



以 XRF/XRD 進行毒化物中重金屬物種調查

曹明浙、葉玉珍、高月裡、莊士群

摘要

本研究延續 98 年度計劃，執行毒性化學物質（以下簡稱毒化物）中砷及氰化物等物種指紋分析，除定性分析之外，另外持續建立毒化物定量分析的檢測方式。

毒化物的定性分析方法，將樣品混合研磨前處理後，先以 XRF 找出樣品中的元素成分，而後建立 XRD 特徵圖譜比對資料庫得知樣品的組成成分；定量分析有內標準法及 Rietveld Method 法兩種方式，經實驗所測得的毒化物濃度相近，但內標準法較為準確，惟 Rietveld Method 法可以不需製作檢量線且可一次分析樣品中較多組成成分濃度較為方便，各有其優點。以 XRF/XRD 進行毒化物砷及氰化物的標準品及工廠樣品定性分析，皆可在資料庫中找到相符合的結果，定量分析上也可以得到預期的濃度。

關鍵詞：毒性化學物質、XRF、XRD。

一、前言

X-射線螢光分析儀（X-Ray Fluorescence Spectrometer，簡稱 XRF）及 X-射線繞射分析儀（X-Ray Diffractometer，簡稱 XRD）為兩種非破壞性之元素分析技術，XRF 是利用 X-射線照射物品以激發物品中的元素，當原子自激發態回到基態時所釋放出來的螢光，經由偵測器分析能量與強度後，可提供物品中組成元素的種類與含量¹，具有快速、非接觸、非破壞性及多元素分析等特點。而 XRD 則是利用 X-射線波動性質的特性，在滿足特定條件下產生晶體特徵繞射譜線²，在資料庫比對及電腦計算後可進行結晶性物質的定性及定量分析。

目前本署公告之列管毒性化學物質砷化物為三氧化二砷，去年 98 年使用量約 30 公噸，工業上常使用於陶瓷、玻璃脫色劑及銅箔製造添加劑；氰化物列管項目為氰化鈉、氰化鉀、氰化銀、氰化亞銅、氰化鉀銅、氰化鎘、氰化鋅、氰化銅及氰化銅鈉等九種，去年使用量約 20,000 公噸，工業上的用途為電鍍及金屬製品製造的熱處理和清潔流程³。公告的檢測方法中三氧化二砷目前尚無直接檢測的方式，唯有將其溶解於水中，利用氫化反應在原子吸收光譜儀測其三價砷含量⁴；氰化物的檢測方法則是利用滴定法或比色法配合原子吸收光譜儀中分析其濃度^{4,5}。此種檢測方式雖然準確，但一般毒化物樣品濃度皆偏高，故檢測時可能需要稀釋數百倍產生大量毒化物廢液；去年本計劃以 XRF/XRD 建立了毒化物的定性方法已成功將毒化物樣品的成分分析出來⁶，對未來毒化物的判定提供了一個有效的工具。

本署公告之毒化物砷及氰化物管制濃度，砷化物為三氧化二砷為 1% 以上，氰化物等九項化合物為 1% 以上⁷，以 XRF/XRD 在非破壞樣品的情況下來進行毒化物定量分析，此技術已廣泛應用在材料科學及工業上，因此本研究希望嘗試將這個技術移轉到環境領域來應用，建立一個快速且較低污染的毒化物定量檢測方式，作為毒化物檢測方法的參考。

二、材料與方法

（一）儀器設備



2 環境調查研究年報第 18 期

1. XRF：型號 PANalytical，X-ray Fluorescence Spectrometer，包括波長發散式光源，鉍靶，Flow/Scintillation 偵測器、濾光片、Crystal 及準直器。軟體為 Super Q。
2. XRD：型號 BRUKER，X-ray Diffractometer D8，包括波長發散式光源、銅靶、LynxEye 偵測器、測角儀、鎳濾光片、狹縫片及 PMMA 樣品盤，軟體部分包括 XRD D8 操作程式、DIFFRAC PLUS Evaluation (EVA) 及 Total Pattern Analysis Solutions (TOPAS)。
3. 球磨機：中量快速球磨機，型號 MM301，尚偉，包括氧化鋯研磨罐、氧化鋯研磨球及鐵夫龍墊圈。
4. 壓錠機：型號 Spex 3630 X-Press、鋁杯。
5. 篩網：不銹鋼製，美規 100 mesh、200 mesh 及 300 mesh 或以上。

