

崑山科技大學

環境工程系

學生專題製作報告

澎湖馬公玄武岩之鉛含量與溶出性

Lead Content and Dissolution in Magong

Basalts from Lugu Lake

指導老師：余慶仁 老師

專題組員： 林祐仕 學號： 4030N084

郭瑞富 4030N019

徐啟文 4030N022

林上傑 4030N045

中華民國 107 年 5 月

專題製作報告授權同意書
Project Practice Report Authorization Letter

本授權書所授權之報告為本組在崑山科技大學 環境工程 系 二 組 106 學年度第 2 學期修習專題製作課程之報告。

I/We (the Principal), _____, hereby authorize Library and Information Center of KSU (the Agent) to gain access our project practice report at Department of Environmental Engineering at KSU on the second (first/second) semester in Academic year of 2.

專題名稱(Report Title) : 澎湖馬公玄武岩之鉛含量與溶出性

本組就具有著作財產權之報告全文資料，同意提供本校圖書館典藏，並同意圖書館因典藏之目的就該資料進行必要之數位化重製，且依圖書館法、著作權法規定，提供讀者利用。

The Principle agrees with not only the Agent on digital reforming the full text for repository but also the users on having the access to the report according to Library Law and Copyright Law of R.O.C.

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。

The statement above is no need for making inalienable agreement and authorization contract. Copyright for the full text is non-exclusive license. The Principal would not get paid for any applications of the full text.

請勾選授權公開年限及範圍(請勾選一項)：

Date of scope for publication (select either and make a check in it):

- 立即公開 (Immediate open)
 五年後公開 (Open for access after five years)
 三年後公開 (Open for access after three years)
 校園內公開 (Open for access within KSU)
 館內典藏 (For repository within the library)

指導老師簽名(Instructor's Name) : 余慶仁

學生簽名(Student's Name) :

學號(Student Identity No.) :

<u>林上傑</u>	<u>4030N045</u>
<u>林諾仕</u>	<u>4030N084</u>
<u>徐啓文</u>	<u>4030N022</u>
<u>郭瑞富</u>	<u>4030N019</u>
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

(親筆正楷/Autograph in regular script)

(務必填寫/Required field)

日期(Date) : 西元 2018 年(Year) 5 月(Month) 28 日(Date)

澎湖馬公玄武岩之鉛含量與溶出性

林祐仕 郭瑞富 徐啟文 林上傑

環境工程系

摘要

以強氧化劑現地整治受油品污染的地下水，雖可有效將油品氧化，降低地下水的油含量，然而卻有氧化土壤，可能造成使土壤或岩石所含的重金屬離子成分如鉛離子溶出的風險。地下水污染管制標準即規定鉛離子濃度必需低於 0.1 mg/L。本專題以澎湖縣馬公市某加油站污染場址的玄武岩作為研究對象，測定該玄武岩的鉛含量，並以杯瓶實驗模擬該玄武岩受強氧化劑水溶液氧化的過程，並測定溶出的鉛離子濃度。本專題以王水加熱消化萃取馬公玄武岩，續利用原子吸收光譜儀分析王水的鉛含量，測得馬公玄武岩的鉛含量平均值為 18 ppm。杯瓶實驗結果顯示當水體氫離子濃度高與高濃度螯合劑的存在時，鉛離子易溶出且濃度超過法規標準。

關鍵字：澎湖馬公玄武岩，鉛離子，原子吸收光譜，溶出性

目錄

摘要	I
目錄	II
圖目錄	III
表目錄	IV
一、緒論	1
二、原理	3
2.1 澎湖玄武岩的鉛含量	3
2.2 鉛在水體中的形態	3
2.3 鉛的毒性	3
2.4 原子吸收光譜法	4
三、實驗	6
3.1 實驗樣品與藥品	6
3.2 溶液配製	7
3.3 實驗步驟	7
3.3.1 玄武岩消化萃取	7
3.3.2 鉛原子光譜吸收法測定	8
3.3.3.玄武岩的鉛溶出性	8
3.4 儀器設備與操作	9
3.4.1 原子吸收光譜儀 AAnalyst 200 操作步驟	11
3.4.2 PH 計操作步驟	12
四、結果與討論	14
4.1 玄武岩篩選與王水消化萃取	14
4.2 玄武岩鉛含量測定	15
4.3 玄武岩的鉛溶出性	21
五、結論	24
參考文獻	25

圖目錄

圖 3-1 澎湖縣馬公市加油站玄武岩樣品-----	6
圖 3-2 原子吸收光譜儀 PE AAnalyst 200-----	9
圖 3-3 鉛元素中空陰極燈管-----	9
圖 3-4 分析篩 BUNSEKIFURUI Kuang Yang 100 網目-----	10
圖 3-5 PH 計 TOA HM30-----	10
圖 3-6 水浴加熱裝置 EYELA PS-1000-----	10
圖 4-1 經以 100 網目篩選過濾後的玄武岩樣品-----	14
圖 4-2 經王水長時間水浴加熱消化之 9 克玄武岩樣品-----	14
圖 4-3 典型鉛離子吸收校正曲線-----	16
圖 4-4 王水樣品#27 之微量添加樣品分析曲線與微量添加試劑水曲線-----	18
圖 4-5 溶出實驗水樣外觀-----	21
圖 4-6 溶出實驗水樣之水溶液與玄武岩-----	22

表目錄

表 2-1 鉛元素之吸收波長、靈敏度與線性範圍-----	4
表 3-1 實驗使用之藥品-----	6
表 4-1 玄武岩消化萃取之實驗條件-----	15
表 4-2 玄武岩經消化萃取後剩餘王水體積與王水樣品稀釋倍數-----	15
表 4-3 鉛原子於 283.3 nm 吸收光譜之典型校正曲線數據-----	16
表 4-4 王水樣品之鉛離子濃度與稀釋倍數-----	17
表 4-5 稀釋倍數 4.0 倍王水樣品#9C 之微量樣品添加分析-----	17
表 4-6 稀釋倍數 4.65 倍王水樣品#9(1:2)之微量樣品添加分析-----	17
表 4-7 稀釋倍數 4.0 倍王水樣品#27 之微量樣品添加分析-----	18
表 4-8 稀釋倍數 6.17 倍王水樣品#27B 之微量樣品添加分析-----	18
表 4-9 稀釋倍數 5.67 倍之王水樣品#65 之微量樣品添加分析-----	18
表 4-10 比較微量添加樣品分析與微量試劑水分析之線性曲線的斜率值----	19
表 4-11 以鉛原子吸收法測得之玄武岩鉛含量-----	20
表 4-12 比較澎湖島之鉛含量文獻值-----	20
表 4-13 鉛離子溶出實驗之反應條件-----	21
表 4-14 溶出水樣之反應時間、pH 值與溶出之鉛離子濃度-----	22

