



以 XRF 直接定量底泥中鉛、鎳、鋅、銅、砷及鉻成分之檢測技術<sup>1</sup>

## 以 XRF 直接定量底泥中鉛鎳鋅銅砷及鉻成分之檢測技術

葉玉珍 莊士群 潘復華 鄭先佑 蔡坤龍 高月裡 曹明浙

### 摘要

底泥為沉澱於河床底部之物質，並經由水的流動進行傳輸，沉積於河床底部的污染的底泥是由泥土、砂、有機物及其他礦物所構成，當底泥週遭環境改變時，將可能使累積於底泥中之污染物再度釋放回水體。現行公告土壤/底泥中重金屬檢測方法，將樣品經風乾、研磨後，分別以 3 種前處理方式消化，消化液再以原子吸收光譜儀 (AA) 或感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP/AES) 檢測土壤中八大重金屬，不但耗時且須使用大量強酸，基於省時及環保之考量，發展準確且更省時之快速檢測方法。本研究延續 97、98 年度計畫，以 X-射線螢光光譜儀 (XRF) 發展適用於中科一至 4 期河川及高美、淡水河口溼地底泥中，五種重金屬 (Pb、Ni、Zn、Cu、As) 含量之直測檢量線，目標為將 XRF 測值與公告之王水消化法比對時，二種檢測方法測值 Pb、Ni、Zn、Cu 之相對差異百分比在 25% 以內 (As 的測值與公告之方法 (NIEA S310) 的差值在 4 mg/kg 以內)，結果發現河川底泥中 Pb、Ni、Zn、Cu、As 五個元素之合格率分別為 34/36 (Ni)、33/36 (Cu)、36/36 (Zn)、35/36 (Pb)、30/36 (As)；高美、淡水河口溼地底泥之合格率則為 36/36 (Ni)、34/36 (Cu)、36/36 (Zn)、34/36 (Pb)、36/36 (As)。

**關鍵詞：**X 射線螢光光譜儀、感應耦合電漿原子發射光譜儀、底泥、非破壞性檢驗、重金屬

### 一、前言

常見的底泥污染物包括非水相液體(如:油污)及重金屬，底泥中重金屬元素種類及濃度分佈很廣，受環境污染時，其污染物濃度可由 mg/kg (ppm) 增至% 不等。目前底泥中重金屬管制項目 mg/kg 含量以上之檢測，使用之檢測方法為感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP/AES)、火燄式原子吸收光譜儀，及配合砷、汞發生器之原子吸收光譜儀 (HGAA & CVAA) 者。而重金屬成分由 X 射線螢光光譜儀 (XRF) 來測定，在國內外也已發展多年，除含高濃度成分、基質單純樣品可作定量分析外，對於多成分，濃度介於 mg/kg (ppm) 之檢測，但都侷限於半定量篩選用途<sup>2</sup>，如污染整治場址<sup>3-4</sup>，空氣落塵量成分分析<sup>5-7</sup>，或樣品重複安定性分析。但使用 XRF 時，由於待測元素受到樣品其他元素基質干擾的問題一直無法有效解決、加之各種變數如粒徑、儀器穩定度、儀器最適條件等等因素限制，都會影響其定量檢測結果，故截至目前，國內對於底泥中重金屬含量測定，仍僅被發展成在現場以攜帶式 XRF 之半定量「篩選方法」。

惟 XRF 具樣品非破壞性，可以不需經複雜溼式化學法之化學品前處理，即可直測樣品中多項重金屬成分與含量之特性，如果能藉由目前之電腦快速運算功能，設計出能修飾基質干擾之軟體、並配合廣購特定基質 (如底泥、土壤) 的標準品繪製成檢量線、嚴格控制樣品之水分、粒徑參數，則推定應可增加 XRF 之定量功能。

環保署環境檢驗所 (以下簡稱本所) 利用購置波長分散式 XRF (WD-XRF)，嘗試以三年 (97~99 年) 時間來發展河川底泥樣品以 XRF 直測之定量技術，前 2 年以原廠配備之土壤標準品及市售標準品建立檢量線，今年改以全部為市售標準品建立檢量線，將直測數據與公告之標準檢測方法之 ICP/AES 法、HGAA 法所測得之檢測數據比較，調整各重金屬元素檢量線之線性範圍，使符合一般濕式化學法的數據品質，並達到省時、降低藥品費用、減少使



