免還原反應產生，未來若要尋找其他能穩定 Tl(III)之配位基，其錯合物穩定度須高於還原反



應的 $\log K_r = 42$ (表 5.15)。

5.6 品保/品管作業

本計畫於執行期間環境水樣之檢測分析，均符合預期設定之品保/品管目標，查核標準品分析回收率為 80~120 %，檢量線 $R^2 > 0.995$ ，樣品重複分析差異百分比維持於 20 % 以內。品保/品管數據彙整如表 5.16 所示。

5.7 結論與建議

1. 本計畫成功開發兩種化學分析方法 (ASV 法及 HPLC-ICP-MS 法)，並用於檢測環境水樣中不同價態鉍 (一價鉍、三價鉍)。

ASV 法最佳條件：混合 3.5 mL 待測水樣、3.5 mL 2 N 醋酸/醋酸銨緩衝溶液 (pH 6.2) 及 3 mL 5 mM DTPA，曝氣 75 秒，沉積時間視樣品濃度調整，預設為 90~150 秒，其後加入 0.1 mL 10 mg/L 之 Tl(I) 內標準品，曝氣 15 秒後再測量加入內標準品之電流強度，重複兩次，Tl(I) 峰值應落於分析圖譜中 -0.47 V 處。

HPLC-ICP-MS 最佳條件：移動相：含有 5 mM DTPA 及甲醇 (2%, v/v) 之醋酸/醋酸銨緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2)，Tl(I) 與 Tl(III) 之滯留時間分別約為 4.5 分鐘及 11.3 分鐘；樣品製備方法：將水樣與 5 mM DTPA 溶液以 2:1 之比例混合。

2. 添加 3 種不同鉍物種 (Tl(I)、Tl(III)、DTPA-Tl(III)) 於 EPA 稀釋水之結果顯示，相對於 HPLC-ICP-MS 法，ASV 法易受到 EPA 稀釋水中各項基質干擾而影響 Tl(I) 的定量，加上 ASV 法以間接方式 (溶解態總鉍扣除一價鉍) 計算 Tl(III) 濃度，因而影響 Tl(III) 之準確度。
3. 添加不同鉍物種 (Tl(I)、Tl(III)) 於 4 種不同環境水樣 (酸性礦山排水、河川溪流、地下水、底泥孔隙水) 的結果顯示，HPLC-ICP-MS 相較於 ASV 法，更能夠準確地分析 Tl(I) 及 Tl(III) 之濃度，且受到樣品基質之影響較小。
4. 本計畫試驗結果顯示 HPLC-ICP-MS 法應用於分析環境水樣中不同價態鉍之準確度優於 ASV 法，建議未來制訂不同價態鉍標準檢測方法時得以 HPLC-ICP-MS 為主要考量。
5. 本計畫另以 EPA 稀釋水初步探討鉍於環境中宿命，顯示 Tl(III) 於低 pH 值 (pH < 5) 及添加 DTPA 之狀況下能夠較為穩定存在於水中。
6. 本計畫成功建立適用於分析環境水樣之不同價態鉍的化學檢測方法，未來可擴大應用於各水體及底泥環境，掌握國內鉍於水體環境之流布資訊，並提供學術界及政府相關單位針對不同價態鉍於後續行政管制規範及暴露風險評估之參考依據。

表 3.1 鉍於環境中之流布概況

Location	Total Tl concentration	Pollution source	References
Surface water			
Background	7 ng/L	N/A	(Tatsi and Turner, 2014)
Michigan, USA	3.0-19.2 ng/L	N/A	(Lin and Nriagu, 1999a)
Kaohsiung, Taiwan	4.7-24.0 ng/L	N/A	(Meeravali and Jiang, 2008)
Kaohsiung, Taiwan	119 ng/L	N/A	(王若芸, 2006)
New Brunswick, Canada	0.05-23.61 µg/L	Power plant	(Cheam, 2001)
Guizhou, China	0.09-33 µg/L	Mine	(Xiao et al., 2003)
Gard, France	26-534 µg/L	Mine	(Casiot et al., 2011)
Udine, Italy	12-30 µg/L	Mine	(Petrini et al., 2016)
Tuscany, Italy	7.8-768 µg/L	Mine	(Campanella et al., 2017)
Gard, France	5.44-537 µg/L	Mine	(Casiot et al., 2011)
Sediment			
Background	< 0.07 mg/kg	None	(Rodriguez-Mercado and Altamirano-Lozano, 2013)
Nord, France	0.4-227.1 mg/kg	Smelter	(Boughriet et al., 2007)
Lesser Poland, Poland	1.57-147 mg/kg	Mine	(Lis et al., 2003)
Guangdong, China	2.1-17.3 mg/kg	Mine	(Liu et al., 2016a)
Soil			
Background	0.5 mg/kg	N/A	(Huang et al., 2016)
Guizhou, China	40-124 mg/kg	Mine	(Xiao et al., 2004)
Chungbuk, South Korea	1.2-12.9 mg/kg	Cement plant	(Lee et al., 2015)
Madrid, Spain	0.87-2.65 mg/kg	Mine	(Gomez-Gonzalez et al., 2015)
La Colorada and El Tecolote, Mexico	0.60-46.7 mg/kg	Mine	(Cruz-Hernández et al., 2018)
Nerva and Zaranda, Spain	3.39-136 mg/kg	Mine	(Cruz-Hernández et al., 2018)



表 3.2 現行鉍之管制及參考標準

	Guideline	Country	Reference
Environment			
Soil	1 mg/kg	Canada	(CCME, 2003)
Surface water	0.8 µg/L	Canada	(CCME, 1999)
Waste water	0.14 mg/L	USA	(Rosengrant and Craig, 1990)
TTLC	700 mg/kg	California	(DTSC, 2005)
WET	7 mg/L	California	(DTSC, 2005)
Human health			
RfD	0.08 µg/kg-day	USA	(USEPA, 2009)
MCL	2.0 µg/L	USA	(USEPA, 2003)

TTLC: Total Threshold Limit Concentration.

WET: Waste Extraction Test.

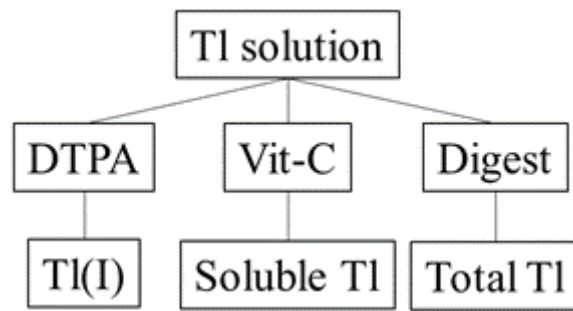
RfD: Reference dose for oral exposure.

MCL: Maximum contaminant level.



表 4.1 本研究針對 Tl(I)之 ASV 法參數設定

Parameter	value
Cleaning potential	-0.1 V
Cleaning time	5.0 s
Deposition potential	-0.75 V
Deposition time	30 s
Equilibration time	10 s
Start potential	-0.75 V
End potential	-0.2 V
Pulse amplitude	0.05 V
Pulse time	0.05 s
Voltage step	0.01 V
Voltage step time	0.1 s
Sweep rate	0.1 V/s



$$\text{Tl(III)} = \text{Soluble Tl} - \text{Tl(I)}$$

$$\text{Solubility} = \text{Soluble Tl} / \text{Total Tl}$$

$$\text{Tl(III) ratio} = \text{Tl(III)} / \text{Soluble Tl}$$

圖 4.1 利用 ASV 法分析鉍物種示意圖



表 4.2 EPA 稀釋水配方 (1L)

Chemical	Content (mg)
碳酸氫鈉 (NaHCO_3)	96.0
七水硫酸鎂 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	123.0
氯化鉀 (KCl)	4.0
二水硫酸鈣 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	60.0



表 4.3 微波消化儀器設定參數

Steps	Solutions	Orders	Raise (min)	Hold (min)	Power (W)
1 st	9 mL HNO ₃	1	5	10	500
	+ 3 mL HCl	2	5	30	800



表 4.4 本計畫樣品檢驗數據品保目標

分析元素	檢驗方法	重複分析 差異百分比 (精密度)(%)	查核標準品 分析回收率 (準確度)(%)	樣品添加 分析回收率 (準確度)(%)
鉍	HPLC-ICP-MS	0~20	80~120	80~120
	ICP-OES	0~20	80~120	80~120
	AVS	0~20	80~120	80~120
鎘、鉻、銅、鎳、 鉛、鋅	ICP-OES	0~20	80~120	80~120



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

伍、結果與討論

表 4.5 本計畫研究進度及完成之工作項目（甘特圖）

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
建立 HPLC-ICP-MS 及 AVS 分析方法													
驗證 HPLC-ICP-MS 與 ASV 法於環境樣品之適用性													
HPCL-ICP-MS 及 ASV 法檢測底泥孔隙水中不同價態鉍之可行性與基質干擾評估													
探討不同鉍物種於水域環境之穩定性及價態變化													
工作進度估計百分比（累積數）	10%	20%	30%	40%	45%	50%	60%	70%	80%	90% *	100%		
預定查核點	期中		1. 完成 HPLC-ICP-MS 及 AVS 分析方法之建立及驗證（EPA 稀釋水） 2. 驗證 HPLC-ICP-MS 與 ASV 法於環境樣品之適用性（環境水樣）										
	期末		1. 評估 HPCL-ICP-MS 及 ASV 法檢測底泥孔隙水中不同價態鉍之可行性 2. 探討鉍在水體環境之穩定性及可能宿命，建立並驗證各項分析方法於環境介質之適用性及可行性（是否有基質干擾問題）										

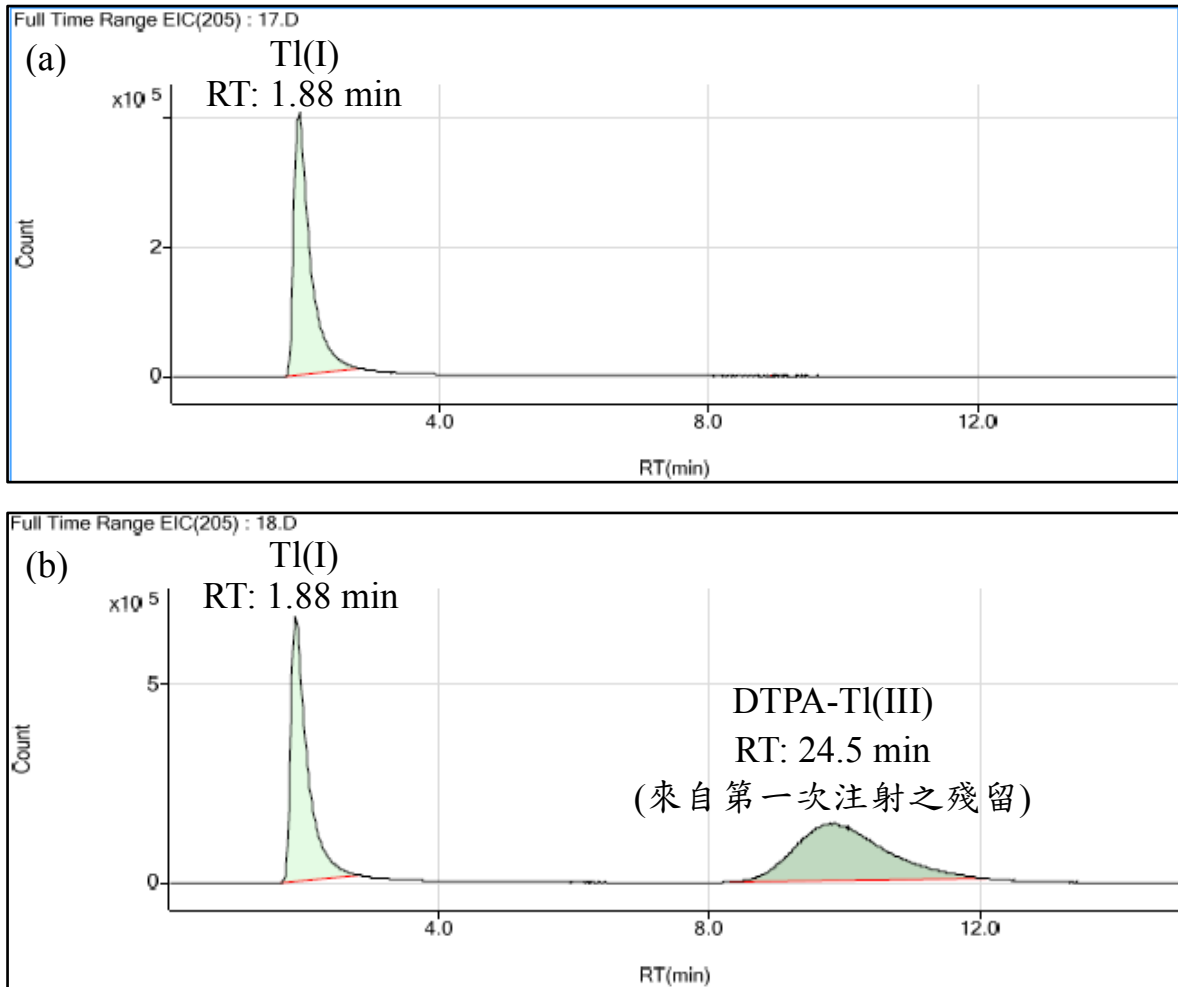


圖 5.1 HPLC 移動相為醋酸銨緩衝溶液(0.1 M, pH 6.2)之層析圖譜(含 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)之 BPCW)。 (a)第一次注射、(b)第二次注射。參考 Nolan et al. (2004)之 HPLC 移動相流洗條件, 移動相流速: 1.5 mL min^{-1}