(二) 條件設定

1. XRF：4000 kw，60 kV/160 mA，sample size 27mm，準直器 = 150、550 及 4000 μ m，crystal 有 PX10、Ge111、PE002、PX1、PX6 及 LiF220 等 6 種。
2. XRD：40 kV/40 mA，0.1~6.0 mm 狹縫片， $2\theta = 0.5\sim 150^\circ$ ，Increment = 0.01~1 $^\circ$ ，Scanspeed = 0.01~5 sec/step，Rotation = on/off，Scantype = Locked coupled。

(三) 樣品來源

根據國內近兩年砷及氰化物等毒性化學物質運作情形，依其運作量及標準品之購置取得與否，選定數種毒性化學物質進行本研究之分析，如表一，另外挑選國內數家實際運作鉻化物及鎘化物的工廠進行採樣，如表二，以期作為比對分析之探討。

(四) 研究方法

本研究以 XRF/XRD 進行毒化物中砷及氰化物等物種之定性及定量分析，研究方法如下：

1. 定性分析：

- (1) 樣品前處理：先以球磨機進行樣品研磨，若樣品容易吸濕而結塊，如氰化鈉、氰化鉀等，可先以烘箱以低溫 50~60 $^\circ$ C 或不使樣品物理化學性質產生變化之溫度進行乾燥，冷卻至室溫後儘速分析，之後過篩使粒徑均勻分布並且小於至少 150 μ m。
- (2) XRF 成分分析：以 XRF 預先進行樣品篩選，確定毒化物標準品之重金屬成分，了解標準品中之元素成分及比例。
- (3) XRD 組成分析：將粉末樣品平鋪於樣品盤上，以乾淨玻片壓平，設定條件 $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$ 進行圖譜掃描以建立資料庫，執行 EVA 軟體將所得圖譜與 ICDD 之粉末繞射資料檔 (PDF) 分析比對進行晶相鑑定，將得到之 PDF 資訊與儀器操作條件輸入 TOPAS 軟體進行精算，使 Rwp < 10，若精算結果 Rwp > 10，則調整儀器操作參數重新建立圖譜⁸。

2. 定量分析：



- (1) 樣品粒徑分析：因 XRD 定量分析是以繞射峰強度積分面積進行分析，故繞射峰之強度與形狀十分重要，XRD 理想分析粒徑在 $0.1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ ⁹，為了解粒徑對繞射峰強度與形狀之影響，以毒化物三氧化二砷研磨後過篩 100 及 200mesh 篩網，得到 $75\ \mu\text{m}$ 及 $150\ \mu\text{m}$ 三氧化二砷粉末分別執行 10 重複分析，視其影響程度以作為後續執行定量分析所需之粒徑大小之用。
- (2) 毒化物定量分析：將適當粒徑大小的三氧化二砷毒化物標準品分別以內標準法及 Rietveld Method¹⁰ 進行定量分析，另外以相同方式檢測工廠毒化物樣品之成分比例。
- (3) 多種混合物樣品定量分析：以兩種以上毒化物與內標準品參考粉末進行混合，配製某濃度之毒化物以 Rietveld Method 進行測定，以測試此方式是否可應用於多種混合物樣品之定量分析。

三、結果與討論

(一) 定性分析

1. XRF 成分分析

經前處理後之樣品以 XRF 分析結果如表三及表四，三氧化二砷標準品可分析出元素 As、O 等元素，因本所 XRF 僅可分析原子序大於 O 之元素，所以氰化物標準品的 C、N 元素無法被分析出來，但可以分析出各氰化物之金屬元素，另外在工廠毒化物樣品部分，XRF 分析結果亦可得到該樣品的元素種類，其主要組成元素大部份也都與各毒化物標準品相似，此外也可分析出不純物的元素成分。