用鹽酸、硝酸用量的綠色檢測目標。

## 二、材料與方法

### (一) 儀器材料

1. 儀器材料：本研究主要測定儀器包括

(1) XRF: Panalytical 公司之波長分散式 Axios Advanced: Rh 靶 160mA、60KV Crystal: PX10、Ge111、PE002-C、PX1、PX6、LiF220。

(2) ICP/AES: Varian 720。

(3) HGAA: PERKIN ELMER AA800。

(4) 研磨機: Retsch 100 瑪瑙材質研鉢及杵。

(5) 壓錠機: Spex。

(6) 混合研磨機: Retsch MM301。

(7) 壓錠用鋁杯。

### (二) 化學試藥

1. 粉末蠟: XRF 設備供應商提供。

2. 底泥/污泥/土壤參考標準品。

### (三) 方法

1. 用 ICP/AES 測定樣品中金屬元素含量製作方法：待測底泥樣品經過  $30\pm 4^{\circ}\text{C}$  風乾、剔除石礫、樹枝等雜物後，敲碎或研磨通過 2 mm 標準篩，過篩後將樣品重新混合，混樣後取所有待測項目所需樣品重 10 倍左右的 2 mm 粒徑樣品(約 30g)，再研磨成 0.15 mm (100 mesh) 之細樣，稱取約 3g 置於 250 mL 反應瓶中，先以 0.5 至 1 mL 水潤濕樣品，緩慢加入 21 mL 濃鹽酸，再慢慢加入 7 mL 濃硝酸，搖盪充分混合均勻，在室溫下靜置此裝置 16 小時後，緩慢加熱溶液至迴流溫度，使溶液在沸騰狀態下維持約 2 小時。加熱程度保持迴流區域在冷凝管高度三分之一以下，冷卻後先定容至 100 mL 再行過濾，並以 ICP/AES 測定樣品濃度，結果以乾基表示土壤/底泥中 Pb、Ni、Zn、Cu、Cr 含量。

2. 用 HGAA 測定樣品中砷含量製作方法：另取約 1 g 經研磨通過 0.15 mm (100 mesh) 之細樣，分批加入 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解土壤中之有機質，加入 9.6 M 鹽酸溶液 30 mL，劇烈振盪(120 至 180 rpm)1 小時後，於室溫下靜置 24 小時，過濾後定量；取部份體積以碘化鉀還原為三價砷，再經氫硼化鈉還原為砷化氫，此砷化氫經由氣體載送至 HGAA，於波長 193.7 nm 處定量之。

3. 河川調查計畫底泥樣品採樣點包括中科一期台中之筏子溪及濁水溪 7 處(大肚橋、未來台中放流管、永安橋、紅圳橋、烏橋、筏子溪橋、聖林橋)、中科二期虎尾之新虎



### 以 XRF 直接定量底泥中鉛、鎳、鋅、銅、砷及鉻成分之檢測技術<sup>3</sup>

尾溪 7 處（大有橋、中正橋、中南橋、放流口、放流口上游、南新庄橋、麥寮橋）、  
中科三期后里牛稠坑溪及大甲溪 7 處（大甲溪、大甲溪牛稠坑溪匯入前大甲溪、牛稠  
坑放流口、牛稠坑放流口前、牛稠坑溪匯入大甲溪前、三期后里未來放流口、南村橋）、  
中科四期二林舊濁水溪至濁水溪 8 處（二林溪口、大城未來排放口、王功養殖區、  
四期永興養殖區、四期漢寶溪口、漢寶養殖區、濁水溪口、舊濁水溪口）、高屏溪 7  
處（東港大橋、東港溪口、林邊大橋、林邊溪口、高屏溪、高屏溪 2、高屏溪雙園大  
橋）採樣頻率為一次，採樣深度為河川底泥表面下 10cm，共 36 個採樣點。