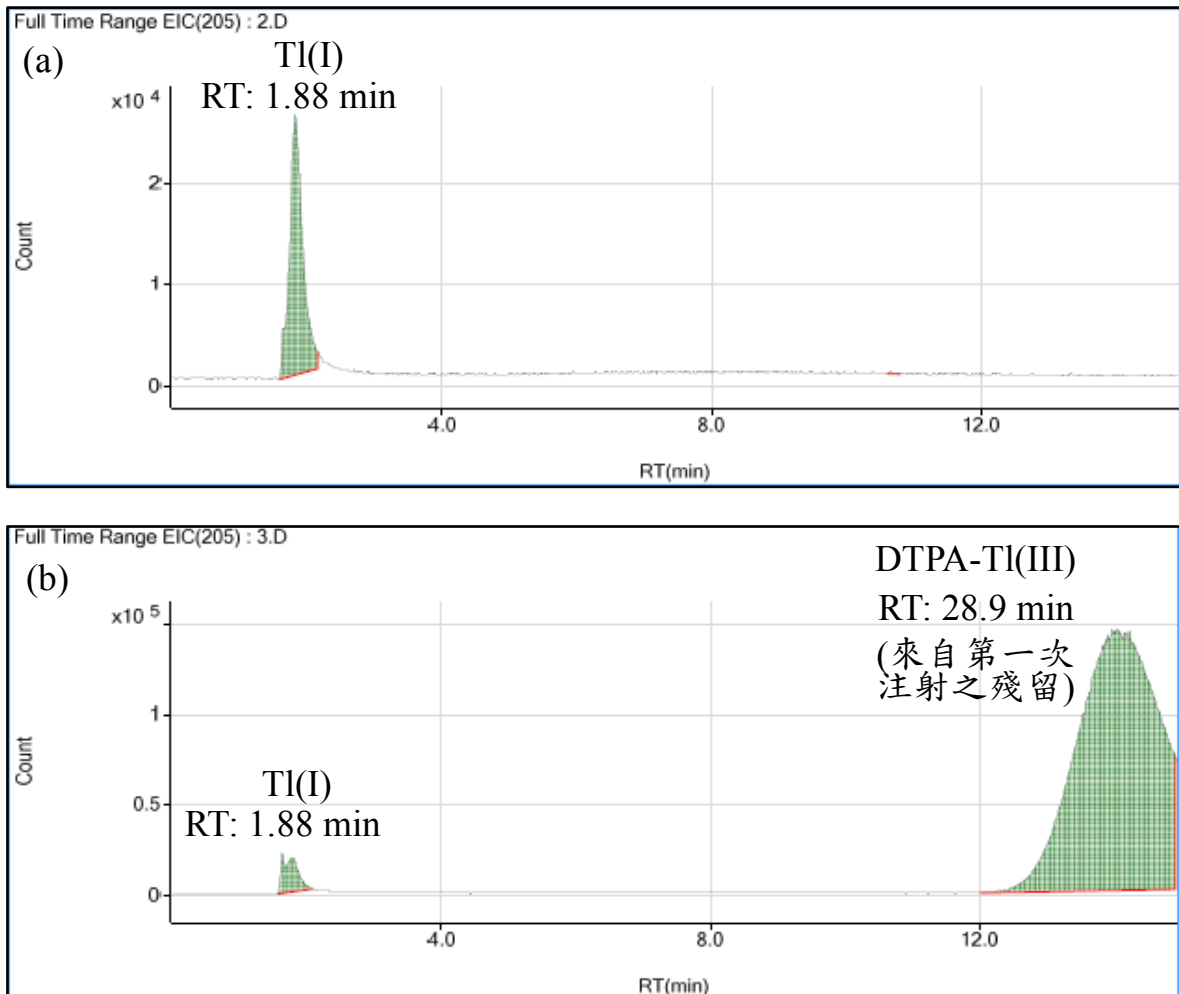


圖 5.2 HPLC 移動相為含有 5 mM DTPA 醋酸鉍緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2) 之層析圖譜 (含 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III) 之標準溶液)。(a)第一次注射、(b)第二次注射。參考 Nolan et al. (2004) 之 HPLC 移動相流洗條件，移動相流速： 1.5 mL min^{-1}

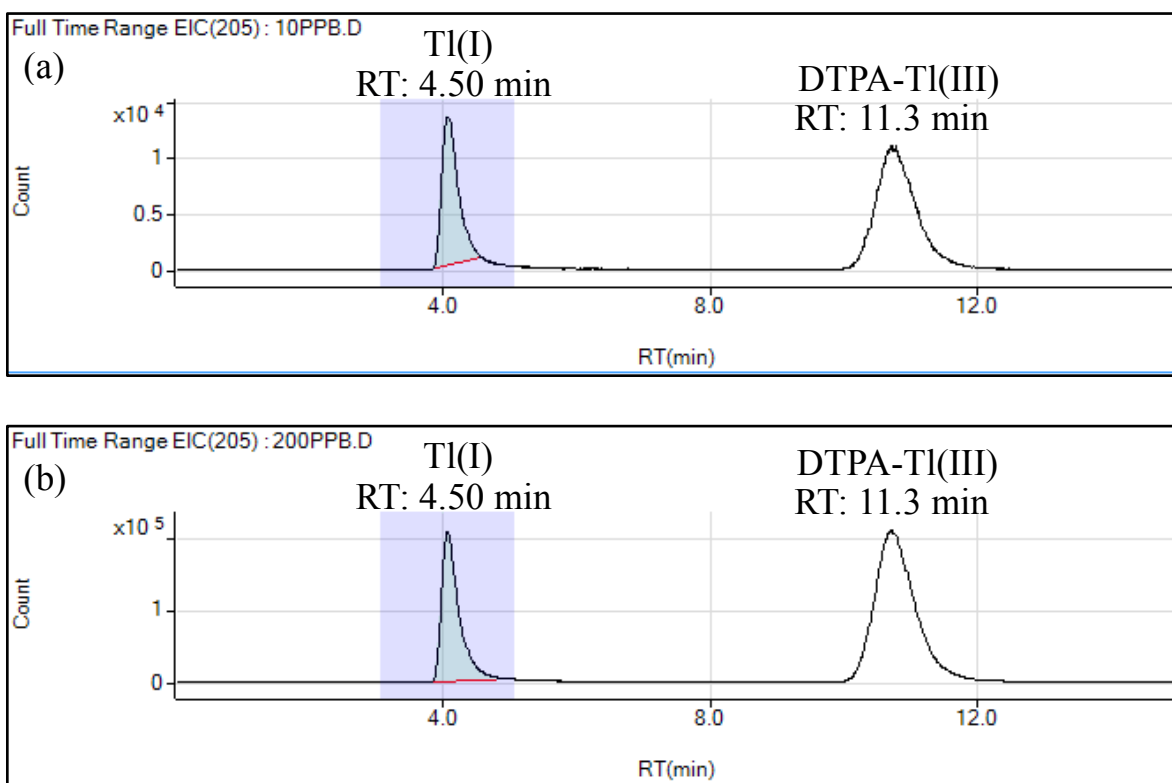
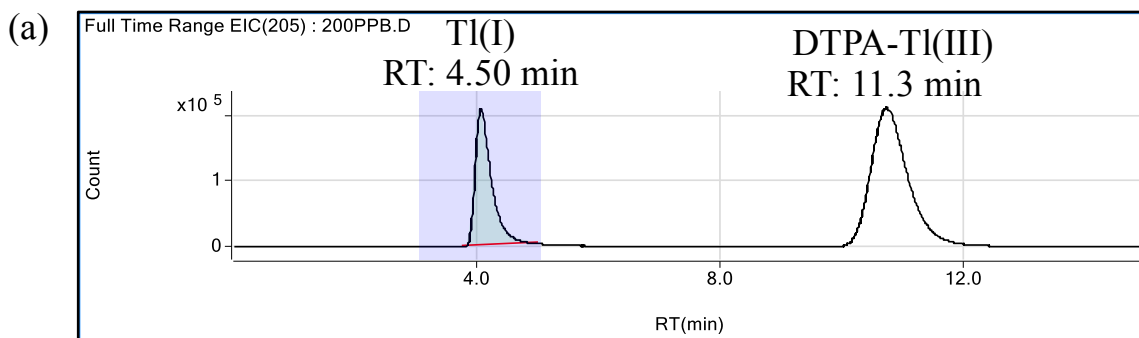
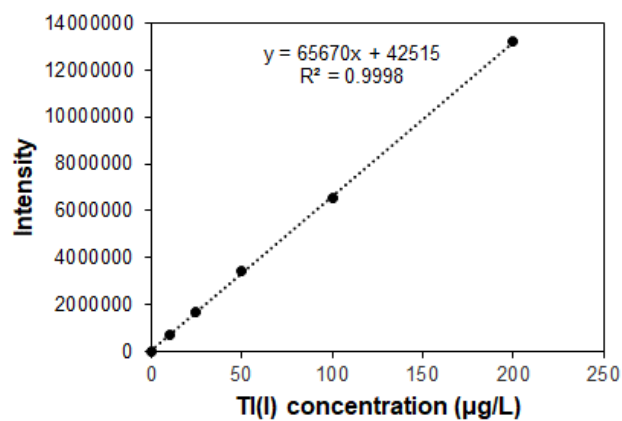


圖 5.3 HPLC 移動相為 5 mM DTPA 及 2% MeOH (v/v) 醋酸鉍緩衝溶液 (0.1 M, pH 6.2) 之層析圖譜。(a) 含 10 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)之 EPA 稀釋水、(b) 含 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)之 EPA 稀釋水。參考 Nolan et al. (2004)之 HPLC 移動相流洗條件，移動相流速：1.5 mL min⁻¹



(b) Tl(I)



Tl(III)