一、緒論

依據經濟部能源局的統計，台灣地區的實際運轉經營的加油站，共計兩千四百餘家。每個加油站通常具有四座地下儲油槽，因此有近壹萬座地下儲油槽。油品的主要成分為總石油碳氫化合物，若儲油槽洩漏總石油碳氫化合物於土壤及地下水，除污染土壤及地下水，並具有造成空氣污染與地面水污染之高度風險，對周遭環境生態及居民健康將產生嚴重的衝擊與危害[1,2]。目前被環保署公告為整治場址及污染控制場址之加油站或儲槽共有 81 個[2]。除了加油站與儲槽，許多工廠排放有機物污染土壤及地下水，有毒之有機物包括總石油碳氫化合物[如苯、甲苯、二甲苯(即 BTX)、乙苯]、有機氯化合物(如四氯化碳、氯仿、1,2-二氯乙烷、順-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、3,3-二氯聯苯胺、六氯苯、五氯酚、四氯乙烯、三氯乙烯、氯乙烯、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚等)污染土壤及地下水，目前被公告為整治及污染控制場址之工廠有 56 家。因此土壤及地下水污染之課題，包括調查、控制、整治與復育已成為環境保護重要且刻不容緩的工作[2]。

目前常利用直接添加強氧化劑於受污染之地下水中，氧化總石油碳氫化合物與有毒有機物，此類現地氧化工法可有效降低地下水的總石油碳氫化合物與有毒有機物含量[3]。然而此種現地氧化整治工法同時亦氧化土壤岩石，可能會使土壤或岩石所含的重金屬離子成分溶出，造成二次污染並影響生態[4,5,6]。以澎湖縣馬公市某加油站污染場址為例，該場址於民國 97 年列管為污染控制場址。但因使用化學氧化法降低總石油碳氫化合物含量，卻使得土壤中之鎳離子溶出，意外造成二次重金屬污染，增加整治工作成本[4,7,8]。

本專題以澎湖縣馬公市該加油站污染場址的玄武岩作為研究對象，測定該污染場址的玄武岩之鉛含量，研究的方法係利用王水消化玄武岩，萃取出鉛離子[9,10]；王水的鉛離子濃度則以原子吸收光譜儀法[11,12,13]予以測定，並以添加樣品分析[14,15]確認此分析方法是否受到樣品基質之干擾。由所得之王水的鉛離子濃度計算玄武岩的鉛含

量。其次以杯瓶實驗模擬該污染場址的玄武岩在不同反應條件下(包括強氧化劑水溶液氧化)[4,7]，以原子吸收光譜儀測定水溶液所溶出的鉛離子濃度是否超過環保法規標準。依據行政院環保署公布的地下水污染管制標準，鉛離子濃度不得高於 0.10 mg/L[2]。

二、原理

2.1 澎湖玄武岩的鉛含量

鉛在地殼中的豐富度約10~14ppm，在自然界中很少以金屬形式存在，常以+2及+4價態存在，礦物存在型式主要有三種包括：PbS (galena)，PbSO₄ (anglesite)以及PbSO₃ (certusite)礦物。鉛進入生態圈主要係經由下列途徑：冶煉鋼鐵、染料、木材防腐、抗銹與焊接、電池以及防輻射等[16,17,18]。

玄武岩係海洋地殼火山岩漿噴出或從裂隙溢出的熔岩流凝結形成的一種火山岩[19,20]，澎湖玄武岩之分布十分廣泛，除花嶼外，遍及澎湖全縣諸島嶼，絕大部分的澎湖島嶼表面組成為玄武岩或玄武岩質的土壤，澎湖群島因此成為著名玄武岩地質公園。澎湖玄武岩可分為鹼性玄武岩與矽質玄武岩，重金屬含量均高[19,20,21,22,23]，包括鐵濃度可達1~10%或以上。澎湖區域玄武岩之鉛含量極低，因而較少被提及，現有文獻值則介於4.5至57 ppm [7,22,24]。

2.2 鉛在水體中的形態

在水體中，鉛的氧化態以+2與+4為主[17,18,25]。部分鉛化合物易溶於水如Pb(NO₃)₂，及Pb(C₂H₃O₂)₂，但PbCl₂，Pb(OH)₂，PbI₂，PbS，PbSO₄及PbCrO₄則難溶於水。在pH值小於6時鉛離子主要以Pb²⁺及Pb(OH)⁺形式存在。在pH值介於7~9，鉛離子主要以Pb²⁺，Pb(OH)₄²⁺，PbCO₃。在pH值大於9，鉛離子主要以Pb(CO₃)₂²⁻，Pb(OH)⁺及Pb(OH)₂存在。此外，Pb²⁺易吸附於黏土(clay)顆粒，Pb²⁺亦可與天然有機物(如腐植質)產生錯合物;因此土壤所含的有機物量影響其吸附鉛離子的能力[26]。

2.3 鉛的毒性

鉛對人體內所有的器官和系統都會有影響。鉛的毒性主要是影響神經系統。若長期暴露於鉛，會導致進行神經系統功能降，此外，鉛也會導致手指、手腕或腳踝虛弱。鉛暴露會造成血壓升高，也會引起貧血。高濃度的鉛暴露會造成腦部以及腎臟的嚴重損害，甚至造成死亡。孕婦暴露於高濃度的鉛可能造成流產，男性暴露到高濃度的鉛則會損害生殖功能。鉛及其化合物(尤其是無機鉛)亦被認為是具高風險之致癌物[17]。

2.4 原子吸收光譜法

火焰原子吸收光譜儀可用於測定重金屬離子濃度，如鉛、銅、鋅、鉛、銀、鎘、鐵、鉛及鉻等重金屬離子濃度[11,12,27]。火焰原子吸收光譜儀係利用高溫火焰將液體樣品中之金屬離子轉化為氣體原子或離子，其過程如下：先將液態樣品吸入，並將樣品溶液吸入並在同心管，以高壓空氣流切割液體樣品成為大小不同的細小液滴，形成細小的氣溶膠。氣溶膠與燃料混合後，流經一系列的檔板，除去較大的液滴，只讓細小液滴通過。被檔板擋住之樣品液滴收集於底部，由廢液管排出。殘餘之細小液滴與空氣及燃料導入燃燒器中，經高溫燃燒將氣溶膠分解為氣態分子或原子，一部分的氣態分子並繼續解離而產生原子氣體；部分原子氣體亦再進一步解離產生離子及電子[11,12,27]。

於乙炔燃燒火焰下產生之鉛原子或離子之濃度，可利用含鉛元素之中空陰極燈管所發射的輻射加以測定。火焰中鉛原子或離子對鉛元素中空陰極燈管所發射電磁輻射之吸光度(absorbance)遵循比爾定律(the Beer law) [11,12,27]，如表 2-1 所示[28]:

表 2-1 鉛元素之吸收波長、靈敏度與線性範圍

波長 (nm)	靈敏度 ¹ (mg/L)	靈敏度標準 ² (mg/L)	線性範圍上限值 (mg/L)
217.0	0.19	9.0	20.0
283.3	0.45	20.0	20.0