2. XRD 組成分析

- (1) 將毒化物標準品掃描後的圖譜，如圖 1~6，以 EVA 軟體與 ICDD 資料庫進行比對後，除氰化亞銅未能在資料庫中找到資訊外，其它毒化物皆與該名稱相符合，經由 TOPAS 軟體精算後 Rwp 值在 4~10 之間，表示與 ICDD 資料庫資訊符合程度十分吻合。另外氰化亞銅標準品也建立其圖譜資料庫，以作為將來分析之用。
- (2) 工廠毒化物樣品的 XRD 圖譜與毒化物標準品進行比對，除 990727-11 與標準品不同外，如圖 7，其餘均與標準品圖譜十分相似。990727-11 來源為 60%之 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 樣品，藉由圖譜比對可以判斷兩者為不相似的樣品，但除了可由資料庫找出樣品中含有 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 外，因樣品資訊不足，尚無法判斷其中還有哪些物質。

(二) 定量分析

1. 樣品粒徑分析

三氧化二砷標準品 $75\ \mu\text{m}$ 及 $150\ \mu\text{m}$ 粉末之 $2\theta=27.93^\circ$ 繞射峰的 10 重複分析結果如圖 8，經訊號強度積分面積計算結果如表五，其中 $75\ \mu\text{m}$ 粉末積分面積、角度偏移及半高寬結果皆較 $150\ \mu\text{m}$ 粉末為佳，積分面積愈大、角度偏移愈少及半高寬愈小對於定量分析的準確度及再現性皆有很大的影響，所以粒徑的大小在定量分析上相當重要。



2. 毒化物定量分析

- (1) 內標準法：分別以 TiO_2 與 Al_2O_3 與三氧化二砷 $75 \mu\text{m}$ 粉末配製一系列濃度，分別進行特徵峰圖譜掃描，三氧化二砷濃度與參考粉末濃度經校正後繪製濃度檢量線，結果如圖 9~10，以 Al_2O_3 作為內標準品較 TiO_2 為佳，因各種樣品混合時所需條件和均勻程度皆不相同，因此 Al_2O_3 較適宜作為三氧化二砷之內標準品參考混合粉末。
- (2) Rietveld Method：以前述之 Al_2O_3 和三氧化二砷配製的不同濃度檢量線以 Rietveld Method 於 TOPAS 軟體上計算其濃度，結果如表六，所得濃度與配製濃度還算接近，誤差約在 82~96% 之間，因此方法不需配製檢量線，故在樣品半定量之濃度判定上可以提供較內標準法方便快速的方式。
- (3) 多種混合物樣品定量分析：以 Al_2O_3 為參考粉末配製 2% 三氧化二砷與 2% 氧化鎘，以 Rietveld Method 計算濃度所得結果如圖 11，三氧化二砷與氧化鎘計算後濃度分別為 2.04% 與 1.86%，結果與配製濃度十分接近，顯示 Rietveld Method 也可以應用在多種混合物樣品的定量分析上。

四、結論

- (一) 以 XRF/XRD 進行毒化物砷及氟化物標準品的定性分析，可準確找出與資料庫相符的圖譜資訊；另外分析 22 項工廠毒化物樣品，藉由資料庫及自行建立之標準品圖譜，可以得到不同來源或不同濃度等樣品資訊。
- (二) 以 XRF/XRD 進行定量分析時粒徑大小及均勻性對於圖譜訊號強度及再現性有很大的影響，粒徑愈小的影響程度愈小。另外各樣品對於參考混合粉末的選擇可能不同， Al_2O_3 較 TiO_2 適合作為三氧化二砷之參考混合粉末。
- (三) 配製六種濃度毒化物樣品以兩種較常見的定量方法—內標準法及 Rietveld Method 來進行定量分析，所得到的濃度結果接近，而且以多種毒化物進行定量分析也可以得到預期的濃度。