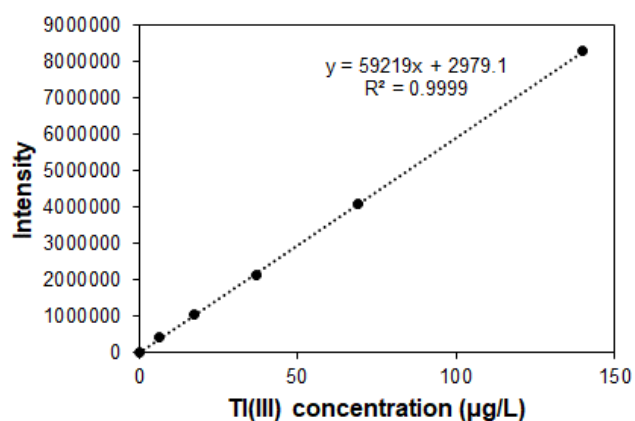


圖 5.4 利用 HPLC-ICP-MS 分析不同價態鉍標準品之層析圖譜及檢量線。

(a) 樣品為含 200 $\mu\text{g/L}$ 之 Tl(III)標準品、(b) Tl(I)及 Tl(III)檢量線

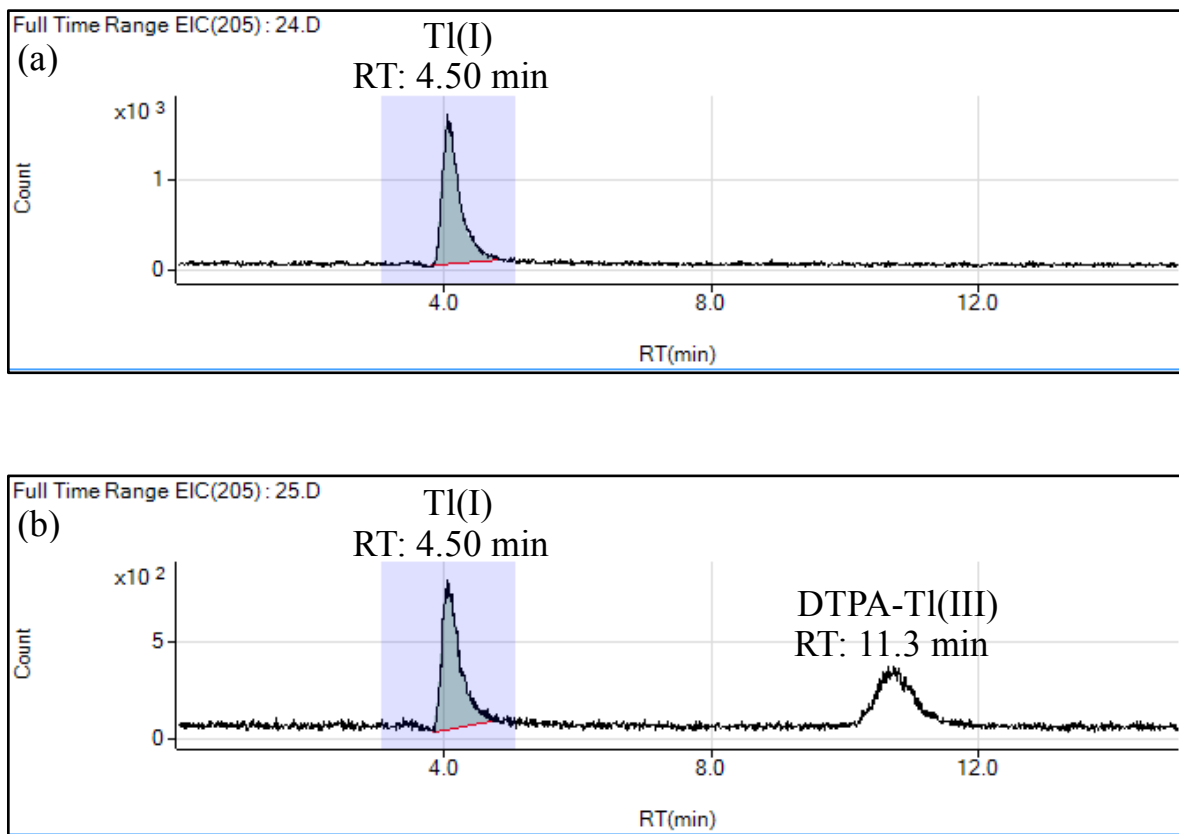
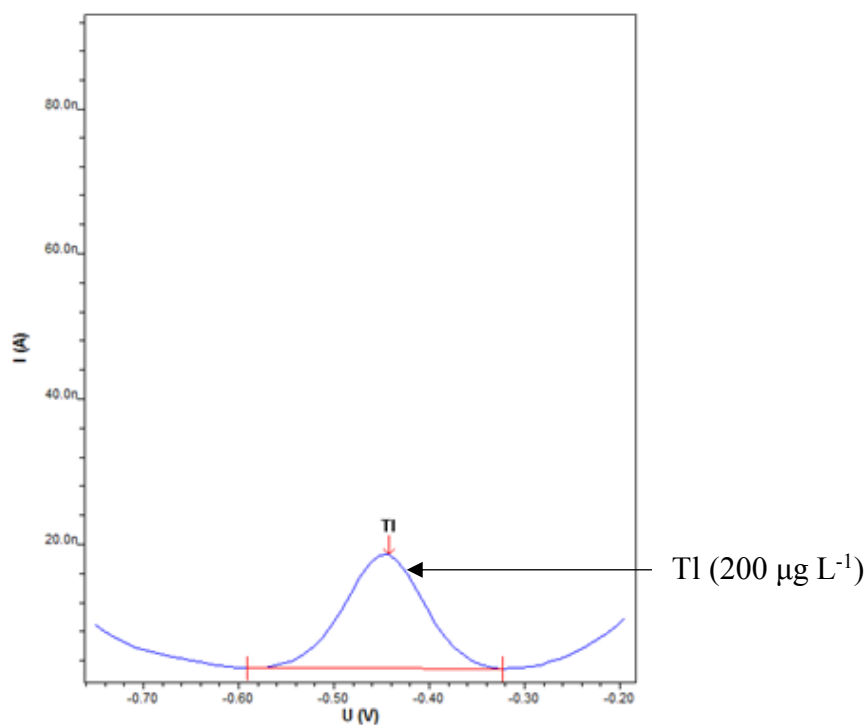


圖 5.5 以接近 HPLC-ICP-MS 方法偵測極限濃度 ($0.3 \mu\text{g/L}$) 分析之層析圖譜。(a) Tl(I)、(b) Tl(III)



(a) 樣品



(b) 兩次標準添加

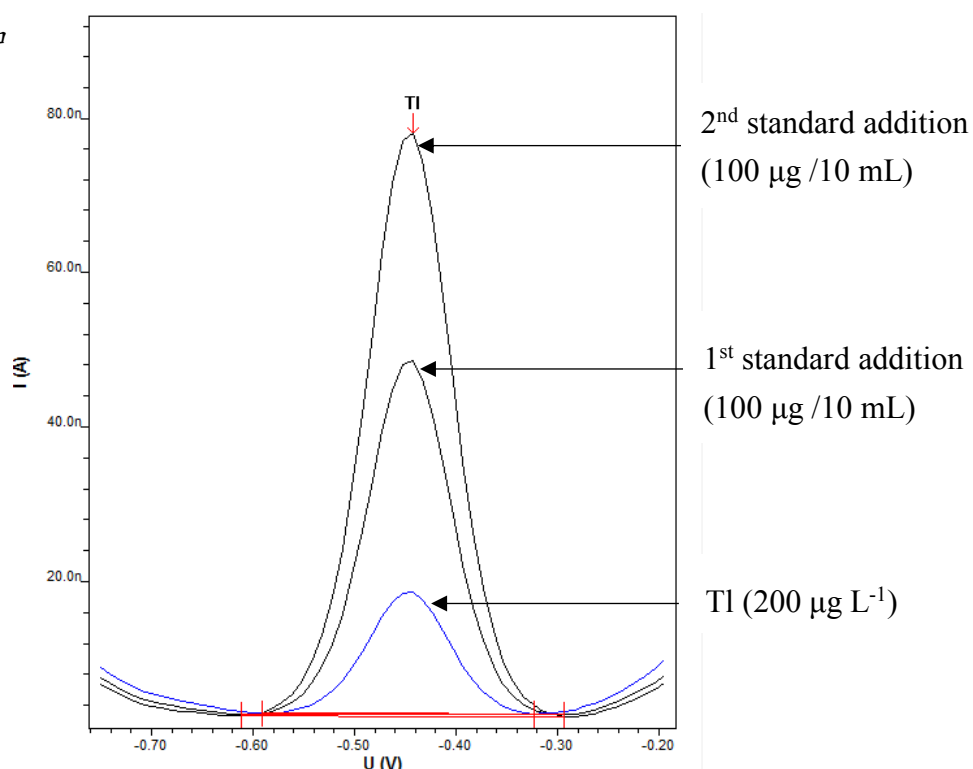


圖 5.6 鉍之 ASV 分析圖譜。(a) 樣品為含 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(I)之 EPA 稀釋水、
(b) 兩次標準添加，每次添加量為 100 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ Tl(I)



(a)

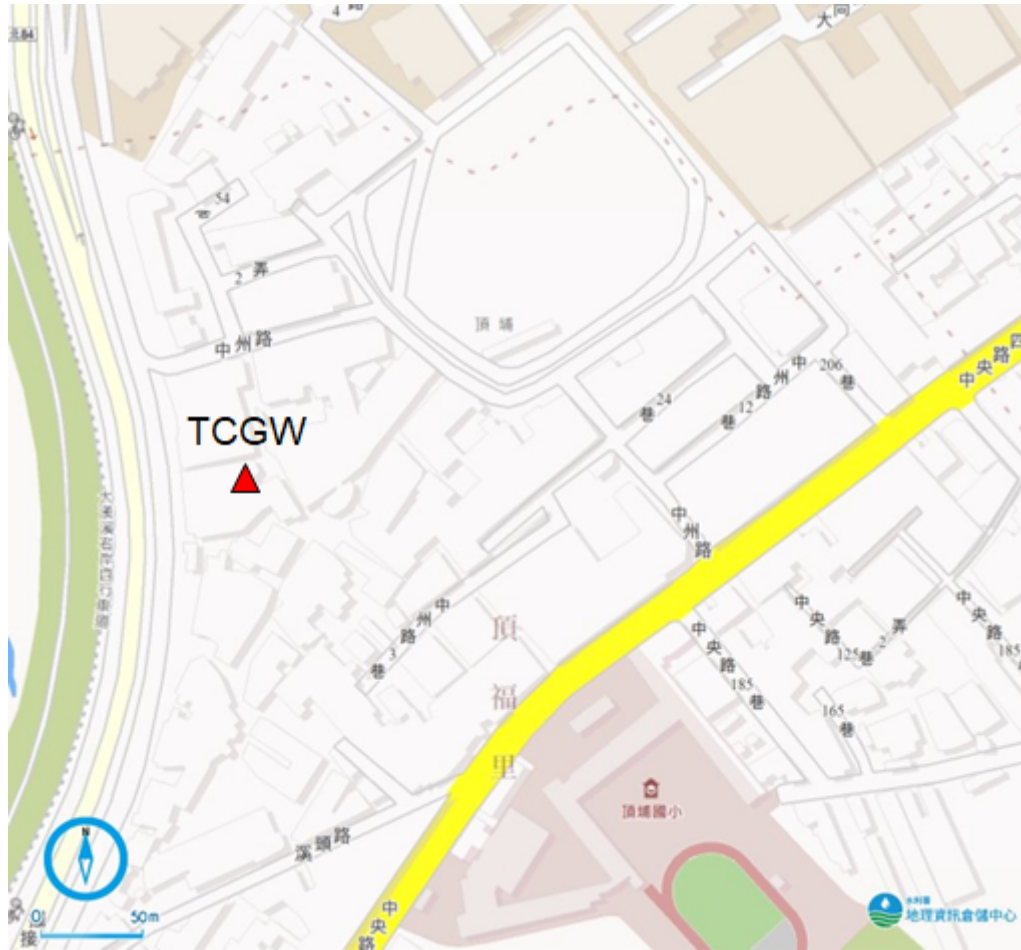


(b)





(c)



註：1. JFCW: Jiufen Creek

2. BPCW: Banping Creek

3. TCGW: Tucheng Groundwater

資料來源：行政院水利署，地理資訊倉儲中心，<http://gic.wra.gov.tw/gic/HomePage/Index.aspx>。

圖 5.7 環境水樣採樣地點示意圖 (a) JFCW、(b) BPCW、
(c) TCGW

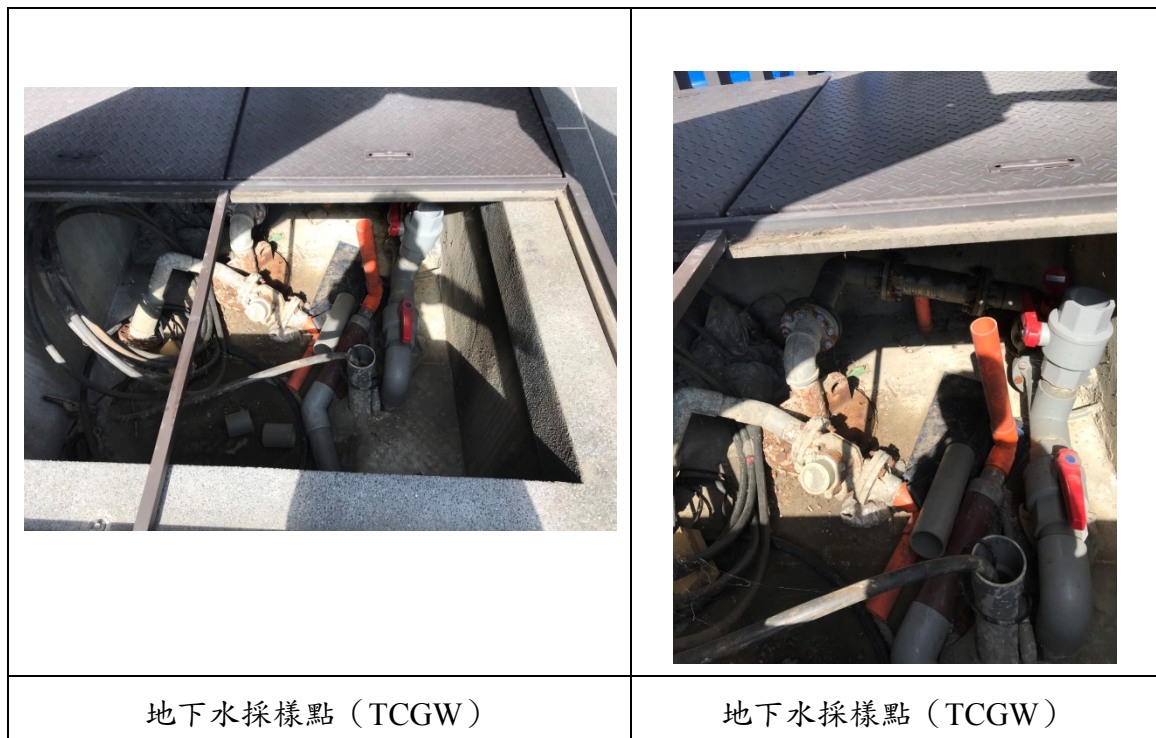


	
九份溪下游 (JFCW)	九份溪下游 (JFCW)
	
黃金瀑布 (酸性礦山排水)	黃金瀑布 (酸性礦山排水)
	
半屏溪下游 (BPCW)	半屏溪下游 (BPCW)

採樣日期：107 年 4 月 3 日。

註： JFCW: Jiufen Creek、BPCW: Banping Creek。

圖 5.8 環境水樣採樣照片 (JFCW、BPCW)



採樣日期：107 年 8 月 10 日。

註：TCGW: Tucheng Groundwater。

圖 5.9 環境水樣採樣照片 (TCGW)