¹ 靈敏度之定義為 0.0044 倍的鉛離子標準液除以測得之吸光度

² 靈敏度標準(sensitivity check)之定義為可產生吸光度值為 0.2 之濃度

本專題使用紫外光波長 283.3nm 測定鉛離子之吸光度，雖 217.0 nm 具有較佳之靈敏度與靈敏度標準，但可能的干擾包括高濃度鐵會增加訊號，而銅亦會吸收，因此改用 283.3nm [28]。對於未知水樣之鉛離子濃度，本專題利用外標準法測定[11,12,28,29]: 外標準法係利用原子吸收光譜儀測定不同濃度的鉛離子標準液之吸光度，由標準液之濃度與測得之吸光度執行迴歸分析(regression analysis)，可得線性校正曲線(包括斜率與

截距)。未知水樣之鉛離子濃度可由其吸光度與線性校正曲線求得[11,12,29,30]。

未知水樣含有的其他成分亦可能造成吸光度的改變，測得之鉛離子濃度具有較大不準度。即使稀釋未知水樣，基質仍能造成不準度。因此必須確認檢測分析待測水樣並無受基質干擾。基質干擾造成吸光度改變的型式有二種[15,30]：截距式干擾與靈敏度式干擾。斜率式基質干擾的確認可利用微量體積添加樣品分析配合微量添加試劑水分析加以確認，微量體積係為待測樣品體積的百分之一以下[15,30]。

三、實驗

3.1 實驗樣品與藥品

本專題使用之玄武岩樣品如圖 3-1 所示，該玄武岩係採自澎湖縣馬公市該加油站污染場址，由負責整治該污染場址的高雄市捷博科技股份有限公司提供。本專題所採用的藥品的中英文名稱、化學式分子量及製造商詳列於表 3-1。本實驗所用之試劑水為去離子超純水。



圖 3-1 澎湖縣馬公市加油站玄武岩樣品

表 3-1 實驗使用之藥品

英文名稱	化學式	中文名稱	分(原)子量	製造廠商或經銷商
Lead(II) solution 1000 mg/L	Pb^{2+}	1000 mg/L 鉛離子標準液	207.2	Merck
Potassium persulfate	$K_2S_2O_8$	過硫酸鉀	270.3	Wako
ethylenediamine tetraacetic acid Disodium salt dihydrate	EDTA-二鈉鹽	兩個結晶水 乙烯二胺四乙酸二鈉鹽	372.34	關東化學株式會社 Panreac
Nitric acid	HNO_3	濃硝酸	63.0	Merck
Hydrochloric acid	HCl	濃鹽酸	36.5	Merck

3.2 溶液配製

(1) 鉛離子水溶液 250 mg/L

取 12.5 mL 1000 mg/L 鉛標準水溶液置於 50 mL 量瓶，加去離子水至刻度。

(2) 王水

取 21 mL 濃鹽酸置於燒杯內，再加入濃硝酸 7 mL。

(3) 硝酸水溶液 1 %

取 10 mL 濃硝酸，置於 1000 mL 量瓶內，以去離子水稀釋至刻度。

(4) 過硫酸鉀水溶液 0.173 M

取 25.72 克過硫酸鉀固體，加去離子水至 550 mL

(5) EDTA 水溶液 0.075 M

取 13.97 克 EDTA 固體，置於 500 mL 量瓶內，以去離子水稀釋至刻度。

(6) EDTA 水溶液 0.075 M

取 13.97 克 EDTA 固體，置於 500 mL 量瓶內，以去離子水稀釋至刻度。

(7) 鹽酸水溶液 1.0 M

取 83.4 mL 濃鹽酸置於 1000 mL 量瓶，加入去離子水至刻度。

(8) 鹽酸水溶液 0.5M

取 1.0 M 鹽酸水溶液 250 mL 置於 500 mL 量瓶，加入去離子水至刻度

(9) 類王水(1:2)

取 21 mL 濃鹽酸置於燒杯內，再加入濃硝酸 14 mL

3.3 實驗步驟

3.3.1 玄武岩消化萃取

1. 先以鋼鐵榔頭敲碎玄武岩樣品，然後以 100 網目金屬過濾網過濾澎湖玄武岩碎石。
2. 將經篩選過的澎湖玄武岩置於天秤稱重。取 3 克、9 克與 27 克過濾之澎湖馬公玄武岩置於 500 毫升或以上之椎形瓶內。
3. 將王水(濃鹽酸與濃硝酸體積比 3:1) 30 mL、45 mL 及 68 mL 分別加入經過濾之澎湖馬公玄武岩 3 克、9 克及 27 克，加蓋並以石蠟紙密封，並於水浴加熱裝置(EYELA PS-1000)於攝氏 50~60 度加熱至少 100 小時，執行王水消化萃取。
4. 經長時間加熱後，將王水溶液若干體積，置於 50 mL 量筒內，以等體積去離子水稀釋(即稀釋倍數為 2)。混合均勻後，續以膜真空過濾。此過濾之稀釋水溶液稱為待測水樣。

3.3.2.鉛原子光譜吸收法測定

- 1.於編號 1 至 8 號的 8 個 50mL 量瓶分別加入 1% 硝酸水溶液 20 mL。於上述七個量瓶分別分別加入 100 mg/L 鉛離子標準液 0.0，0.2，0.4，0.6，0.9，1.2，1.6 及 2.0 mL，加去離子水至刻度並使充分混合。
- 2.將原子吸收光譜儀(PE AAnalyst 200)開機並裝入鉛元素中空陰極燈管後暖機。
- 3.將原子吸收光譜儀點火後，先以 1% 硝酸水溶液清洗管路。續以去離子水，將淨吸光度歸零。然後分別測定編號 1 至 8 號量瓶水溶液於波長 283.3 nm 的淨吸光度。
- 4.以最小平方方法迴歸分析計算鉛離子濃度與淨吸光度之線性校正曲線的斜率及截距。
- 5.取待測水樣體積 5 mL 加於編號 9 號的 50 mL 燒杯中。
- 6.加入 1% 硝酸水溶液 10 mL(或 5 mL)，並使充分混合。
- 7.利用原子吸收光譜儀測定編號 9 號燒杯中水溶液之吸光度。利用步驟 4 所的線性校正曲線與稀釋倍數可求得稀釋水樣的鉛離子濃度。
- 8.添加樣品的吸光度測定(至步驟 10): 取待測水樣體積 5 mL 分加於編號 10 至 12 的 50 mL 燒杯中。
- 9.以量管分別取體積 0.2，0.3，0.4 mL 的 250 mg/L 鉛離子標準溶液依序加入於編號 10 至 12 的 50 mL 燒杯。再加入 1% 硝酸水溶液 10 mL(或 5 mL)並使充分混合。
- 10.利用原子吸收光譜儀測定編號 10 號至 12 號燒杯水溶液之淨吸光度。