參考文獻

1. R. Jenkins, 1988. X-ray Fluorescence Spectrometry, John Wiley & Sons.
2. R. Jenkins, R. Snyder, 1996. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons.
3. 環保署毒性化學物質許可管理系統，
http://flora2.epa.gov.tw/ToxicWeb/manage/ManagePort_New_Index.aspx。
4. 環保署環境檢驗所網站，<http://www.niea.gov.tw/>。
5. 工研院能源與環境研究所，2007。毒性化學物質重金屬類物種鑑識技術研究計劃 2/2。環保署研究報告(EPA-96-E3S3-02-01)。



6. 以 XRF/XRD 進行毒性化學物質中鉻、鎘及錫等物種指紋建立，2010。環境研究調查年報第 17 期，第 75-85 頁。
7. 環保署網站，<http://www.epa.gov.tw/>。
8. R. A. Young, P. E. Mackie and R. B. Von Dreele, 1977. Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder. *J. Appl. Cryst.* 10, 262-269.
9. 林麗娟，1994。X 光繞射原理及其應用。工業材料 86 期，第 100-109 頁。
10. D. L. Bish and S. A. Howard, 1988. Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. *J. Appl. Cryst.* 21, 86-91.



表一 本研究選定之毒性化學物質標準品

編號	毒化物名稱	化學式	列管編(序)號	外觀	標示濃度(%)
1	三氧化二砷	As ₂ O ₃	045-01	白色粉狀	99.5
2	氰化鈉	NaCN	046-01	白色粉狀	97
3	氰化鉀	KCN	046-02	白色粉狀	97
4	氰化銀	AgCN	046-03	白色粉狀	99
5	氰化亞銅	CuCN	046-04	淡綠粉末	98
6	氰化鋅	Zn(CN) ₂	046-07	白色粉狀	98

表二 本研究選用之工廠毒性化學物質樣品

編號	樣品名稱	來源	外觀	標示濃度(%)
990727-01	As ₂ O ₃	玻璃製造業	白色粉狀	99.5
990727-02	As ₂ O ₃	石化業	白色粉狀	99.5
990727-03	As ₂ O ₃	玻璃製造業	白色粉狀	99.5
990727-04	NaCN	電鍍業	白色塊狀	98
990727-05	KCN	電鍍業	白色粉狀	98
990727-06	AgCN	電鍍業	白色粉狀	98
990727-07	CuCN	電鍍業	淡綠粉末	93
990727-08	NaCN	電鍍業	白色塊狀	97
990727-09	KCN	電鍍業	白色粉狀	98
990727-10	CuCN	電鍍業	淡綠粉末	99
990727-11	Zn(CN) ₂	電鍍業	白色粉狀	60
990804-01	NaCN	電鍍業	白色塊狀	98
990804-02	CuCN	電鍍業	淡綠粉末	99
990804-03	NaCN	電鍍業	白色塊狀	98
990804-04	KCN	電鍍業	白色粉狀	98
990804-05	AgCN	電鍍業	白色粉狀	98
990804-06	CuCN	電鍍業	淡綠粉末	99
990804-07	Zn(CN) ₂	電鍍業	白色粉狀	98.5
990804-08	NaCN	電鍍業	白色塊狀	98
990804-09	NaCN	電鍍業	白色塊狀	98
990804-10	CuCN	電鍍業	淡綠粉末	98
990804-11	NaCN	電鍍業	白色塊狀	98

表三 本研究選用之毒化物標準品 XRF 分析結果

毒化物標準品名稱	XRF 分析所得元素
三氧化二砷	As、O、P、Ca
氰化鈉	O、Na、P、Ca
氰化鉀	K、O、Ca、P
氰化銀	Ag、O、Ca、P
氰化亞銅	Cu、O、P、Ca、Cl
氰化鋅	Zn、O、Cl、P、Ca