註：WSPW: Waishuangsi Porewater。

資料來源：行政院水利署，地理資訊倉儲中心，<http://gic.wra.gov.tw/gic/HomePage/Index.aspx>。

圖 5.10 底泥採樣地點示意圖



	
淡水河支流-外雙溪 (WSPW)	淡水河支流-外雙溪 (WSPW)
	
淡水河支流-外雙溪 (WSPW)	

採樣日期：107 年 7 月 17 日。

圖 5.11 底泥採樣照片

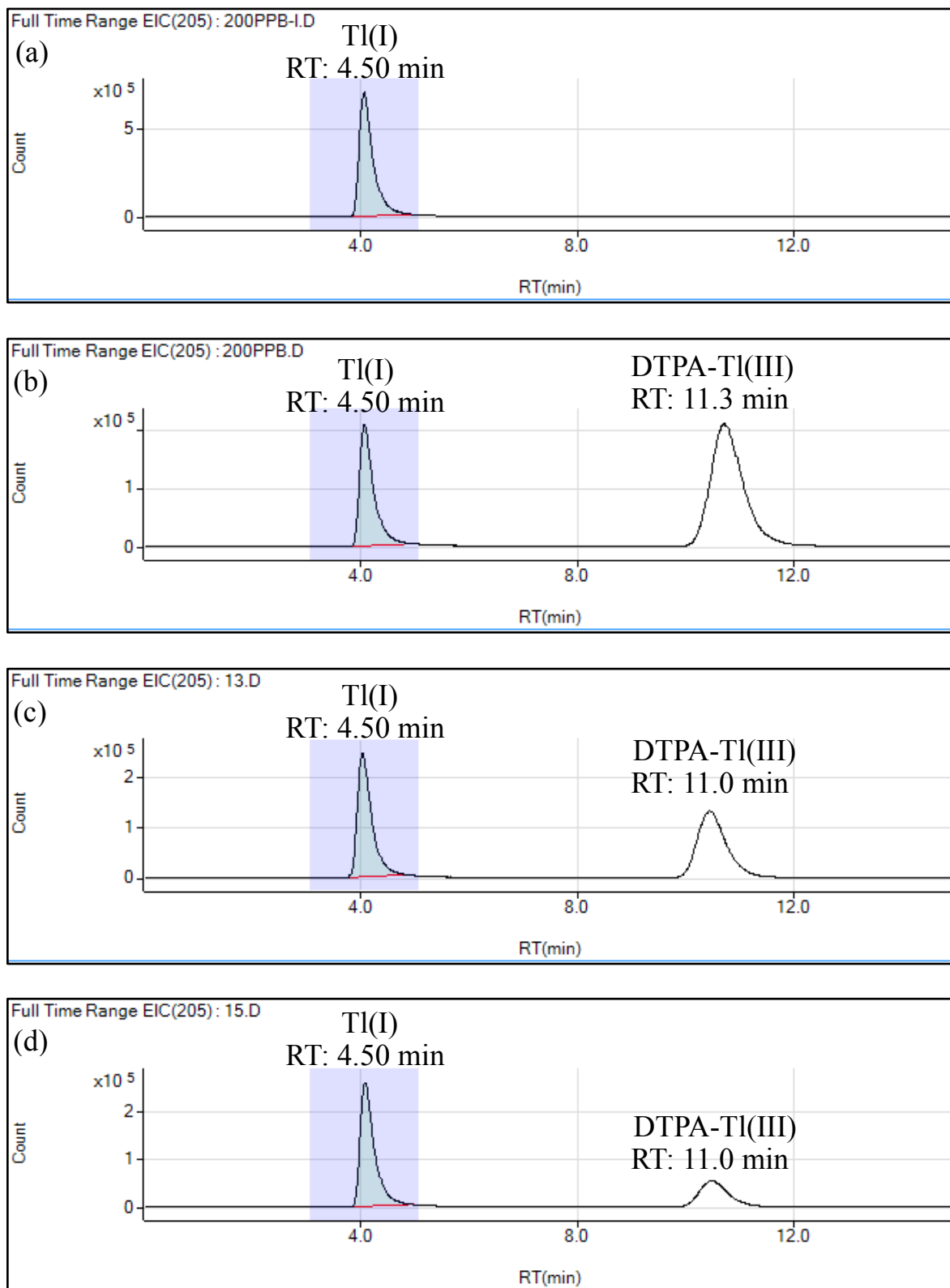


圖 5.12 HPLC-ICP-MS 檢測標準品及鉍添加於環境水樣之層析圖譜。(a) Tl(I)標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(b) Tl(III)標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(c) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)於 JFCW 中、(d) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)於 BPCW 中

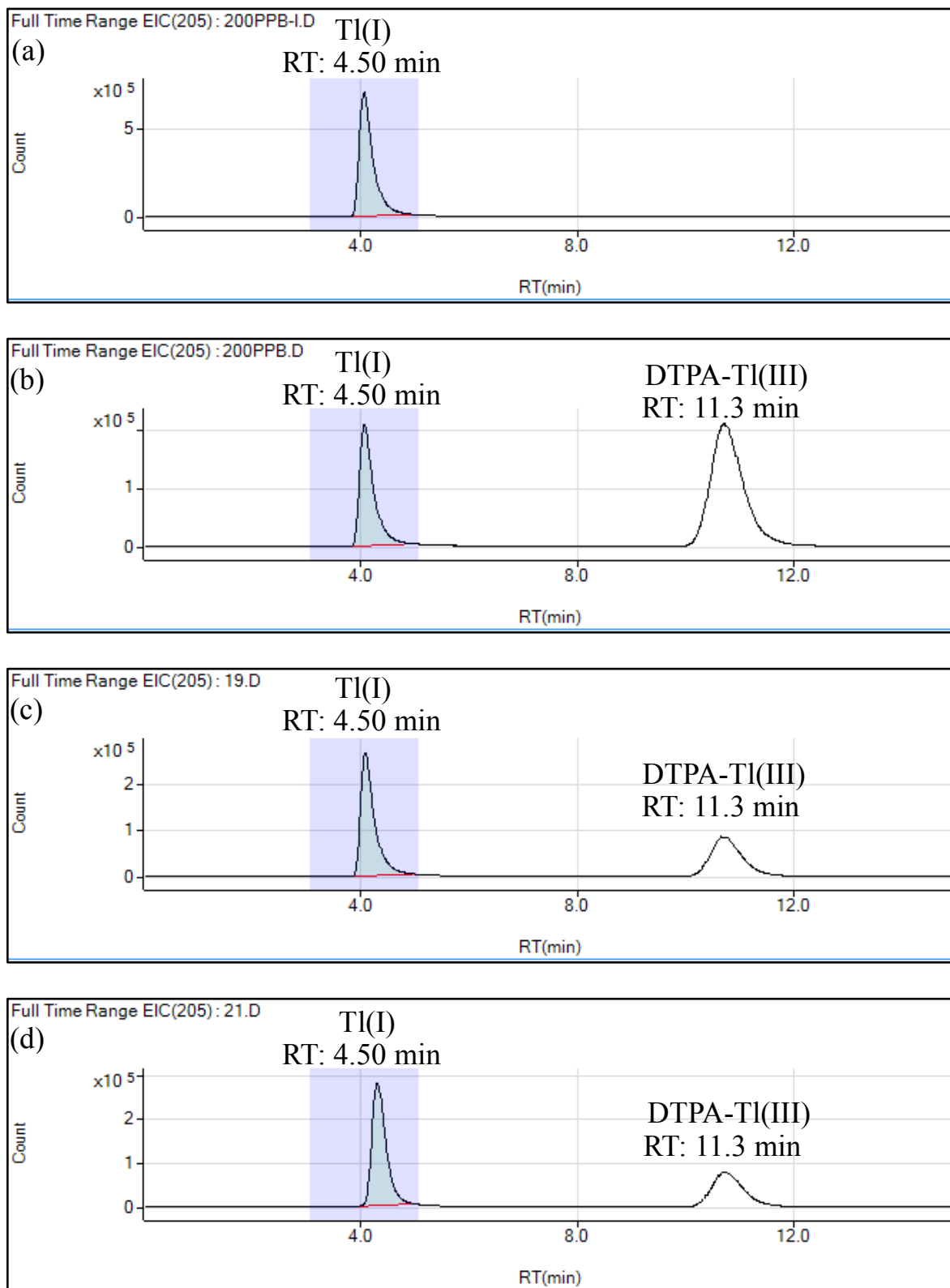


圖 5.13 HPLC-ICP-MS 檢測標準品及鉍添加於環境水樣之層析圖譜。(a) Tl(I)標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(b) Tl(III)標準品 (200 $\mu\text{g/L}$)、(c) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)於 TCGW 中、(d) 添加 200 $\mu\text{g/L}$ Tl(III)於 WSPW 中



表 5.1 以 ASV 法測得不同鉍物種濃度

Water sample	Total soluble Tl ^a	Tl(I) ^b	Tl(III) ^c
	μg/L		
DW-Tl(I)	182.6 ± 6.2	186.7 ± 4.6	ND
DW-Tl(III)	208.1 ± 4.9	170.5 ± 7.8	37.5 ± 10.7

Tl(I) and Tl(III) (200 μg/L) were spiked into EPA dilution water (DW).

Data was shown as mean ± SD (n = 3), ND: Not detectable.

^a. 6 g/L ascorbic acid was immediately added after sampling and measured by ASV.

^b. 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by ASV.

^c. Tl(III) = Total soluble Tl – Tl(I).

表 5.2 以 HPLC-ICP-MS 分析 EPA 稀釋水中不同鉍物種濃度

Sample type	Nominal concentrations ^a (μg/L)	Measured concentrations (μg/L)			
		Total Tl ^b	Total soluble Tl ^c	Tl(I) (%) ^d	Tl(III) (%) ^e
0 th hr					
(1) Tl(I)	30	34.2 ± 0.9	29.8 ± 1.2	29.8 ± 1.2 (100%)	ND (0%)
	200	227.0 ± 0.0	213.3 ± 3.9	213.3 ± 3.9 (100%)	ND (0%)
	400	435.0 ± 2.6	368.2 ± 7.1	368.2 ± 7.1 (100%)	ND (0%)
(2) Tl(III)	30	31.3 ± 1.4	25.9 ± 0.4	14.8 ± 0.1 (57%)	11.1 ± 0.5 (43%)
	200	210.0 ± 3.6	194.8 ± 5.2	87.4 ± 3.7 (45%)	107.4 ± 2.8 (55%)
	400	408.3 ± 0.6	401.7 ± 12.3	169.4 ± 2.1 (42%)	232.3 ± 13.8 (58%)
(3) DTPA-Tl(III)	30	35.5 ± 5.3	28.8 ± 0.1	2.20 ± 0.5 (7%)	26.7 ± 0.4 (93%)
	200	217.3 ± 4.2	202.0 ± 11.9	6.50 ± 1.4 (3%)	195.4 ± 10.6 (97%)
	400	434.0 ± 4.4	398.9 ± 12.4	53.0 ± 0.8 (13%)	345.9 ± 11.8 (87%)
24 th hr					
(1) Tl(I)	30	34.2 ± 0.9	31.5 ± 1.8	31.5 ± 1.8 (100%)	ND (0%)
	200	227.0 ± 0.0	213.0 ± 0.9	213.0 ± 0.9 (100%)	ND (0%)
	400	435.0 ± 2.6	407.8 ± 2.2	407.8 ± 2.2 (100%)	ND (0%)
(2) Tl(III)	30	31.3 ± 1.4	24.4 ± 1.0	24.4 ± 1.0 (100%)	ND (0%)
	200	210.0 ± 3.6	164.2 ± 2.3	150.3 ± 2.5 (92%)	13.9 ± 2.1 (8%)
	400	408.3 ± 0.6	322.0 ± 6.6	269.4 ± 4.4 (84%)	52.7 ± 2.4 (16%)
(3) DTPA-Tl(III)	30	35.5 ± 5.3	27.4 ± 2.1	11.6 ± 1.7 (42%)	15.8 ± 1.4 (58%)
	200	217.3 ± 4.2	200.3 ± 2.5	26.5 ± 3.9 (13%)	173.8 ± 4.5 (87%)
	400	434.0 ± 4.4	394.7 ± 3.1	103.2 ± 3.4 (26%)	291.5 ± 3.3 (74%)

Data was shown as mean $\pm$ SD (n = 3), ND: Not detectable, N/A: Not available.

^a. Nominal concentrations of 3 types of Tl-containing solutions (30, 200 and 400 $\mu\text{g/L}$), DTPA-Tl(III) contained 600 $\mu\text{g/L}$ DTPA.

^b. Samples were measured by ICP-OES (200, 400 $\mu\text{g/L}$) or ICP-MS (30 $\mu\text{g/L}$) after acid (65% HNO_3) digestion at 85°C.

^c. 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by HPLC-ICP-MS, Total soluble Tl = Tl(I) + Tl(III).

^d. $\text{Tl(I)\%} = [\text{Tl(I)} / \text{Total soluble Tl}] \times 100 \%$.

^e. $\text{Tl(III)\%} = [\text{Tl(III)} / \text{Total soluble Tl}] \times 100 \%$.