3.3.3.玄武岩的鉛溶出性

- 1.取十三個體積約 300 mL 或以上的塑膠瓶中，分別加入 50 克的玄武岩。
- 2.分別配置不同濃度之強氧化劑(過硫酸鉀)、有機酸(EDTA)與鹽酸之水溶液體積約 250 mL，加入上述塑膠瓶內。
- 3.將塑膠瓶蓋緊後，充分搖晃使水溶液與玄武岩混合，靜置一個月以上的時間。
- 4.測定上述溶出試驗水樣之 pH 值(TOA HM30)。取溶出試驗之水樣約 16 mL，經真空過濾固液分離後，取出 14 mL 置於 50 mL 燒杯中，加入 1% 硝酸水溶液 1 mL，混合均勻後，以原子吸收光譜儀測定該燒杯水溶液的淨吸光度。

5.利用原子吸收光譜儀測定鉛離子標準液所得之線性校正曲線與稀釋倍數可求得溶出試驗水樣的鉛離子濃度。

3.4 儀器設備與操作

本專題使用之儀器設備包括原子吸收光譜儀 PE AAnalyst 200 與鉛元素中空陰極燈管，如圖 3-2 與圖 3-3，分析篩 100 網目(BUNSEKIFURUI Kuang Yang) 如圖 3-4，PH 計 TOA HM30，如圖 3-5，水浴加熱裝置為 EYELA PS-10000，如圖 3-6。精密電子天秤為 Precisa 125A、真空過濾設備包括與油式真空幫浦 ULVAC DTC60 及直徑 47mm 磁性過濾器 Gelman，玻璃器皿與常見化學實驗用器具包括量管、燒杯、錐形瓶、漏斗、量筒、安全吸球、磁石、磁石攪拌器。PE AAnalyst 200 之操作步驟，將在下一節詳加介紹

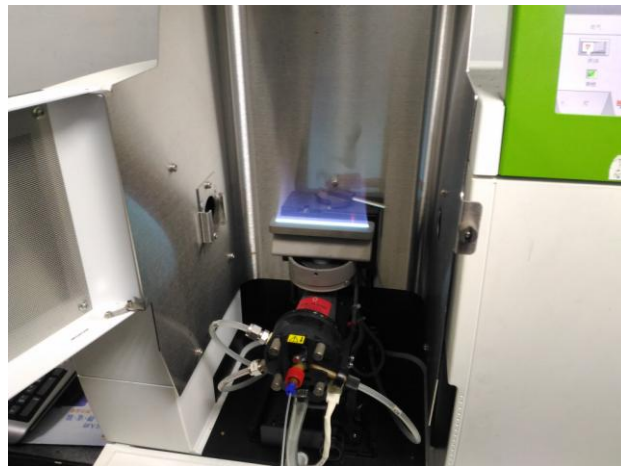


圖 3-2 原子吸收光譜儀 PE AAnalyst 200

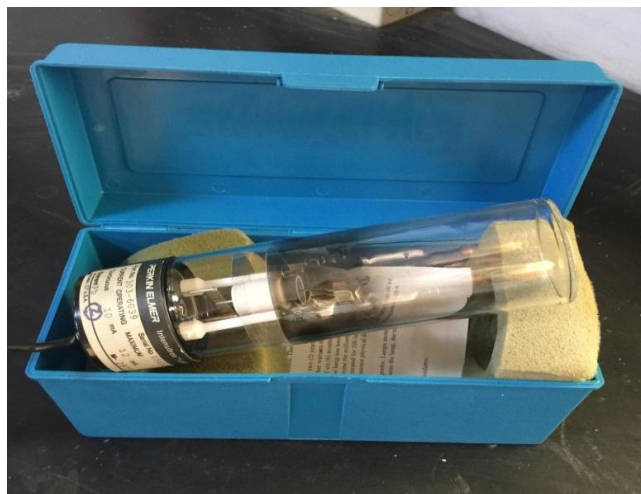


圖 3-3 鉛元素中空陰極燈管



圖 3-4 分析篩 BUNSEKIFURUI Kuang Yang 100 網目



圖 3-5 PH 計 TOA HM30



圖 3-6 水浴加熱裝置 EYELA PS-1000

3.4.1 原子吸收光譜儀 AAnalyst 200 操作步驟

1. 將延長線插頭接上電源插座並打開延長線電源開關。
2. 打開 AAnalyst 200 主機之右側外殼，會看到一個空燈管座，將欲測定之元素燈管裝入該空燈管座，並將元素燈管接上電源插座。
3. 打開 AAnalyst 200 主機之電源；電源開關位於燈管座左下方。主機之操控面板螢幕會開始顯示儀器開始自動測試。
4. 等約二分鐘，儀器會自動完成測試並螢幕會出現"all system OK"及有選擇 Technique: "Flame"之訊息，點選 OK。
5. 操控面板螢幕下方顯示出現四個選項: 'Lamp'(燈管)，'Flame'(火燄)，'Parameter'(參數)，及'Analyze'(分析。用觸控筆點選'Lamp'，會出現 Signal(訊號)，Element(元素)，Wavelength(波長)，Slit(狹縫)四個項目。
6. 點選右下方之"Install lamp"，然後點選欲測之元素及燈管種類(HCL 中空陰極管)，AAnalyst 200 主機會自動設定適當電流值；然後勾選"on/off"，點選 OK。
7. 確認與選擇欲使用之 Signal，Element，Wavelength 及 Slit。
8. 點選"setup instrument"，儀器會自動依輸入條件予以設定，須時約 30 秒，再點選"set midscale"，即完成燈管設定。
9. 設定後之光強度值應約在 70 附近，若未達此數值可經由回步驟 6 調高電流數值(current)，但不可超過最高忍受電流值；或至步驟 7 調大 Slit(狹縫)寬度。調整後仍必須重複步驟 7 與 8。
10. 打開火焰噴嘴前之觀察視窗；用紙片確定元素燈管之光斑位於火焰噴嘴正上方約 0.2-0.4 公分且與火焰噴嘴方向平行。
11. 將空壓機插頭接上電源插座並確認底部排水閥已關閉。等待空壓機運轉至壓力達到 3.5-4.5 kg 或以上。
12. 將排煙機插頭接上電源並按牆壁上開關"ON"，確認排煙機是否運轉。
13. 打開乙炔鋼瓶檢查鋼瓶壓力是否大於 4 kg(若低於 4kg 則切不可使用儀器且必需購買乙炔、換鋼瓶)，出口壓力必需設於 1.0 kg；登記使用前之乙炔鋼瓶壓力。
14. 用觸控筆點選'Flame'，按"ON"，儀器會自動點火並有淡紫藍色火焰產生。
15. 點選"auto zero graph"及"auto scale graph"，然後調整火焰噴嘴基座之上下紐及旋轉紐，使吸光度達到最小，再調整火焰噴嘴基座前方之紅色 nebulizer 紐，使吸光度達到最小，點選"auto zero graph"及"auto scale graph"。
16. 將火焰噴嘴基座之白色吸管置於 0.15%硝酸水溶液中，並維持約一分鐘；再以超純水(二段水)替代 0.15%硝酸水溶液，並維持約一分鐘，然後點選"auto zero graph"。
17. 點選'Parameter'，於"Spectrometer"選項中，設定測量吸光度條件: "Time(sec)"=3.0(讀取 3 秒之吸光度)，"Replicate"=3(重複三次)，"Delay(sec)"=5(點選分析後 5 秒後，開始讀取吸光度)；前述參數可調整。選擇"Manual Data Display"(顯示數據值)。
18. 點選'Analyze'，將白色吸管置於超純水(二段水)中，並點選"analyze blank"，等待螢幕上方出現背景吸光度值(三個數值及平均值)；若背景吸光度值太高，AAnalyst 200 主機會自動歸零。