表四 本研究選用之工廠毒化物樣品 XRF 分析結果

工廠毒化物樣品名稱	XRF 分析所得元素
990727-01	As、O、Sb、P、Ca、Cl
990727-02	As、O、P、Ca、Cl、Sb
990727-03	As、O、Sb、P、Pb、Ca、Cl
990727-04	O、Na、P、Ca
990727-05	K、O、Ca、P
990727-06	Ag、O、Ca、P
990727-07	Cu、O、P、Cl、Ca
990727-08	O、Na、P、Ca
990727-09	K、O、Ca、P
990727-10	Cu、O、P、Cl、Ca
990727-11	Zn、O、P、Ca、Cl
990804-01	O、Na、P、Ca
990804-02	Cu、O、P、Cl、Ca
990804-03	O、Na、P、Ca
990804-04	K、O、Ca、P
990804-05	Ag、O、Ca、P
990804-06	Cu、O、P、Ca、Cl
990804-07	Zn、O、Cl、P、Ca
990804-08	O、Na、P、Ca
990804-09	O、Na、P、Ca
990804-10	Cu、O、P、Cl、Ca
990804-11	O、Na、P、Ca

表五 三氧化二砷不同粒徑之特徵峰訊號強度積分面積計算結果

Diameter	Max 2 θ	Area	FWHM (半高寬)
150 μ m	27.927 \pm 0.048	196.88 \pm 8.30	0.137 \pm 0.0034
75 μ m	27.933 \pm 0.032	235.49 \pm 5.27	0.136 \pm 0.0029

表六 三氧化二砷不同濃度樣品以 Rietveld Method 計算結果

As ₂ O ₃ 配製濃度(%)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
TOPAS 計算濃度(%)	0.41	0.92	1.76	2.79	3.73	4.82