表 5.3 以 ASV 法分析 EPA 稀釋水中不同鉍物種濃度

Sample type	Nominal concentrations ^a (μg/L)	Measured concentrations (μg/L)			
		Total Tl ^b	Total soluble Tl ^c	Tl(I) (%) ^d	Tl(III) (%) ^e
0 th hr					
Tl(I)	30	34.2 ± 0.9	N/A	28.2 ± 1.4 (82%)	N/A
	200	227.0 ± 0.0	N/A	214.2 ± 13.1 (94%)	N/A
	400	435.0 ± 2.6	N/A	413.9 ± 20.0 (95%)	N/A
Tl(III)	30	31.3 ± 1.4	34.3 ± 3.0	15.1 ± 0.2 (45%)	19.0 ± 3.0 (55%)
	200	210.0 ± 3.6	211.7 ± 6.7	127.5 ± 9.1 (60%)	84.1 ± 6.8 (40%)
	400	408.3 ± 0.6	420.2 ± 14.8	241.5 ± 11.3 (58%)	178.7 ± 19.6 (42%)
DTPA-Tl(III)	30	35.5 ± 5.3	26.2 ± 1.3	9.10 ± 0.5 (35%)	17.2 ± 1.5 (65%)
	200	217.3 ± 4.2	207.6 ± 11.0	71.2 ± 1.5 (34%)	136.4 ± 12.5 (66%)
	400	434.0 ± 4.4	444.6 ± 14.2	180.6 ± 3.9 (41%)	264.1 ± 13.0 (59%)
24 th hr					
Tl(I)	30	34.2 ± 0.9	N/A	27.6 ± 3.3 (81%)	N/A
	200	227.0 ± 0.0	N/A	221.0 ± 7.1 (97%)	N/A
	400	435.0 ± 2.6	N/A	423.2 ± 15.9 (97%)	N/A
Tl(III)	30	31.3 ± 1.4	31.1 ± 4.5	21.6 ± 2.2 (71%)	9.6 ± 5.6 (29%)
	200	210.0 ± 3.6	208.1 ± 4.9	170.5 ± 7.8 (82%)	37.5 ± 10.7 (18%)
	400	408.3 ± 0.6	410.6 ± 20.5	321.8 ± 7.7 (79%)	88.8 ± 25.9 (21%)
DTPA-Tl(III)	30	35.5 ± 5.3	27.5 ± 0.6	14.4 ± 1.4 (52%)	13.1 ± 1.9 (48%)
	200	217.3 ± 4.2	212.3 ± 2.2	81.0 ± 3.6 (38%)	131.4 ± 0.9 (62%)
	400	434.0 ± 4.4	428.8 ± 9.4	204.0 ± 6.2 (48%)	224.8 ± 14.5 (52%)

Data was shown as mean $\pm$ SD (n = 3), N/A: Not available.

^a. Nominal concentrations of 3 types of Tl-containing solutions (30, 200 and 400 $\mu\text{g/L}$), DTPA-Tl(III) contained 600 $\mu\text{g/L}$ DTPA.

^b. Sample were measured by ICP-OES (200, 400 $\mu\text{g/L}$) or ICP-MS (30 $\mu\text{g/L}$) after acid (65% HNO_3) digestion at 85°C.

^c. 6 g/L ascorbic acid was immediately added after sampling and measured by ASV for total soluble concentration.

^d. 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by ASV for Tl(I) concentration, $\text{Tl(I)\%} = [\text{Tl(I)} / (\text{Total soluble Tl or total Tl})] \times 100 \%$.

^e. $\text{Tl(III)} = \text{Total soluble Tl} - \text{Tl(I)}$, $\text{Tl(III)\%} = [\text{Tl(III)} / \text{Total soluble Tl}] \times 100 \%$.

**表 5.4 本計畫採集環境水樣地點之基本資訊**

採樣點	縣市別	採樣點描述	座標 (TWD97, m)	
			X	Y
JFCW	新北市	九份溪出海口	337085	2779591
BPCW	新北市	半屏溪出海口	338673	2779619
TCGW	新北市	碳酸氫鈉泉	291650	2761258
WXPW	臺北市	淡水河支流-外雙溪	305267	2776381

**表 5.5 地下水採樣點周遭地下水監測井之水質監測資訊**

水質 測站	總硬度	總溶解固體物	氯鹽	氨氮	硝酸鹽氮	硫酸鹽	總有機碳
	mg/L						
頂埔 國小	155	230	14.0	0.04	3.46	45.9	0.71

註：採樣日期為 2017 年 11 月 15 日。

資料來源：行政院環保署，全國環境水質監測資訊網，<https://wq.epa.gov.tw/Code/?Languages=tw>。



表 5.6 環境水樣水質基本特性

採樣點	pH	DO	ORP	EC
		mg/L	mV	$\mu\text{S/cm}$
JFCW	2.50 ± 0.03	7.97 ± 0.12	488 ± 14.2	$1,201 \pm 39.7$
BPCW	6.59 ± 0.08	8.09 ± 0.23	204 ± 4.58	214.8 ± 9.04
TCGW	9.10 ± 0.02	7.20 ± 0.09	170 ± 4.51	$2,443 \pm 11.5$

註：Data was shown as mean $\pm$ SD (n = 3).

表 5.7 環境水樣背景重金屬濃度

採樣點	Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	mg/L											
JFCW	0.010	±0.000	0.031	±0.000	8.856	±0.177	0.159	±0.005	0.031	±0.000	0.890	±0.014
BPCW	ND		ND		ND		ND		ND		0.103	±0.001
TCGW	ND		ND		0.050	±0.000	0.018	±0.001	0.031	±0.002	0.028	±0.000
採樣點	Fe		Al		Mn		Ga		In		Tl	
	mg/L											
JFCW	73.91	±1.234	35.47	±0.708	1.857	±0.035	0.032	±0.002	0.114	±0.005	0.069	±0.008
BPCW	1.191	±0.010	1.000	±0.008	0.336	±0.002	ND		ND		0.077	±0.011
TCGW	0.076	±0.006	0.023	±0.010	ND		ND		ND		ND	
採樣點	Na		K		Ca							
	mg/L											
JFCW	10.25	±0.177	1.353	±0.025	33.29	±0.343						
BPCW	9.462	±0.068	1.449	±0.021	8.711	±0.123						
TCGW	155.3	±0.323	7.040	±0.042	2.479	±0.029						

註：1. Data was shown as mean ± SD (n = 3).

2. ND: Not detectable.

**表 5.8 底泥基本性質分析**

Analysis item Unit	WS
Texture (sand / silt / clay)	98 / 2 / 0 (sand)
pH value	7.1 $\pm$ 0.0
Eh (mV)	178 $\pm$ 10.1
EC (cmole/kg)	0.3 $\pm$ 0.0
OC (%)	0.4 $\pm$ 0.0
CEC (cmolc/kg-sed.)	4.4 $\pm$ 0.3
Water content (mL/100g-sed.)	36

註：Data was shown as mean $\pm$ SD (n = 3)。

表 5.9 底泥及孔隙水背景重金屬濃度

採樣點	Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	mg/L (mg/kg)											
WS	1.51	± 0.03	11.46	± 1.54	26.90	± 0.80	11.03	± 0.30	9.57	± 0.81	76.69	± 7.66
WSPW	ND		ND		ND		ND		ND		0.067 ± 0.001	
底泥品質指標 下限值	0.65		76.2		50.0		24.0		48.0		140	
底泥品質指標 上限值	2.49		233		157		80.0		161		384	
採樣點	Fe		Al		Mn		Ga		In		Tl	
	mg/L (mg/kg)											
WS	N/A		N/A		N/A		N/A		N/A		N/A	
WSPW	0.051	± 0.002	0.045	± 0.003	0.013	± 0.000	ND		ND		ND	
採樣點	Na		K		Ca							
	mg/L											
WS	N/A		N/A		N/A							
WSPW	12.82	± 0.004	2.912	± 0.081	14.13	± 0.002						

註：1. Data was shown as mean ± SD (n = 3).

2. ND: Not detectable.

3. N/A: Not available.

表 5.10 利用 ASV 法及 HPLC-ICP-MS 分析酸性礦山排水及河川溪流水中鉍物種

Water sample	Measured by ASV ($\mu\text{g/L}$)				Measured by HPLC-ICP-MS ($\mu\text{g/L}$)			
	Total Tl ^a	Total soluble Tl ^b	Tl(I) (%) ^c	Tl(III) (%) ^d	Total Tl ^a	Total soluble Tl ^e	Tl(I) (%) ^f	Tl(III) (%) ^g
JFCW	201 $\pm$ 14.9	215 $\pm$ 9.3	86.2 $\pm$ 2.3 (40.1%)	129 $\pm$ 7.1 (59.9%)	217 $\pm$ 3.78	224.2 $\pm$ 7.3	106 $\pm$ 1.4 (47.1%)	118 $\pm$ 3.8 (52.9%)
BPCW	198 $\pm$ 15.6	214 $\pm$ 15.5	118 $\pm$ 4.5 (55.4%)	95.3 $\pm$ 11 (44.6%)	215 $\pm$ 5.46	208.0 $\pm$ 2.5	143 $\pm$ 0.7 (69.1%)	65.0 $\pm$ 1.0 (30.9%)

Two natural water samples collected from JFCW (Jiufen Creek) and BPCW (Banping Creek).

Tl(III) (200 $\mu\text{g/L}$) was spiked into JFCW and BPCW. Data was shown as mean $\pm$ SD ($n = 3$).

^a. Samples were measured by ICP-OES after acid (65% HNO_3) digestion at 85°C.

^b. 6 g/L ascorbic acid was immediately added after sampling and measured by ASV for total soluble concentration.

^c. 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by ASV for Tl(I) concentration, $\text{Tl(I)\%} = [\text{Tl(I)} / \text{Total soluble Tl}] \times 100 \%$.

^d. $\text{Tl(III)} = \text{Total soluble Tl} - \text{Tl(I)}$, $\text{Tl(III)\%} = [\text{Tl(III)} / \text{Total soluble Tl}] \times 100 \%$.

^e. 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by HPLC-ICP-MS, $\text{Total soluble Tl} = \text{Tl(I)} + \text{Tl(III)}$.

^f. $\text{Tl(I)\%} = [\text{Tl(I)} / \text{Total soluble Tl}] \times 100 \%$.

^g. $\text{Tl(III)\%} = [\text{Tl(III)} / \text{Total soluble Tl}] \times 100 \%$



表 5.11 利用 ASV 法分析底泥孔隙水及地下水中鉍物種

Water sample	Total Tl ^a	Total soluble Tl ^b	Tl(I) (%) ^c	Tl(III) (%) ^d
DW	N/A	183 ± 6.2	187 ± 4.6 (100%)	ND
WSPW	218 ± 0.3	196 ± 2.1	198 ± 0.4 (100%)	ND (0.00%)
TCGW	214 ± 0.1	196 ± 4.0	204 ± 3.6 (100%)	ND (0.00%)

Two natural water samples collected from WSPW (Waishuangsi Pore-water) and TCGW (Tucheng Groundwater).

Tl(I) (200 µg/L) was spiked into WSPW and TCGW. Data was shown as mean ± SD (n = 3).

N/A: Not available, ND: Not detectable.

^a. µg/L, Samples were measured by ICP-OES after acid (65% HNO₃) digestion at 85°C.

^b. µg/L, 6 g/L Ascorbic acid was immediately added after sampling and measured by ASV for total soluble concentration.

^c. µg/L, 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by ASV for Tl(I) concentration, Tl(I)% = [Tl(I) / Total soluble Tl] x 100 %.

^d. µg/L, Tl(III) = Total soluble Tl – Tl(I), Tl(III)% = [Tl(III) / Total soluble Tl] x 100 %.

**表 5.12 利用 HPLC-ICP-MS 分析底泥孔隙水及地下水中鉍物種**

Water sample	Total Tl ^a	Total soluble Tl ^b	Tl(I) (%) ^c	Tl(III) (%) ^d
DW	210± 3.6	194.8± 5.2	87.4± 3.7 (44.9%)	107.4± 2.8 (55.1%)
WSPW	219 ± 2.5	196 ± 2.1	114 ± 0.5 (58.2%)	81.8 ± 3.8 (41.8%)
TCGW	220 ± 10	195 ± 3.4	117 ± 1.2 (59.8%)	78.5 ± 1.0 (40.2%)

Two natural water samples collected from WSPW (Waishuangsi Pore-water) and TCGW (Tucheng Groundwater).

Tl(III) (200 µg/L) was spiked into WSPW and TCGW. Data was shown as mean ± SD (n = 3).

^a. µg/L, Samples were measured by ICP-OES after acid (65% HNO₃) digestion at 85°C.

^b µg/L, 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by HPLC-ICP-MS, Total soluble Tl = Tl(I) + Tl(III).

^c µg/L, Tl(I)% = [Tl(I) / Total soluble Tl] x 100 %.