19. 點選"analyze sample"，測定不同濃度之標準液(濃度由低至高)之吸光度，自螢幕記下吸光度平均值，每換標準液須點選"analyze sample"一次。
20. 點選"analyze sample"，測定樣品之吸光度，每換樣品仍須點選"analyze sample"一次。
21. 測完樣品，將白色吸管置於 1.0%硝酸水溶液中，清洗至少 3 分鐘。
22. 再將白色吸管置於超純水(二段水)中，清洗至少 3 分鐘；移除超純水(二段水)。
23. 點選'Flame'，按"OFF"，火焰即消失。關閉乙炔鋼瓶並登記使用後之乙炔鋼瓶壓力。
24. 按"Bleed gases"二次或以上，將殘餘於管路之乙炔氣排出，將乙炔鋼瓶壓力控制器之出口壓力閥放鬆(關閉)。
25. 將 AAnalyst 200 主機之電源關閉。
26. 將元素燈管拔出裝回元素燈盒內，放回於原來之位置。
27. 關閉延長線插座電源開關並拔出插頭。
28. 將牆壁上排煙機開關按"Off"並將插頭自插座拔出。
29. 將空壓機插頭電源插頭自插座拔出，並將空壓機底部的排水閥微開洩氣。
30. 將使用情況繕寫於儀器使用記錄簿與乙炔用量記錄簿。

3.4.2 PH 計 TOA HM-30 之操作步驟

I. 溫度測定校正(當 pH 計顯示之溫度與溫度計測得溫度差異大時)

1. 以溫度計測量待測溶液溫度，記錄該溫度，取 pH=4.01，6.86，9.18 或 10.01 之標準緩衝溶液，確認待測溶液溫度與標準緩衝溶液水溫相同
2. 將 pH 電極沒入其中一種緩衝溶液中，界面小孔與薄膜需沒入液面下
3. 按 MENU，至 Temp. Calib. Executing，按 Enter
4. 以箭頭調整至 Temp. Cal. Init. 按 Enter，再以箭頭調整至 on，按 Enter
5. 以箭頭調整至 Temp. Cal. 按 Enter，再以箭頭調整至 Thermometer，利用箭頭調整至測得之溶液溫度值，按 Enter

II. 自動溫度校正(ATC)

1. 按 MENU，以箭頭調整至 PH MEAS. SETTING，按 Enter
2. 以箭頭調整至 Temp. Comp. 按 Enter，再以箭頭調整至 ATC，按 Enter，按 ESC 兩次回主畫面
3. 取 pH=4.01，6.86，10.01(或 9.18)之標準緩衝溶液，將 pH 電極沒入其中一種緩衝溶液中，界面小孔與薄膜需沒入液面下
4. 等 pH 值穩定，按 CAL 約 2 至 4 秒，直至螢幕出現 Now Calibrating，然後出現 End of Calibration，即表示該 pH 值校正完成
5. 重複步驟 3 至步驟 4，直至 pH 計被標準緩衝溶液校正

III. pH 計之人工校正

1. 按 ESC，以箭頭調整至 PH MEAS. SETTING，按 Enter
2. 以箭頭調整至 Temp. Comp. 按 Enter，再以箭頭調整至 MTC，按 Enter

- 3.以箭頭調整至 MTC SET 按 Enter，再以箭頭調整至溶液溫度，按 Enter
- 4.按 ESC 至 PH Manual Calibration，按 Enter，進入後，先按 FUNC2(CLEAR)
- 5.以箭頭調整，選擇欲校正之標準緩衝溶液，確定 pH 值穩定後，按
FUNC4(EXECUTE)，當 End of Calibration 出現，即表示該 pH 值校正完成
- 6.將 pH 電極移出並清洗，再將 pH 電極沒入另一種標準緩衝溶液中，並確定溶液溫度未變
- 7.重複步驟 15 至步驟 16，直至 pH 計被標準緩衝溶液校正，按 ESC 兩次，回主畫面

IV. 待測溶液 pH 值之溫度效應修正

- 1.按 MENU，以箭頭調整至 PH MEAS. SETTING，按 Enter
- 2.以箭頭調整至 Temp. conv. 按 Enter，再以箭頭調整至 On，按 Enter
- 3.以箭頭調整至 Coefficient 按 Enter，再以箭頭調整至欲設值(如 0.001)，按 Enter
- 4.以箭頭調整至 Conv. Ref. Temp. 按 Enter，再以箭頭調整至欲報告之溫度(如 25°C 或設定為溶液溫度)，按 Enter，按 ESC，回主畫面
- 5.將 pH 電極沒入待測溶液中，界面小孔與薄膜需沒入液面下，待穩定，所顯示之 pH 值即為待測溶液在欲報告之溫度的 pH 值

四、結果與討論

4.1 玄武岩篩選與王水加熱消化萃取

圖 4-1 為經以 100 網目過濾後的玄武岩樣品。圖 4-2 為以王水於攝氏 50 度長時間加熱，消化萃取後之玄武岩樣品。表 4-1 列出不同質量玄武岩消化實驗條件。王水樣品係分別以去離子水(或 1% HNO_3)稀釋剩餘王水，均勻混合後，並以真空過濾。表 4-2 係加熱時間、剩餘王水體積以及稀釋倍數。