4. 河口底泥採樣方式以 Birge-Ekman grab sampler 由船上以繩索垂下取樣。上、中游採  
樣點如可涉溪則以涉溪方式至河中採樣，如無法涉溪則在橋上以 Birge-Ekman grab  
sampler 採樣。每一採樣點採樣至少三個底泥樣品，當場於不鏽鋼盤混合均勻後，以  
德國 WTW pH320 接 Mettler P14805-50-P-PA-K/120 型白金電極的氧化還原電位計測  
定底泥的氧化還原電位，測值需為代表舊泥之負值。
5. 河口底泥包括淡水河出海口及彰化高美溼地，執行 2 次採樣，共採 36 件，採樣點包  
括淡水河八里岸（觀音坑橋下、成蘆橋下、關渡宮對岸、關渡橋下、關渡橋上游一公  
里、八里左岸渡船頭）、淡水河淡水側（挖子尾保護區、關渡宮、關渡碼頭、竹圍碼頭、  
紅樹林捷運站下）、高美濕地（二號海堤、濱海橋下、風力發電風扇附近、番仔寮海  
堤、大安溪出海口）。
6. XRF 標準品/測試樣品製作：樣品採用壓錠的方式製備。將樣品先經風乾、過篩、研  
磨成 0.15 mm（100 mesh）之樣品（標準品不研磨）。底泥樣品及標準品兩者均以 4  
比 1 的比例，秤取 7.2 g，加入 1.8 g 的 wax（binder），放入不含待測物之高分子材質  
製混合罐，以 Retsch MM301 型混合研磨機進行混合使完全均勻，再以壓錠機在 25  
噸壓力下壓成 31mm 的錠片後，作為檢量線標準品及測試樣品<sup>3</sup>。
7. 微量元素的測定以壓錠方式處理樣品，樣品粒徑必須小於 150  $\mu\text{m}$  以下<sup>1</sup>，增加測定  
時間、可以提高數據的準確性。XRF 分析譜線及設定條件如表一，待測元素測量時  
間為 40 秒<sup>4</sup>，其它元素為 10 秒。

## 三、結果與討論

### （一）檢量線建立

XRF 檢量線標準品：市售之 22 種王水消化法測得之底泥/土壤標準品，與樣品相同處  
理方式製備檢量線，標準品名稱列於表二。

### （二）方法偵測極限

測定時間：						
40 秒	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	As
LLD(mg/kg)	1.9	1.0	1.0	1.6	1.8	0.7

### （三）準確度與精密度



#### 4 環境調查研究年報第 18 期

本計畫執行以 XRF 檢測之測值市售土壤底泥參考標準品之準確度如表三，精密度如表四。

### 四、結論

- (一) 99 年計畫使用市售底泥標準品建立檢量線，除較輕的元素 Cr 受基質干擾外，河川底泥及河口溼地樣品，符合計畫目標小於相對差異百分比 25% (如表五) 的比例平均分別為 93%、98% 的合格率，且驗證 98 河川底泥及河口溼地 (如表六) Ni、Cu、Zn、Pb、As 等元素之平均合格率，分別為 84%、97% 的合格率；河川上、中、下游底泥基質有相當大的差異，造成其平均合格率不如河口底泥，惟可以確定的是這條底泥檢量線，適用於 98 年及 99 年計畫內容的河川中、下游及河口底泥樣品。
- (二) XRF 最常應用在業界製程品管，因其樣品組成為已知，各元素含量總和幾乎是 100%，可以很清楚知道各元素之間的干擾。但市售底泥參考標準品成分證明中，元素含量總和約只有 50% 以下，而且不同來源的參考物質所列元素項目不同，以 XRF 直測時，譜線的干擾無法由正確的濃度校正，必須以儀器軟體作理論、經驗、基質類型經多次推衍選擇校正方式，並搭配足夠的檢量線標準品，上述因子經基質修飾軟體修正，與公告方法檢測數據驗證後，如在可接受範圍內，才可以用 XRF 直測這類環境樣品，且不同地區污染場址或河川底泥會有不同的檢量線條件。
- (三) 本計畫期間曾執行雲林縣某地區疑似汙染之池塘底泥 31 個樣品，其合格率則為 31/31 (Ni)、25/25 (Cu，扣除 6 個不在線性範圍樣品數)、31/31 (Zn)、30/31 (Pb)、24/30 (As，扣除 1 個不在線性範圍內樣品數)，未來這條底泥檢量線，除可應用於本計畫之底泥外，亦適用於本案疑似汙染池塘底泥中 Ni、Cu、Zn、Pb、As 含量的檢測。
- (四) 底泥中砷測值檢討：98 年 As 的檢量線範圍為 2.0-968 mg/kg，依據近幾年經驗河川及河口底泥中 As 的含量約 20 mg/kg 以下，真實樣品測值無法落在檢量線範圍 20-80% 以內，當以原廠 monitor 修正檢量線的斜率及截距時，些微的變異會造成檢量線前段濃度變異很大，使得其穩定性測試不佳，同一個樣品的測值會隨時間增加。為改善 98 年檢量線情況，99 年改以全部市售標準品建立檢量線，並委託以 NIST-2781 製作熔融 monitor 樣品，取代原廠 2 個 monitor 其中一個，As 穩定性測試如表四中重覆測定 RSD 為 12%。
- (五) 底泥中鉻在週期表中屬於比較輕的元素，數據吻合度較差，其原因很可能如上述因參考標準品只有約 50% 以下的已知總含量，其它的 50% 以上為未知物，很可能是 X-ray 激發某元素或多元素，再激發鉻元素形成複雜的干擾因子，目前尚未找到干擾元素及適當的校正模式，將繼續努力克服此問題。