^d. µg/L, Tl(III)% = [Tl(III) / Total soluble Tl] x 100 %

表 5.13 Tl(III)於不同 pH 之 EPA 稀釋水中各種鉍物種濃度變化

Nominal pH	Initial pH	Final pH	Total Tl ^a	Total soluble Tl ^b	Tl(I) (%) ^c	Tl(III) (%) ^d
pH4	3.64 ± 0.01	3.62 ± 0.02	208.0 ± 2.6	180.4 ± 2.0	128.5± 4.2 (71%)	51.8± 5.6 (29%)
pH5	4.92 ± 0.01	4.94 ± 0.03	206.7 ± 5.0	197.8 ± 1.6	147.2± 4.9 (74%)	50.5± 6.1 (26%)
pH6	5.92 ± 0.03	6.61 ± 0.08	198.7 ± 2.3	183.9 ± 2.7	162.7± 3.0 (88%)	21.2± 1.6 (12%)
pH7	6.79 ± 0.05	7.29 ± 0.06	192.0 ± 2.5	197.3 ± 2.5	179.0 ± 2.6 (91%)	18.3 ± 4.3 (9%)
pH8	7.75 ± 0.10	8.04 ± 0.04	205.0 ± 6.2	198.8 ± 1.6	169.8± 2.9 (85%)	29.0 ± 4.4 (15%)

Tl(III) (200 µg/L) was spiked into EPA diluted water at different pH value. Data was shown as mean ± SD (n = 3).

^a. µg/L, Samples were measured by ICP-OES after acid (65% HNO₃) digestion at 85°C.

^b. µg/L, 6 g/L ascorbic acid was immediately added after sampling and measured by ASV for total soluble concentration.

^c. µg/L, 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by ASV for Tl(I) concentration, Tl(I)% = [Tl(I) / Total soluble Tl] x 100 %.

^d. µg/L, Tl(III) = Total soluble Tl – Tl(I), Tl(III)% = [Tl(III) / Total soluble Tl] x 100 %.

表 5.14 不同配位基及有機質對 Tl(III)於 EPA 稀釋水中各種鉍物種濃度變化之影響

Treatment		Total Tl ^a	Total soluble Tl ^b	Tl(I)(%) ^c	Tl(III)(%) ^d
Substrate	Concentration (mg/L)				
Dilution water (DW)	-	197.3± 4.1	176.5± 1.3	156.9± 1.4 (89%)	19.7± 2.6 (11%)
DW + Cl ⁻	+10	187.7± 2.4	*191.7± 2.4	175.2± 2.5 (91%)	16.5 ± 3.6 (9%)
	+20	191.7± 3.5	*194.2± 3.2	173.5± 1.6 (89%)	20.6± 3.9 (11%)
	+20	194.3± 0.9	*185.0± 2.4	162.3± 1.1 (88%)	22.7± 3.4 (12%)
DW + Acetate	+40	205.3± 2.6	*204.2± 1.9	181.7± 0.7 (89%)	22.5± 2.1 (11%)
	-34	*211.0± 9.0	*191.0± 4.5	167.5± 2.5 (88%)	23.5± 3.0 (12%)
DW + CO ₃ ²⁻	-68	188.3± 2.0	*186.0± 1.6	159.4± 1.0 (86%)	26.6± 0.6 (14%)
	+1	194± 5.1	192.2± 8.3	161.3± 9.7 (84%)	30.9± 1.6 (16%)
DW + Citrate	+2	205.7± 3.2	*186.1± 3.8	168.4± 8.1 (91%)	17.7± 11.7 (9%)
	+1	191± 2.1	165.2± 8.0	157.5± 6.2 (95%)	7.70 ± 3.8 (5%)
DW + Humic acid (HA)	+2	188.3± 3.8	184.2± 1.8	159.5± 2.6 (87%)	24.7± 3.5 (13%)
	+1	*181.3± 2.7	*203.6± 2.4	81.3± 1.3 (40%)*	122.3± 1.7 (60%)*
DW + DTPA	+2	195.7± 4.3	*220.2± 2.9	91.1± 1.6 (41%)*	129.2± 4.4 (59%)*

Tl(III) (200 µg/L) was spiked into EPA diluted water with different substrates. Data was shown as mean ± SD (n = 3).

“*” indicates significant difference from control at p < 0.05, ANOVA followed by LSD test.

^a. µg/L, Samples were measured by ICP-OES after acid (65% HNO₃) digestion at 85°C.

^b. µg/L, 6 g/L ascorbic acid was immediately added after sampling and measured by ASV for total soluble concentration.

^c. µg/L, 5 mM DTPA was immediately added after sampling and measured by ASV for Tl(I) concentration, Tl(I)% = [Tl(I) / Total soluble Tl] x 100 %.

^d. µg/L, Tl(III) = Total soluble Tl – Tl(I), Tl(III)% = [Tl(III) / Total soluble Tl] x 100 %.



表 5.15 不同配位基及有機質與 Tl(III)形成錯合物之穩定度

Ligands	Log K	References
Chloride	17.0	(Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)
Carbonate	15.8	(Nriagu, 1998)
Acetate	15.4	(Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)
Citrate	12.0	(Nriagu, 1998)
DTPA	46	(Krasnodebska-Ostrega et al., 2011)

表 5.16 本計畫水樣檢測分析品保/品管數據

分析方法	分析元素	重複分析相對標準偏差 (%)	查核標準品分析回收率 (%)	方法偵測極限 (µg/L)	檢量線 R ²
ASV	Tl(I)	3.2	N/A	N/A	N/A
	Total soluble Tl	2.7	N/A	N/A	N/A
HPLC-ICP-MS	Tl(I)	5.0	96.6	0.3	0.9998
	Tl(III)	4.4	97.8	0.3	0.9999
ICP-OES	Tl	9.1	107	0.1	0.9999
	Cd	1.1	108	0.5	0.9998
	Cr	1.2	104	2.0	0.9999
	Cu	1.7	112	0.9	0.9997
	Ni	4.2	108	3.0	0.9999
	Pb	11.5	112	10	0.9998
	Zn	3.8	107	0.6	0.9998
	Ga	16.1	112	10	0.9998
	In	14.5	109	20	0.9999
	Fe	10.6	109	0.7	0.9998
	Al	12.2	119	2.0	0.9997
	Mn	0.9	107	0.2	0.9999
	Na	3.7	114	3.0	0.9994
	K	3.1	108	20	0.9990
	Ca	0.8	113	0.1	0.9974

註：N/A: Not available.



陸、參考文獻

- Biadun E, Sadowska M, Ospina-Alvarez N, Krasnodebska-Ostrega B. Direct speciation analysis of thallium based on solid phase extraction and specific retention of a Tl(III) complex on alumina coated with sodium dodecyl sulfate. *Mikrochim Acta* 2016; 183: 177-183.
- Boughriet A, Proix N, Billon G, Recourt P, Ouddane B. Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deule-canal sediments (Northern France): Concentration levels and chemical fractionation. *Water Air and Soil Pollution* 2007; 180: 83-95.
- Brockhaus A, Dolgner R, Ewers U, Kramer U, Soddemann H, Wiegand H. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of a cement plant emitting thallium containing dust. *Int Arch Occup Environ Health* 1981; 48: 375-89.
- Campanella B, Casiot C, Onor M, Perotti M, Petrini R, Bramanti E. Thallium release from acid mine drainages: Speciation in river and tap water from Valdicastello mining district (northwest Tuscany). *Talanta* 2017; 171: 255-261.
- Casiot C, Egal M, Bruneel O, Verma N, Parmentier M, Elbaz-Poulichet F. Predominance of aqueous Tl(I) species in the river system downstream from the abandoned Carnoules mine (Southern France). *Environ Sci Technol* 2011; 45: 2056-64.
- CCME. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: thallium, Winnipeg, 1999.
- CCME. Summary of existing Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, 2003.
- Cheam V. Thallium contamination of water in Canada. *Water Quality Research Journal of Canada* 2001; 36: 851-878.
- Chu YL, Wang RY, Jiang SJ. Speciation Analysis of Thallium by Reversed-phase Liquid Chromatography - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society* 2012; 59: 219-225.
- Cobelo-Garcia A, Filella M, Croot P, Frazzoli C, Du Laing G, Ospina-Alvarez N, et al. COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)--from environmental processes to human health threats. *Environ Sci Pollut Res Int* 2015; 22: 15188-94.
- Cruz-Hernández Y, Ruiz-García M, Villalobos M, Romero FM, Meza-Figueroa D, Garrido F, et al. Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities: Identification of a water-soluble Tl(I) fraction. *Environmental Pollution* 2018; 237: 154-165.
- Dadfarnia S, Assadollahi T, Shabani AMH. Speciation and determination of thallium by on-line microcolumn separation/preconcentration by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using immobilized oxine as sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 148: 446-452.
- Dmowski K, Rossa M, Kowalska J, Krasnodebska-Ostrega B. Thallium in spawn, juveniles, and adult common toads (*Bufo bufo*) living in the vicinity of a zinc-mining complex, Poland. *Environmental Monitoring and Assessment* 2015; 187.
- DTSC C. Waste Extraction Test (WET) Procedures, Sacramento, 2005.
- Feichtner JD, Roland GW. Optical Properties of a New Nonlinear Optical Material: Ti_3AsSe_3 . *Appl Opt* 1972; 11: 993-8.
- Gomez-Gonzalez MA, Garcia-Guinea J, Laborda F, Garrido F. Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討
(Spain). *Sci Total Environ* 2015; 536: 268-78.

陸、參考文獻

Gratz NG. A critical review of currently used single-dose rodenticides. *Bull World Health Organ* 1973; 48: 469-77.

Hassler CS, Chafin RD, Klinger MB, Twiss MR. Application of the biotic ligand model to explain potassium interaction with thallium uptake and toxicity to plankton. *Environ Toxicol Chem* 2007; 26: 1139-45.

He Y, Men B, Yang X, Wang D. Bioturbation/bioirrigation effect on thallium released from reservoir sediment by different organism types. *Sci Total Environ* 2015; 532: 617-624.

Huang X, Li N, Wu Q, Long J, Luo D, Zhang P, et al. Risk assessment and vertical distribution of thallium in paddy soils and uptake in rice plants irrigated with acid mine drainage. *Environ Sci Pollut Res Int* 2016; 23: 24912-24921.

Johnsen S, Liu ZF, Peters JA, Song JH, Peter SC, Malliakas CD, et al. Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe₂ for Radiation Detectors. *Chemistry of Materials* 2011; 23: 3120-3128.

Kang DHP, Chen MJ, Ogunseitan OA. Potential Environmental and Human Health Impacts of Rechargeable Lithium Batteries in Electronic Waste. *Environmental Science & Technology* 2013; 47: 5495-5503.

Karlsson U, Duker A, Karlsson S. Separation and quantification of Tl(I) and Tl(III) in fresh water samples. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2006a; 41: 1155-67.

Karlsson U, Karlsson S, Duker A. The effect of light and iron(II)/iron(III) on the distribution of Tl(I)/Tl(III) in fresh water systems. *Journal of Environmental Monitoring* 2006b; 8: 634-640.

Krasnodebska-Ostrega B, Paldyna J, Wawrzynska M, Stryjewska E. Indirect Anodic Stripping Voltammetric Determination of Tl(I) and Tl(III) in the Baltic Seawater Samples Enriched in Thallium Species. *Electroanalysis* 2011; 23: 605-610.

Krasnodebska-Ostrega B, Sadowska M, Piotrowska K, Wojda M. Thallium (III) determination in the Baltic seawater samples by ICP MS after preconcentration on SGX C18 modified with DDTC. *Talanta* 2013; 112: 73-9.

Lan CH, Lin TS. Acute toxicity of trivalent thallium compounds to *Daphnia magna*. *Ecotoxicol Environ Saf* 2005; 61: 432-5.

Lapointe D, Gentes S, Ponton DE, Hare L, Couture P. Influence of prey type on nickel and thallium assimilation, subcellular distribution and effects in juvenile fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Environ Sci Technol* 2009; 43: 8665-70.

LeBlanc GA, Dean JW. Antimony and thallium toxicity to embryos and larvae of fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Bull Environ Contam Toxicol* 1984; 32: 565-9.

Lee JH, Kim DJ, Ahn BK. Distributions and concentrations of thallium in Korean soils determined by single and sequential extraction procedures. *Bull Environ Contam Toxicol* 2015; 94: 756-63.

Li DX, Gao ZM, Zhu YX, Yu YM, Wang H. Photochemical reaction of Tl in aqueous solution and its environmental significance. *Geochemical Journal* 2005; 39: 113-119.

Lin TS, Meier P, Nriagu J. Acute toxicity of thallium to *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia*. *Bull Environ Contam Toxicol* 2005; 75: 350-5.