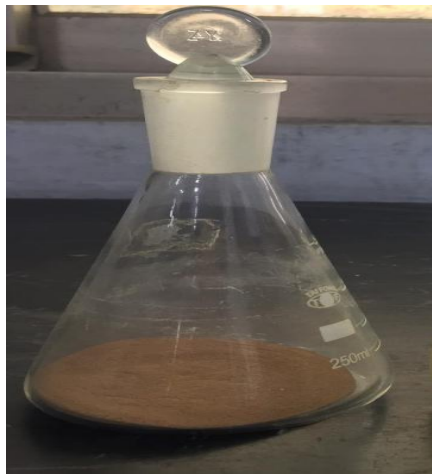


圖 4-1 以 100 網目篩選過濾後的玄武岩樣品

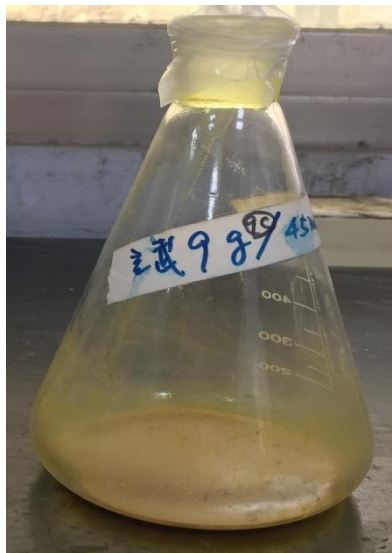


圖 4-2 經王水長時間水浴加熱消化之 9 克玄武岩樣品

表 4-1 玄武岩消化萃取之實驗條件

玄武岩克數 (g)	最初王水體積 (mL)	加熱溫度 (°C)
3.0	30	50
9.0	45	50
27.0	68	50
65.0	160	50

表 4-2 玄武岩經消化萃取後剩餘王水體積與王水樣品稀釋倍數

王水樣品編號	玄武岩克數 (g)	加熱時間 (hr)	剩餘王水體積 (mL)	稀釋倍數
#3B	3.0	100	20.5	2.0
#3C	3.0	190	18.0	2.0
#3D	3.0	182	12.0	2.0
#3(1:2)	3.0	102	13.5	2.04
#9C	9.0	182	30.2	1.69
#9(1:2)	9.0	102	33.9	1.86
#27	27.0	182	38.8	2.0
#27A	27.0	195	34.0	1.97
#27B	27.0	195	40.0	1.85
#65	65.0	97	123.0	1.7

4.2 玄武岩鉛含量測定

典型鉛原子於 283.3nm 之吸收校正曲線數據彙列表 4-3。圖 4-3 為表 4-3 之校正曲線圖。表 4-4 為利用校正曲線與外標準法所得之王水樣品的鉛離子濃度。然而王水樣品含有之基質可能會吸收或影響鉛原子吸收，因此必須確認以原子光譜吸收法分析水樣並無受基質干擾。利用微量體積添加樣品分析配合微量添加試劑水分析可確認基質

是否具有斜率式干擾: 表 4-5、表 4-6、表 4-7、表 4-8、與表 4-9 為以王水樣品執行鉛原子光譜吸收之微量樣品添加分析的實驗條件。圖 4-4 對王水樣品#27 執行微量體積添加樣品分析與微量添加試劑水分析所得兩條曲線。表 4-10 比較對王水樣品執行微量添加樣品分析與微量試劑水分析所得之線性曲線的斜率值，以及差異百分比。除了王水樣品#65 的-27.6%，其餘所得之兩條線性曲線的斜率值誤差百分比落於±11 %的範圍 [15]，因此利用外標準法與鉛原子吸收光譜法所測得之水樣的鉛離子濃度值受基質之靈敏度式干擾不顯著(王水樣品#27 與#27B)或可忽略(王水樣品#9C 與#9(1:2))。因此王水樣品#65 的鉛離子濃度具有較大誤差，測量值應被低估。然再稀釋 2 倍可能落於校正曲線以外，因此#65 之數值不用於計算鉛含量平均值。

表 4-3 鉛原子於 283.3 nm 吸收之典型校正曲線數據

250 mg/L 鉛離子標準液 體積 (mL)	0	0.2	0.4	0.6	0.9	1.2	1.6	2.0
1.0% HNO ₃ 體積 (mL)	20	20	20	20	20	20	20	20
加水後總體積 (mL)	50	50	50	50	50	50	50	50
鉛離子濃度(mg/L)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.5	6.0	8.0	10.0
淨吸光度	0.000	0.009	0.018	0.027	0.041	0.057	0.075	0.095

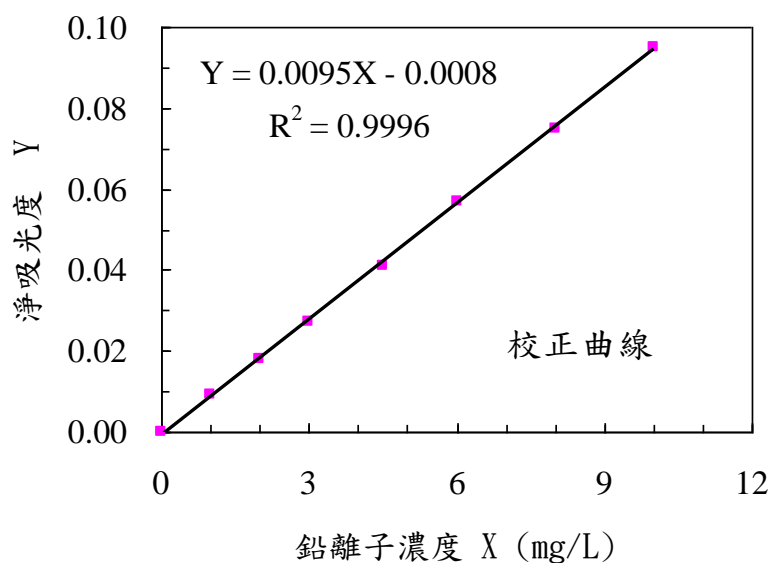


圖 4-3 典型鉛離子吸收校正曲線

表 4-4 王水樣品之鉛離子濃度與稀釋倍數

王水樣品編號	鉛離子濃度 (mg/L)	稀釋倍數
#3D	1.235	4.0
#3(1:2)	1.235	4.08
#9C	0.808	6.0
#9C	1.127	4.0
#9(1:2)	1.745	3.72
#9(1:2)	1.235	4.65
#27	0.895	4.0
#27A	1.548	4.93
#27B	1.375	4.63
#27B	1.077	6.17
#65	1.548	4.25
#65	1.014	5.67

表 4-5 稀釋倍數 4.0 倍王水樣品#9C 之微量樣品添加分析

王水樣品#9C 體積 (mL)	5	5	5	5
1.0% HNO ₃ 體積 (mL)	5	5	5	5
添加 250 mg/L 鉛離子標準液體積 Vs (mL)	0	0.2	0.3	0.4
混合後總體積 (mL)	10	10.2	10.3	10.4

表 4-6 稀釋倍數 4.65 倍王水樣品#9(1:2)之微量樣品添加分析

王水樣品#9(1:2)體積 (mL)	4	4	4	4
1.0% HNO ₃ 體積 (mL)	6	6	6	6
250 mg/L 鉛離子標準液體積 Vs (mL)	0	0.1	0.2	0.3
混合後總體積 (mL)	10	10.1	10.2	10.3

表 4-7 稀釋倍數 4.0 倍王水樣品#27 之微量樣品添加分析

王水樣品#27 體積 (mL)	5	5	5	5
1.0% HNO ₃ 體積 (mL)	5	5	5	5
添加 250 mg/L 鉛離子標準液體積 Vs (mL)	0	0.2	0.3	0.4
混合後總體積 (mL)	10	10.2	10.3	10.4

表 4-8 稀釋倍數 6.17 倍王水樣品#27B 之微量樣品添加分析

王水樣品#27B 體積 (mL)	3	3	3	3
1.0% HNO ₃ 體積 (mL)	7	7	7	7
250 mg/L 鉛離子標準液體積 Vs (mL)	0	0.1	0.2	0.3
混合後總體積 (mL)	10	10.1	10.2	10.3