### 參考文獻

1. EN15309, 2007. Characterization of waste and soil-determination of elemental composition by x-ray fluorescence.
2. U.S.EPA,2004.Heavy Metal Survey of Coastal Bay Sediments at Selected Site Near Ocean City,Maryland .EPA/U916001.
3. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soil of the urban-rural transitional area of Hangzhou,China Environmental pollution 151(2008)67-78.



以 XRF 直接定量底泥中鉛、鎳、鋅、銅、砷及鉻成分之檢測技術 5

4. Comparison of sediment pollution in the rivers of the Hungarian Upper Tisza Region using non-destructive analytical techniques, Spectrochimica Acta Part B 62(2007)123-136.
5. X-ray Spectrometry ,2010,39,202-207.Heavy metal analysis around Iskenderun Bay in Turkey .
6. X-ray Spectrometry ,2010,39,202-207.Application of wavelength dispersive X-ray spectroscopy to improve detection limits in X-ray analysis.
7. Physical and chemical News Y. 2009, No. 45, 1-8. WD-XRF AND ICP-AES ANALYSIS METHODS AND THEIR APPLICATION TO SEDIMENTS OF TWO MOROCCAN RIVERS (BOUFEKRANE AND OUM ER RBIA)
8. 度先國，滕彥國等。2003。用 X 射線螢光法評價攀枝花礦區重金屬污染，金屬礦山 330 (12) 50~52。
9. 許緒廣。2004。以不同消化法比較土壤、底泥、堆肥、污泥及固體廢棄物之重金屬含量。碩士論文，國立屏東科技大學環境工程與科學研究所，屏東。
10. 莊士群。1999 年。環境土染污染物之鑑別研究。環保署環境檢驗所調查研究年報。
11. 環保署環境檢驗所網站，<http://www.niea.gov.tw/>。

表一 XRF 分析譜線及條件

Channel	Line	Crystall	Collimator	Detector	Tube filter	kV	mA
Na	KA	PX1	550μm	Flow	None	25	160
Mg	KA	PX1	550μm	Flow	None	25	160
Al	KA	PE 002-C	550μm	Flow	None	25	160
Si	KA	PE 002-C	550μm	Flow	None	25	160
K	KA	PX10	150μm	Flow	None	25	160
Ca	KA	PX10	150μm	Flow	None	30	133
Ti	KA	PX10	150μm	Flow	None	40	100
V	KA	PX10	150μm	Duplex	None	50	80
Cr	KA	PX10	150μm	Duplex	None	50	80
Mn	KA	PX10	150μm	Duplex	None	60	66
Fe	KA	PX10	150μm	Duplex	None	60	66
Co	KA	PX10	150μm	Duplex	None	60	66
Ni	KA	PX10	150μm	Duplex	None	60	66
Cu	KA	PX10	150μm	Duplex	None	60	66
Zn	KA	PX10	150μm	Scint.	None	60	66
As	KA	PX10	150μm	Scint.	None	60	66