Lin TS, Nriagu J. Revised hydrolysis constants for thallium(I) and thallium(III) and the



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

陸、參考文獻

- environmental implications. *J Air Waste Manag Assoc* 1998; 48: 151-6.
- Lin TS, Nriagu J, Wang XQ. Thallium concentration in lake trout from Lake Michigan. *Bull Environ Contam Toxicol* 2001; 67: 921-5.
- Lin TS, Nriagu JO. Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin. *Analytica Chimica Acta* 1999a; 395: 301-307.
- Lin TS, Nriagu JO. Thallium speciation in the Great Lakes. *Environmental Science & Technology* 1999b; 33: 3394-3397.
- Lis J, Pasieczna A, Karbowska B, Zembruski W, Lukaszewski Z. Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environ Sci Technol* 2003; 37: 4569-72.
- Liu J, Wang J, Chen Y, Shen CC, Jiang X, Xie X, et al. Thallium dispersal and contamination in surface sediments from South China and its source identification. *Environ Pollut* 2016a; 213: 878-87.
- Liu J, Wang J, Chen Y, Xie X, Qi J, Lippold H, et al. Thallium transformation and partitioning during Pb-Zn smelting and environmental implications. *Environ Pollut* 2016b; 212: 77-89.
- Lopez-Anton MA, Spears DA, Diaz-Somoano M, Diaz L, Martinez-Tarazona MR. Enrichment of thallium in fly ashes in a Spanish circulating fluidized-bed combustion plant. *Fuel* 2015; 146: 51-55.
- Malik GP, Malik U. A Study of the Thallium- and Bismuth-based High-temperature Superconductors in the Framework of the Generalized BCS Equations. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2011; 24: 255-260.
- Meeravali NN, Jiang SJ. Ultra-trace speciation analysis of thallium in environmental water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after a novel sequential mixed-micelle cloud point extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008; 23: 555-560.
- Mochizuki M, Mori M, Akinaga M, Yugami K, Oya C, Hondo R, et al. Thallium contamination in wild ducks in Japan. *Journal of Wildlife Diseases* 2005; 41: 664-668.
- Nolan A, Schaumlöffel D, Lombi E, Ouerdane L, Lobinski R, McLaughlin M. Determination of Tl(I) and Tl(III) by IC-ICP-MS and application to Tl speciation analysis in the Tl hyperaccumulator plant *Iberis intermedia*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2004; 19: 757-761.
- Nriagu JO. Thallium in the environment. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Owens A, Bavdaz M, Lisjutin I, Peacock A, Sipila H, Zatoloka S. On the development of compound semiconductor thallium bromide detectors for astrophysics. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 2001; 458: 413-417.
- Pavoni E, Petranich E, Adami G, Baracchini E, Crosera M, Emili A, et al. Bioaccumulation of thallium and other trace metals in *Biscutella laevigata* nearby a decommissioned zinc-lead mine (Northeastern Italian Alps). *J Environ Manage* 2017; 186: 214-224.
- Peacock CL, Moon EM. Oxidative scavenging of thallium by birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2012; 84: 297-313.
- Peter AL, Viraraghavan T. Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environ Int* 2005; 31: 493-501.



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

陸、參考文獻

- Petrini R, Cidu R, Slejko FF. Thallium Contamination in the Raibl Mine Site Stream Drainage System (Eastern Alps, Italy). *Mine Water and the Environment* 2016; 35: 55-63.
- Pickard J, Yang R, Duncan B, McDevitt CA, Eickhoff C. Acute and sublethal toxicity of thallium to aquatic organisms. *Bull Environ Contam Toxicol* 2001; 66: 94-101.
- Pinnow DA, Gentile AL, Standlee AG, Timper AJ, Hobrock LM. Polycrystalline Fiber Optical-Waveguides for Infrared Transmission. *Applied Physics Letters* 1978; 33: 28-29.
- Queirolo F, Stegen S, Contreras-Ortega C, Ostapczuk P, Queirolo A, Paredes B. Thallium Levels and Bioaccumulation in Environmental Samples of Northern Chile: Human Health Risks. *Journal of the Chilean Chemical Society* 2009; 54: 464-469.
- Ralph L, Twiss MR. Comparative toxicity of thallium(I), thallium(III), and cadmium(II) to the unicellular alga *Chlorella* isolated from Lake Erie. *Bull Environ Contam Toxicol* 2002; 68: 261-8.
- Rickwood CJ, King M, Huntsman-Mapila P. Assessing the fate and toxicity of Thallium I and Thallium III to three aquatic organisms. *Ecotoxicol Environ Saf* 2015.
- Rodriguez-Mercado JJ, Altamirano-Lozano MA. Genetic toxicology of thallium: a review. *Drug Chem Toxicol* 2013; 36: 369-83.
- Rosengrant L, Craig RM. Final Best Demonstrated Available Technology (BDAT) Background Document for P and U Thallium Wastes, Washinton, DC, 1990.
- Schedlbauer OF, Heumann KG. Development of an isotope dilution mass spectrometric method for dimethylthallium speciation and first evidence of its existence in the ocean. *Analytical Chemistry* 1999; 71: 5459-5464.
- Schedlbauer OF, Heumann KG. Biomethylation of thallium by bacteria and first determination of biogenic dimethylthallium in the ocean. *Applied Organometallic Chemistry* 2000; 14: 330-340.
- Tatsi K, Turner A. Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK). *Sci Total Environ* 2014; 473-474: 139-46.
- Tatsi K, Turner A, Handy RD, Shaw BJ. The acute toxicity of thallium to freshwater organisms: Implications for risk assessment. *Sci Total Environ* 2015; 536: 382-390.
- Turner A, Cabon A, Glegg GA, Fisher AS. Sediment-water interactions of thallium under simulated estuarine conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2010; 74: 6779-6787.
- Twining BS, Twiss MR, Fisher NS. Oxidation of thallium by freshwater plankton communities. *Environ Sci Technol* 2003; 37: 2720-6.
- USEPA. Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms, Washington, DC, 2002.
- USEPA. National primary drinking water regulations, Washinton, DC, 2003.
- USEPA. Toxicological review of thallium and compounds, Washinton, DC, 2009.
- USGS. Thallium statistics, in Kelly, T.D., and Matos, G.R., comps., Historical statistics for mineral and material commodities in the United States, 2015.
- Vandam RA, Barry MJ, Ahokas JT, Holdway DA. Toxicity of Dtpa to *Daphnia-Carinata* as Modified by Oxygen Stress and Food Limitation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1995; 31: 117-126.



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

陸、參考文獻

Wierzbička M, Pielichowska M, Abratowska A, Wilkomirski B, Wysocka I, Panufnik-Medrzycka D, et al. Thallium Hyperaccumulation in Polish Populations of *Biscutella Laevigata* (Brassicaceae). *Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica* 2016; 58: 7-19.

Wierzbička M, Szarek-Lukaszewska G, Grodzinska K. Highly toxic thallium in plants from the vicinity of Olkusz (Poland). *Ecotoxicol Environ Saf* 2004; 59: 84-8.

Wojtkowiak T, Karbowska B, Zembruski W, Siepak M, Lukaszewski Z. Miocene colored waters: A new significant source of thallium in the environment. *Journal of Geochemical Exploration* 2016; 161: 42-48.

Xiao T, Guha J, Boyle D, Liu CQ, Chen J. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China. *Sci Total Environ* 2004; 318: 223-44.

Xiao T, Yang F, Li S, Zheng B, Ning Z. Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective. *Sci Total Environ* 2012; 421-422: 51-8.

Xiao TF, Boyle D, Guha J, Rouleau A, Hong YT, Zheng BS. Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: southwest Guizhou Province, China. *Applied Geochemistry* 2003; 18: 675-691.

Xiao TF, Guha J, Liu CQ, Zheng BS, Wilson G, Ning ZP, et al. Potential health risk in areas of high natural concentrations of thallium and importance of urine screening. *Applied Geochemistry* 2007; 22: 919-929.

Zhou Y, MacKinnon R. Ion binding affinity in the cavity of the KcsA potassium channel. *Biochemistry* 2004; 43: 4978-82.

王若芸. 液相層析結合感應耦合電漿質譜儀於銻、鉍、砷與硒分析之應用. 國立中山大學, 高雄, 2006.

環檢所. 水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿質譜法, 桃園, 2009.



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

107 年專案成果績效自評表

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

107 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：107 年 10 月 29 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 調查 ☐ 整治 ☒ 其他（檢測方法開發及應用導向之環境化學研究）		
申請機構系所	國立臺灣大學農業化學系	計畫主持人	陳佩貞
專案名稱	不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。（**僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數**）

（一）學術面

項目			目標達成程度	申請 預估 數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文							
		(2)研討會論文	1		1		100%		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1		-	1	100%	Chemosphere	
		(2)研討會論文							
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告							
		(2)研究報告							
	4.專著 (本數)								
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會							
		(2)成果發表會							
		(3)論壇							
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術								
	(2)技術平台								
B 人才培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1		1		100%		
		(2)博士							
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊							
		(2)跨機構團隊							
		(3)形成研究中心							
		(4)形成實驗室							



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

107 年專案成果績效自評表

9.其他指標 (請自行命名)	申請相關延續 性計畫						
-------------------	---------------	--	--	--	--	--	--

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估 數	工作 進度 達成 數	期中 達成 數	期末 達成 數	結案 達成 率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額(仟元)						
	8.促成取得 業界科專	件數						
		業界投資金額(仟元)						



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

107 年專案成果績效自評表

項目 \ 目標達成程度		申請 預估 數	工作 進度 達成 數	期中 達成 數	期末 達成 數	結案 達成 率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

(三) 政策面

項目 \ 目標達成程度		申請 預估 數	工作 進度 達成 數	期中 達成 數	期末 達成 數	結案 達成 率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制 定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）



本計畫（及研究團隊）之希望能藉由開發不同價態鉍之化學檢測方法，以瞭解新興科技元素（TCEs）之環境宿命、毒性及生態安全性等知識。此方法的建立與成果可應用於現地水域之鉍污染現況調查、鉍在水體環境之宿命機制、以及其他 TCEs 化合物之污染監測與生態風險評估等議題，長期目標希望能協助臺灣水環境（包含底泥及地下水）之永續經營。具體執行成果包括：

1. 於環境生態衝擊、環境科學、環境化學及環境綠色整治技術等議題上，已產出 1 篇 SCI 國際期刊論文（Chemosphere），以及 1 篇國內研討會論文（環境分析化學研討會）。
2. 參與相關議題之大型國際或區域研討會（環境分析化學研討會）。
3. 提供政府相關部會關於 TCEs（針對鉍污染）於國內環境流布數據（初步資料）、毒理及生態衝擊之現況（初步資料），以及後續相關行政管制措施（如規範事業放流水及都市污水處理標準）之參考依據。
4. 提升學術界及政府單位對於環境中微量 TCEs 污染物研究能力（由其在環境化學及毒理領域），以及更多資源及人力投入相關研究計畫。
5. 本計畫希望將國內研究成果透過論文發表以將相關研究成果及應用推廣至其他國家。



寄件者: eesserver@eesmail.elsevier.com <eesserver@eesmail.elsevier.com> 代表
Chemosphere <eesserver@eesmail.elsevier.com>
寄件日期: 2018年12月18日 上午 10:29
收件者: 陳佩貞
主旨: Thank you for your submission to Chemosphere

*** Automated email sent by the system ***

Dear Professor Chen,

Thank you for sending your manuscript Direct and Indirect Analytical Approaches for Assessing Transformation of Monovalent and Trivalent Thallium in Environmental Water Matrices for consideration to Chemosphere. Please accept this message as confirmation of your submission.

When should I expect to receive the Editor's decision?

We publicly share the average editorial times for Chemosphere to give you an indication of when you can expect to receive the Editor's decision. These can viewed here: http://journalinsights.elsevier.com/journals/0045-6535/review_speed

What happens next?

Here are the steps that you can expect as your manuscript progresses through the editorial process in the Elsevier Editorial System (EES).

1. First, your manuscript will be assigned to an Editor and you will be sent a unique reference number that you can use to track it throughout the process. During this stage, the status in EES will be "With Editor".
2. If your manuscript matches the scope and satisfies the criteria of Chemosphere, the Editor will identify and contact reviewers who are acknowledged experts in the field. Since peer-review is a voluntary service, it can take some time but please be assured that the Editor will regularly remind reviewers if they do not reply in a timely manner. During this stage, the status will



reviewers if they do not reply in a timely manner. During this stage, the status will appear as "Under Review".

Once the Editor has received the minimum number of expert reviews, the status will change to "Required Reviews Complete".

3. It is also possible that the Editor may decide that your manuscript does not meet the journal criteria or scope and that it should not be considered further. In this case, the Editor will immediately notify you that the manuscript has been rejected and may recommend a more suitable journal.

For a more detailed description of the editorial process, please see Paper Lifecycle from Submission to Publication:
http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/160/p/8045/

How can I track the progress of my submission?
You can track the status of your submission at any time at
<http://ees.elsevier.com/CHEM>

Once there, simply:

1. Enter your username: Your username is: chenpj@ntu.edu.tw

If you need to retrieve password details, please go to:
http://ees.elsevier.com//CHEM/automail_query.asp

2. Click on [Author Login]. This will take you to the Author Main Menu
3. Click on [Submissions Being Processed]

Many thanks again for your interest in Chemosphere.