表 4-9 稀釋倍數 5.67 倍之王水樣品#65 之微量樣品添加分析

王水樣品#65 體積 (mL)	3	3	3	3
1.0% HNO ₃ 體積 (mL)	7	7	7	7
250 mg/L 鉛離子標準液體積 Vs (mL)	0	0.1	0.2	0.3
混合後總體積 (mL)	10	10.1	10.2	10.3

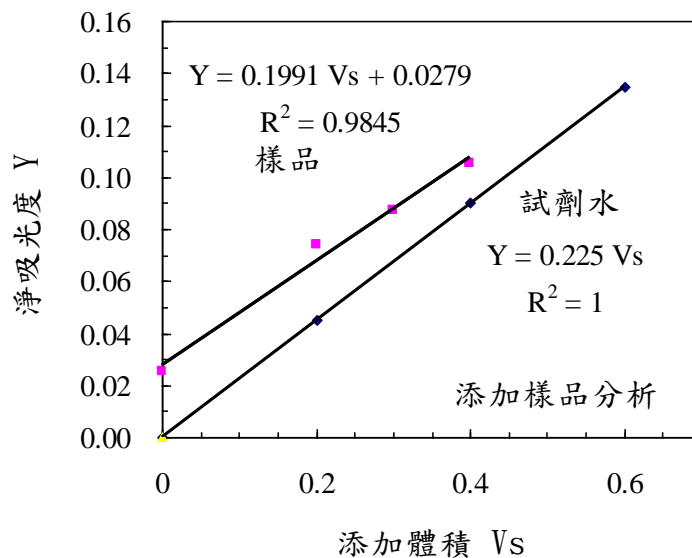


圖 4-4 王水樣品#27 之微量添加樣品分析曲線與微量添加試劑水曲線

表 4-10 比較微量添加樣品分析與微量試劑水分析之線性曲線的斜率值

水樣編號	稀釋倍數	添加樣品 斜率值	試劑水 斜率值	差異百分比 (%)
#9C	4.0	0.2326	0.225	3.38
#9(1:2)	4.65	0.262	0.275	-4.73
#27	4.0	0.1991	0.225	-11.5
#27B	6.17	0.244	0.275	-11.3
#65	5.67	0.199	0.275	-27.6

由表 4-4 測得王水樣品之鉛離子濃度與稀釋倍數與玄武岩樣品克數可求得玄武岩樣品的鉛含量，如表 4-12 所示。玄武岩鉛含量範圍為 15.14~24.45 ppm，其平均值(不包括#65)為 18.4 ppm。表 4-12 比較本專題所得與現有澎湖島之鉛含量文獻值，其中方祥[7]、亞太科技[24]與本專題的玄武岩為同一污染場址，因此所得數值相近。Greenough et al.[22]的樣品係來自位於澎湖島馬公往南接近台灣海峽的區域，因而存在明顯差異，其平均數值約與本專題結果的 2.5 倍。

表 4-11 以鉛原子吸收法測得之玄武岩鉛含量

玄武岩編號	王水之鉛離子 濃度 (mg/L)	剩餘王水之體積 (mL)	鉛克數 (mg)	玄武岩克數 (g)	鉛含量 (ppm)
#3D	4.939	12.0	0.0593	3.0	19.76
#3(1:2)	5.038	13.5	0.0680	3.0	22.67
#9C	4.851	30.2	0.147	9.0	16.28
#9C	4.511	30.2	0.136	9.0	15.14
#9(1:2)	6.491	30.2	0.220	9.0	24.45
#9(1:2)	5.741	33.9	0.195	9.0	21.63
#27A	12.61	34.0	0.429	27.0	15.88
#27B	10.90	40.0	0.436	27.0	16.15
#27B	10.76	40.0	0.430	27.0	15.94
#27	10.89	38.8	0.423	27.0	15.65
#65*	10.45	123.0	1.286	65.0	19.78
#65*	11.04	123.0	1.358	65.0	20.90

*未列入平均值計算

表 4-12 比較澎湖島之鉛含量文獻值

文獻	鉛含量範圍 (ppm)
Geenough et al.[22]	32 ~ 57
方祥權[7]	4.51 ~ 6.11
亞太科技公司[24]	16.6
本專題	15.1 ~ 25.5

4.3 玄武岩的鉛溶出性

表 4-13 羅列溶出杯瓶實驗測定玄武岩的鉛溶出性的反應條件。圖 4-5 為溶出實驗水樣之外觀。圖 4-6 為溶出實驗水樣水溶液與玄武岩。表 4-13 臚列溶出實驗水樣經 73 天與 137 天後水樣 pH 值與溶出之鉛離子濃度。

表 4-13 鉛離子溶出實驗之反應條件

水樣編號	玄武岩克數	0.173 M $K_2S_2O_8$ 體積	HCl 濃度與體積	EDTA 濃度與體積	水溶液體積
31	50 g	125 mL	H ₂ O, 125 mL	-	250 mL
32	50 g	125 mL	1.0 M HCl, 125mL	-	250 mL
33	50 g	-	0.5 M HCl, 250 mL	-	250 mL
34	50 g	-	-	0.075M, EDTA 250mL	250 mL
35	50 g	-	1M HCl 250mL	-	250 mL
36	50 g	-	-	0.15M, EDTA 250mL	250 mL
37	50 g	11.76 g $K_2S_2O_8$	-	0.1 M HCl	250 mL



圖 4-5 溶出實驗水樣外觀

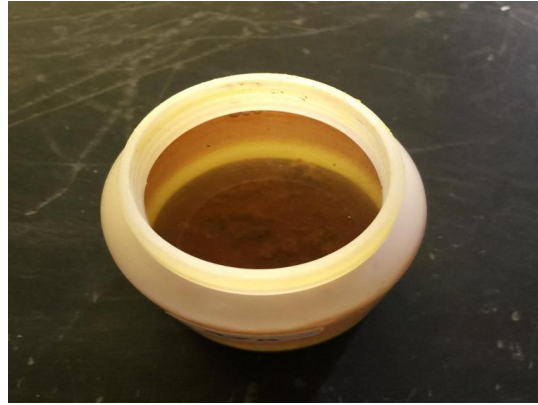


圖 4-6 溶出實驗水樣之水溶液與玄武岩

表 4-14 溶出實驗水樣之反應時間、pH 值與溶出之鉛離子濃度

水樣編號	反應天數			
	73 天		137 天	
	pH 值	鉛離子濃度 (mg/L)	pH 值	鉛離子濃度 (mg/L)
31a	5.48	0.55	3.58	0.13
31b	5.57	0.55	3.96	0.13
32a	1.0	1.81	1.04	1.61
32b	0.96	2.04	1.01	1.73
33a	5.04	0.66	6.08	0.35
33b	4.19	0.55	6.28	0.35
34a	5.11	0.89	6.59	0.58
34b	4.92	1.01	6.58	0.70
35a	2.26	1.24	2.19	0.93
35b	0.75	2.49	0.87	0.93
36a	5.06	2.49	5.65	2.41
36b	4.78	1.35	6.23	2.53
37	4.11	0.89	3.37	0.47