## 6 環境調查研究年報第 18 期

Mo	KA	PX10	150μm	Scint.	None	60	66
Cd	KA	PX10	150μm	Scint.	Brass (300um)	60	66
Pb	LB1	PX10	150μm	Scint.	None	60	66
Sr	KA	PX10	150μm	Scint.	None	60	66
Ba	LA	PX10	150μm	Flow	None	40	100

表二 本計畫使用之市售底泥/土壤標準品名稱

標準品名稱	內容物
BCR-141R	loam soil
BCR-143R	Sewage sludge amended soil
BCR-144R	Sewage sludge
BCR-145R	Sewage sludge
BCR-146R	Sludge
RTC CLN-2	Clean soil
ERMcc136a	Sewage sludge
LGC-6137	Estuarine sediment
LGC-6181	Sewage sludge
LGC-6187	River sediment
LGC-6189	River sediment
CMI-7001	Light sandy soil
CMI-7002	Light sandy soil
CMI-7003	Silty clay loam
CMI-7004	Loamy clay
RTC CRM052-050	Loamy clay
CRM015-050	Sediment
CRM016-050	Fresh water sediment
CRM022-020	Soil
NIST-2781	Domestic sludge



以 XRF 直接定量底泥中鉛、鎳、鋅、銅、砷及鉻成分之檢測技術 7  
 NIST-1646A Estuarine sediment  
 NIST-2586 Soil

**表三 XRF 測值與市售土壤底泥參考標準品之準確度**

檢量線範圍(mg/kg)	mg/kg	NCSDC73310 Stream sediment	LGC6139 river clay sediment	BCR142R light sandy soil	ERMCC135A soil	LGC6141 soil
Cr	XRF 測值	7.6	66.8	56.6	279.3	128.6
14.3~426	參考值	35.0	80.0	—	336.0	130.0
Ni	XRF 測值	11.6	39.4	46.5	197.3 <sup>A</sup>	48.5
16.7~130	參考值	12.8 <sup>A</sup>	38.0	61.1	277.0 <sup>A</sup>	49.0
Cu	XRF 測值	1224 <sup>A</sup>	95.0	71.6	99.6	62.3
12.4~831	參考值	1230 <sup>A</sup>	92.0	69.8	105.0	51.1
Zn	XRF 測值	378.8	418.1	80.5	250.7	164.5
21.3~1100	參考值	498.0	513.0	93.3	316.0	169.0
Pb	XRF 測值	245.6	170.8	32.7	355	90.8
14.1~583	參考值	285.0	160.0	25.7	391	75.8
As	XRF 測值	65.1 <sup>A</sup>	27.4	11.1	59.3	16.4
2.0~26	參考值	115.0 <sup>A</sup>	27.0	—	—	13.2

註：A 表示測值超過檢量線範圍

表四 底泥樣品以 XRF 直測重複性相對標準偏差 (n=7)

重複測試 RSD%	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	As
樣品一	3	2	5	1	7	12
樣品二	17	4	13	2	5	12



表五 99 河川及河口底泥以 XRF 與公告方法檢測差異表

	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	As
檢量線範圍 (mg/kg)	14.3~426	16.7~130	12.4~831	21.3~1100	14.1~583	2.0~26
計畫目標	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	差異 ≤ 4 mg/kg
99-河川底泥符合 計畫目標百分率%	67	94	92	100	97	83
99-河川底泥線性 範圍內數量	36	35	33	36	36	36
99-河口底泥符合 計畫目標百分率%	69	100	94	100	94	100
99-河口底泥線性 範圍內數量	32	33	33	36	35	36

表六 98 河川及河口底泥以 XRF 與公告方法檢測差異表

	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	As
檢量線範圍 (mg/kg)	14.3~426	16.7~130	12.4~831	21.3~1100	14.1~583	2.0~26
計畫目標	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	RPD ≤ 25%	差異 ≤ 4 mg/kg
98-河川底泥符合 計畫目標百分率%	68	84	72	76	88	96
以 99 檢量線驗證						
98-河川底泥符合 計畫目標百分率%	50	96	80	100	48	97
98-河口底泥符合 計畫目標百分率%	36	100	94	100	97	92
以 99 檢量線驗證						
98-河川底泥符合 計畫目標百分率%	60	100	97	100	100	87