Kind regards,

Jacob de Boer
Shane Snyder
Co-Editors in Chief

If you require further assistance, you are welcome to contact our Researcher Support team 24/7 by live chat and email or 24/5 by phone:
<http://support.elsevier.com>



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

審查意見回覆對照表

☒修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☐ 整治 ☒ 其他	主持人：陳佩貞 NO：10	
計畫名稱	不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 建議對土壤及地下水後續之適用性及重要性需有相關試驗設計。 2. 貴儀及人事費用偏高宜調降。		謝謝委員的意見。 1. 本計畫將開發(或最佳化)國內外環境樣品中不同價態鉍之高效能化學分析方法，並利用 HPLC-ICP-MS 或 ASV 法檢測環境樣品(包括河川水與底泥孔隙水各 1 處)中不同價態鉍含量，以評估此兩種分析方法在國內環境基質下定性定量不同價態鉍的靈敏度、適用性及相關分析成本。建立之方法也可應用於土壤鉍污染分析。 2. 由於原計畫書估算之貴儀及耗材費用誤植，本計畫(修訂版)已重新檢視與修正，並調降貴儀及人事費用。	



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

委員二 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳 本專案對未來土壤及地下水(底泥)污染調查及整治工作推動的貢獻仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明 本專案預估之成果績效可能為論文發表(研討會或期刊論文) 本研究計畫書撰寫具體 本研究計畫書所擬定的研究方法可行 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果，對未來土壤或地下水(底泥)污染場址調查整治(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體)(本計畫的研究重點是否是分析方法的建立？分析方法的建立宜將未來擬將該物質列管因而需分析檢測該物質時的分析檢測成本列入評估)(建議本計畫更著重於環境宿命的探討及其累積特性) 本研究計畫書的文獻蒐集尚完整，對國內外本研究領域現況了解 本研究專案執行期限合理 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明，但對實務應用性的說明卻不具體 本計畫並不是延續性計畫 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表為主，對實務應用性的說明不具體 本研究計畫已依原計畫構想書的審查意見修正	1. 謝謝委員的意見。 2. 綜合回覆:本計畫將開發(或最佳化)國內外環境樣品中不同價態鉍之高效能化學分析方法，並利用 HPLC-ICP-MS 或 ASV 法檢測環境樣品(包括河川水與底泥孔隙水各 1 處)中不同價態鉍含量，以評估此兩種分析方法在國內環境基質下定性定量不同價態鉍的靈敏度、適用性及相關分析成本(請參考委員一意見)。本計畫產出將提供學術界及政府相關單位針對環境鉍污染之重要檢測方法，以及臺灣鉍污染流佈之初步參考數據，研究成果可提供後續深入研究(如全面性流佈或污染現況調查、人體健康及環境危害風險評估或行政管制規範等議題)之參考依據。 3. 由於核定經費與原先規劃金額大幅降低，因此原本規劃關於鉍之穩定性及環境宿命之實驗部分將視計畫執行與經費使用狀況予以縮減(請參考委員四意見)。 4. 本計畫為非延續性計畫 5. 藉由本計畫研究成果(主要為研討會或期刊論文發表)可與世界相關領域研究接軌，並於 TCE 環境污染議題上有所貢獻。
--	---



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

委員三 1. 環境水體本計畫僅規劃二處水體與一處底泥，應增加樣品數，或慎選適宜受測水體對象為潛在問題區域。	謝謝委員的意見。本計畫(初稿)原規劃 2 處環境樣品(包括 1 處水體與 1 處底泥樣品)，由於核定經費與原先規劃金額大幅降低，因此本計畫無法增加採樣點。我們將針對潛在問題區域（如火力發電、水泥製造業、醫療檢驗、光學材料、半導體及高溫超導體等產業活動附近之水體環境）納為採樣水體之篩選因子，並審慎選擇受測水體。
委員四 1. 有關鉍於底泥之環境宿命評估，於計畫書中並未說明探討或評估之方法。於水體或底泥之傳輸機制或流佈特性，亦應有所評估與探討。 2. 對於不同價態之鉍，於檢測分析過程之可能干擾因子為何？如何避免？建議宜於方法建立之同時，予以評估與說明。	謝謝委員的意見。 1. 由於核定經費與原先規劃金額大幅降低，因此原本規劃關於鉍之穩定性及環境宿命之實驗部分將視計畫執行與經費使用狀況予以縮減(請參考委員三意見)。本計畫並未涉及水體或底泥之傳輸機制探討，但將提供初步之流佈數據（包括 1 處水體與 1 處底泥樣品）。 2. 環境樣品中不同價態鉍於檢測分析過程之可能干擾因子主要應來自環境基質干擾，如氯離子、碳酸根、醋酸根、檸檬酸根、腐植酸等基質，本計畫將根據結果針對基質干擾情況進行評估與說明，並建議可能之避免方法。



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

本署審查意見	計畫單位回覆
1. 經費編列合理。 2. 計畫主持人編列基準本年度已更新為每月 20,000 上限，協同主持人每月 18,000 上限，請參考徵求書附件 12-16 更新。 3. 請將意見回覆表置於首頁後。	謝謝貴署意見，遵照辦理。



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☐ 整治 ☒ 其他	主持人：陳佩貞	
計畫名稱	不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本案績效自評表國內研討會論文 1 篇達成，國外期刊論文未達成，請說明原因及改正。 2. 目前鉍對人類危害僅有誤食(或下毒?)之報告，對水生生物之毒性研究不多，而本計畫又只著眼在建立 HPLC-ICP-MS 及 ASV 之分析不同價態鉍之研究，對土水研究之助益請再多著墨。 3. 目前已探討出 ASV 法可能較不適合作為分析自然水樣本中不同價態鉍之方法，後續請持續驗證 HPLC-ICP-MS 對不同鉍物種與環境水樣或底泥孔隙水樣之適用性。		1. 為求論文發表內容之完整性，本計畫擬於期末前彙整各項實驗數據及資料，將結果發表於國外期刊。 2. 本計畫目的為建立 HPLC-ICP-MS 及 ASV 分析方法，並以環境水體樣品，如河川水、灌溉用抽水井地下水及底泥孔隙水水樣進行方法驗證，以了解鉍於不同基質中之價態分布狀況，同時也將文獻回顧鉍在環境中可能之宿命及潛在危害性。 3. 感謝委員建議，遵照辦理。	
委員二 1. 實際進度符合預定進度。 2. 專案基本資料表請簽名，並附後續工作說明。 3. 請將已投國內論文於自評表備註及附報告附件。 4. 建議期末將檢驗分析之品保品管結果附件。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議，已修正。 3. 感謝委員建議，已修正。 4. 感謝委員建議，已修正。 5. 感謝委員建議，遵照辦理。	



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

委員三 1. 本計畫開發不同價態的化學檢測方法，對鉍元素將來建置國家標準檢測方法有所助益。 2. 下階段將採集野外水樣及底泥樣本分析時，應考量代表性與所具意義。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議，遵照辦理。
委員四 1. 已完成模擬環境水樣基質，證實各種水體中鹽類離子會對 ASV 分析法及 HPLC-ICP-MS 法對 Tl(I)及 Tl(III)分析結果之影響與干擾。 2. 已初步探討干擾 Tl(III)在溶液中不穩定之干擾陰離子、pH 與有機質，對後續研究確有助益。 3. 已完成期中查核點之研究項目。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。
委員五 1. 本研究擬探討不同鉍物種之化學分析方法，建立適用於台灣水域環境之鉍污染檢測技術。 2. Page 23，Tl (III)溶液靜置 24 小時會產生難溶的氫氧化物或氧化物，是否可以經由過濾取得難溶的化合物進行分析。 3. Page 2(2) Tl (I)，在此是指 Tl (I)或 Tl (III)？本段說明中指出新鮮配製之 Tl (III)溶液已有 42%-57%還原成 Tl (I)？是否正確。相關試驗建議增加 pH、ORP 數據。 4. Page 2(3) Tl (III)，在此是指 Tl (I)或 Tl (III)？本段說明中指出 Tl (I)濃度在 24 小時均能維持穩定，故其 Tl (III)濃度所佔比例甚低？是否正確。相關試驗建議增加 pH、ORP 數據。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議。依據鉍之水化學特性，Tl(III)於水中絕大多數會隨時間還原為 Tl(I)，考量 Tl(III)於溶液中產生之氫氧化物或氧化物屬少量之化合物，佔總鉍濃度比率相對較低，目前總鉍濃度仍以溶解態總鉍為主，後續可考慮納入非溶解態之鉍濃度。 3. 感謝委員提問。依據鉍之水化學特性，若非有特殊環境條件或基質，Tl(III)於一般水體環境中，會還原為穩定存在之 Tl(I)。相關 pH、ORP 數據將另行補充於期末報告。 4. 感謝委員提問。請參閱第 3 題之回覆。 5. 感謝委員建議。關於硫酸根對不同價態鉍穩定性變化之影響，將於期末報告中另行討論。



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

5. 5.5.2 陰離子及有機質之影響。建議增加硫酸根的參數。	
委員六 本計畫工作含括建立 HPLC-ICP-MS 及 ASV 等二種鉍之檢驗方法，惟經現行檢驗結果確認 ASV 法再自然水樣受干擾情形較嚴重，而將改以 HPLC-ICP-MS 進行後續不同鉍物種於環境水樣或底泥孔隙水樣品之適用性，考量目前評估 HPLC-ICP-MS 於自然水樣適用性之樣本數仍少，後續如遇有性質不同之自然水體時，能否避免該檢測方法遇有干擾，進而確保後續研究分析作業之正確性。	感謝委員提問，由前人文獻得知，HPLC-ICP-MS 可適用於大多數之自然水體樣品，惟其分離效果深受待測樣品 pH 值影響(pH 值影響 DTPA-Tl(III) 之電性，改變其於離子分離管柱之滯留時間)，本計畫藉由調整待測樣品 pH 值於特定範圍以維持良好層析效果，有關如何避免該檢測方法遭遇環境樣品干擾，將於期末報告一併進行說明。
專案主持人： <u>陳佩貞</u> (簽名及蓋章)	



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

審查意見回覆對照表

☐修正計畫書 ☒期末報告

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☐ 整治 ☒ 其他		主持人：陳佩貞
計畫名稱	不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 期中報告審查意見均有回應，績效自評表成果均能達成。 2. 本計畫已建立 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法定量水中不同價態鉍，前者 Tl(I)及 Tl(III)方法偵測極限可達 0.3μg/L，並驗證及比較 HPLC-ICP-MS 及 ASV 之適用性，分別獲得檢測最佳條件。 3. 未來可應用在水體環境及底泥中鉍的檢測。惟對鉍於環境中宿命探討較為不足。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員建議，本年度計畫已完成既有設定目標，已對鉍於水環境宿命進行初步探討，未來擬於其他專案計畫另行針對宿命部分進行深入調查與研究。	
委員二 1. 計畫進度達成原訂目標。 2. 計畫成果已發表於國內外論文，請於自評表備註發表處，納入定稿本。 3. 計畫報告內文中之英文縮寫請分別註明代表意義。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議，遵照辦理。 3. 感謝委員建議，遵照辦理。	



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

委員三 1. 已具體開發檢測方法也比較 AVS 與 HPLC-ICP-MS 兩種不同方法分析一價鉍與三價鉍，顯示後者優於前者可供以後行政單位訂定標準之用。 2. 應增加評析本計畫名稱與目的中的「環境宿命」探討。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議，本年度計畫已完成既有設定目標，已對鉍於水環境宿命進行初步探討，未來擬於其他專案計畫另行針對宿命部分進行深入調查與研究。
委員四 1. 計畫成果確實已達研究目的各項成果。 2. 針對不同環境現地採樣樣品（地下水與底泥的孔隙水樣品）分析不同價態鉍之分析方法，內容對 HPLC-ICP-MS 及 ASV 分析之 QA/QC 有極嚴謹之討論。 3. 本成果亦考慮環境樣品不同基質對分析的干擾評估，及不同價態鉍於水環境之穩定性評估，對未來分析不同價態鉍之公告分析方法具參考價值。 4. 建議將審查意見回覆表放報告最後面。 5. 計畫主持人對 107 案專案成果績效自評表具體，已達計畫執行目標，建議期末報告通過。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員建議，遵照辦理。 5. 感謝委員肯定。



不同價態鉍之化學分析方法開發及於水域底泥環境宿命探討

審查意見回覆對照表

委員五 1. 本研究擬探討不同鉍物種之化學分析方法，建立適用於台灣水域環境之鉍污染檢測技術。 2. 研究結果顯示，對於環境水樣中不同價態的鉍，HPLC-ICP-MS 的精準度比 ASV 法精準。建議說明未來制定標準時是否以 HPLC-ICP-MS 為主。 3. 建議補充說明 HPLC 的管柱如何選擇。 4. 如果 Tl(III)溶液在環境水樣中會產生難溶的氫氧化物或氧化物，此化合物進行分析，以避免產生分析誤差。 5. 建議未來可以探討其他環境中金屬離子對於 HPLC-ICP-MS 及 ASV 法精準度之影響。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議，遵照辦理。 3. 感謝委員建議，已補充於期末報告定稿中。 4. 感謝委員建議，遵照辦理。 5. 感謝委員建議，遵照辦理。
委員六 針對計畫預計開發之化學分析方法如此期完成部分值得肯定，惟結論內容針對鉍之環境宿命論述內容應可更為詳細，更能契合計畫預計目的。	感謝委員建議，本年度計畫已完成既有設定目標，已對鉍於水環境宿命進行初步探討，未來擬於其他專案計畫另行針對宿命部分進行深入調查與研究。