表 4-14 羅列溶出實驗水樣之水樣編號、反應天數、水樣 pH 值與水樣之鉛離子濃度值，所有溶出水樣的鉛離子濃度都高於法規標準 0.10 mg/L。其中水樣編號 32 與 36 的鉛離子濃度較高(大於 1.5 mg/L)。因此若地下水體具有足夠酸度而使水體之氫離子濃度高，易使鉛離子的溶出。高濃度氧化劑過硫酸鉀並未造成明顯鉛離子溶出。此外 EDTA 螯合劑易使鉛離子的溶出，因此玄武岩應含有一定量的二價鉛離子化合物包括 PbCO_3 、 PbS 、 PbSO_4 及 PbCrO_4 等。隨時間增長至 137 天，大部分水樣之 pH 值略為上升而鉛離子濃度則略為下降但變化不顯著。

五、結論

澎湖縣馬公市某加油站污染場址的玄武岩經以王水加熱消化萃取，並以原子吸收光譜儀測定王水的鉛離子濃度。測得之玄武岩鉛含量範圍為 15.1 ~ 25.5 ppm，平均值為 18.4 ppm。運用添加樣品分析確認原子吸收光譜測量受到樣品基質之斜率式干擾不顯著或可忽略。溶出實驗結果顯示鉛的溶出性易受水體酸度的影響；水體酸度極高時，溶出的鉛離子濃度超過法規標準。此外高濃度螯合劑 EDTA 水溶液亦使較高濃度鉛離子自玄武岩於溶出並超過法規標準。

參考文獻

- [1] 曾迪華與顧洋譯，環境工程概論，東華書局，台北市，民國 97 年。
- [2] 環保署土壤及地下水污染整治基金管理會，土壤與地下水污染整治網，<http://sgw.epa.gov.tw/public/Default.aspx>。
- [3] Siegrist, R. L., M. Crimi, T. J. Simpkin (Eds.), In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, Springer, New York (2011).
- [4] Wu, T.-N., C.-L. Yu, S.-M. Wang, “Remedy Induced Mineral Dissolution of Nickel in Groundwater,” Poster Presented at 3rd International Conference on Contaminated Land, Ecological Assessment and Remediation, November 21-23, National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2016).
- [5] 許淳淳，“各種化學氧化法處理柴油污染蛇紋岩土壤鉻及鎳之溶出”，臺灣大學農業化學研究所碩士論文，2010 年。
- [6] 宋卓儒，“以化學試劑及模擬垃圾掩埋場滲出水抽出評估玄武岩及蛇紋岩土壤鉻及鎳之溶出性”，臺灣大學農業化學研究所碩士論文，2011 年。
- [7] 方祥權，“過硫酸鹽氧化應用於土壤及地下水污染整治之研究”，台灣大學環境工程研究所博士論文，2011 年。
- [8] 游智翔，蔡士珽，吳儀貞，鄭紫伶，吳庭年，余慶仁，“移除受石油碳氫化合物污染之地下水的鎳含量”，中華民國環境工程學會 2017 土壤與地下水研討會，台灣大學，台北市，2017。
- [9] 環保署環境檢驗所，「土壤中重金屬檢測方法—王水消化法(NIEA S321.64B)」，台北市，台灣 (2015)。
- [10] 薩支高，“以不同消化方法探討本省南部及東部農業區與都會區數種土壤中重金屬含量及其存在型態的差異”，土壤與環境，第1卷，第1期，第31-41頁 (1998)。
- [11] 劉興鑑、孫逸民、陳玉舜、趙敏勳和謝明學，儀器分析，全威圖書公司，新北市，民國 96 年。
- [12] 方嘉德譯，儀器分析精華版，第六版，滄海書局，臺中市，民國 96 年。
- [13] 環保署環境檢驗所，「水中銀、鉻、鎘、銅、鐵、鉛、鉛、鉛及鋅檢驗發法-大焰式原子吸收光譜儀 (NIEA W306.52A)」，台北市，台灣，2004 年。
- [14] 環保署環境檢驗所，「環境檢驗品管分析執行指引(NIEA-PA104)」，台北市，台灣

(2004)。

- [15] 余慶仁，“添加樣品分析”，技術學刊，第 29 卷，第 1 期，第 27-38 頁 (2014)。
- [16] 席德立，環境無廢/減廢技術—工業發展新模式，淑馨出版社，新北市，1997。
- [17] 維基百科，自由的百科全書，<https://zh.wikipedia.org/zh-tw>。
- [18] Dojlido, J. and Best, G. A., Chemistry of Water and Water Pollution, Ellis Horwood Limited, London, 1993.
- [19] 曹恕中、宋聖榮、李寄嶼、謝凱旋，台灣地質說明書 澎湖群島，經濟部地質調查所，台北市，台灣，民國 88 年。
- [20] 許朱男、陳汝勤，“澎湖玄武岩之地球化學特性及與南中國海玄武岩之比較”，地質，第 15 卷，第 1 期，第 95-126 頁 (1995)。
- [21] Wen-Shing Juang, Ju-Chin Chen, “The Nature and Origin of Penghu Basalts: A Review,” Bulletin of the Central Geological Survey, Volume 12, pp.147-200 (1999)
- [22] Greenough, J. D., Lee, C.-Y., Fryer, B. J., “Evidence for Volatile-influenced Differentiation in a Layered Alkali Basalt flow, Penghu Islands, Taiwan,” Bulletin of Volcanology, Volume 60, pp. 412–424, (1999).
- [23] Ho, K.-S., Chen, J.-C., Smith, A. D., Juang, W.-S., “Petrogenesis of two Groups of Pyroxenite from Tungchihsu, Penghu Islands, Taiwan Strait: Implications for Mantle Metasomatism Beneath SE China,” Chemical Geology, Volume 167, No. 3–4, pp. 355–372 (2000).
- [24] 亞太環境科技公司，“玄武岩土壤母質影響判釋報告”，澎湖縣環境保護局，民國 105 年。
- [25] Lingane, J. J., Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements, Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, USA 1966.
- [26] Smith, L. A., Means, J. L., Chen, A., Alleman, B., Chapman, C. C., Tixier, J. S., Jr., Brauning, S. E., Gavaskar, A. R., Royer, M. D., Remedial Options for Metals-Contaminated Sites, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1995.
- [27] Welz, B., Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, Third Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.
- [28] Perkin-Elmer Atomic Absorption Spectrometer 3100 Operation Manual.
- [29] 環保署環境檢驗所，「環境檢驗檢量線製備及查核指引(NIEA-PA103)」，台北市，台灣 (2004)。

[30] Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J., and Bruckenstein, S., Quantitative Chemical Analysis, 4th ed., Macmillan, New York, NY, USA (1969).