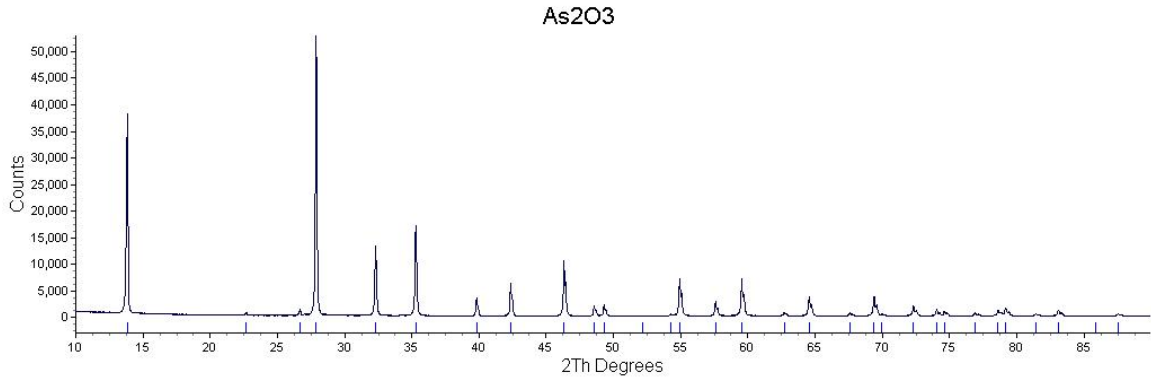


圖 1 毒化物三氧化二砷標準品之 XRD 圖譜

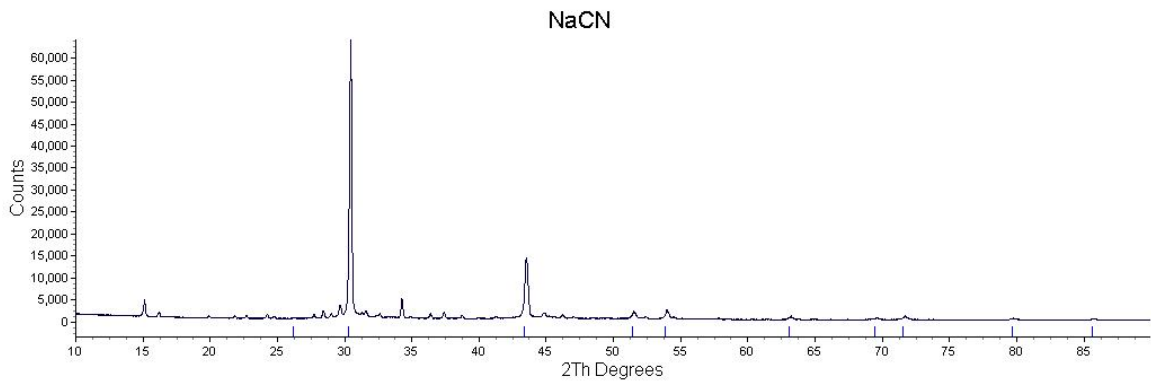


圖 2 毒化物氰化鈉標準品之 XRD 圖譜

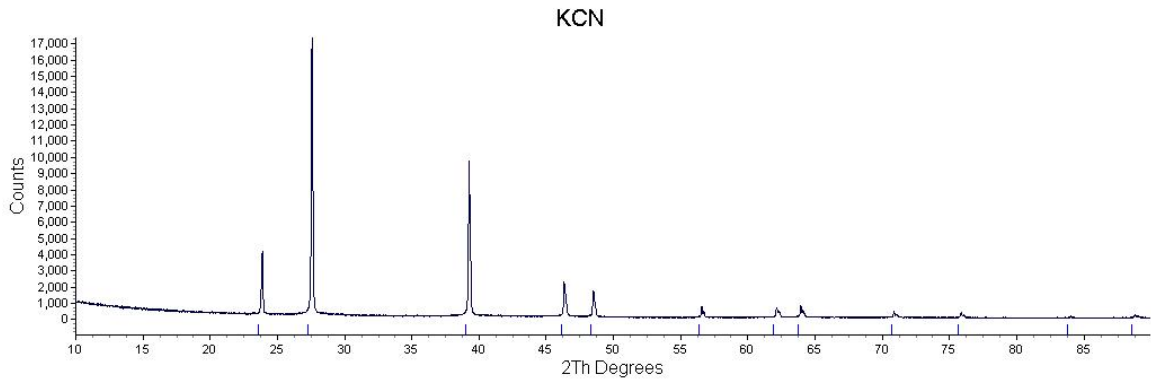


圖 3 毒化物氰化鉀標準品之 XRD 圖譜

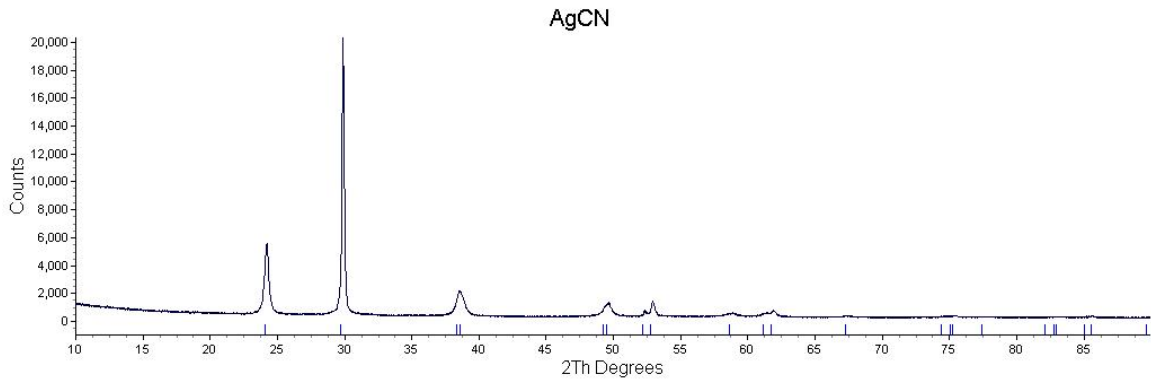


圖 4 毒化物氰化銀標準品之 XRD 圖譜

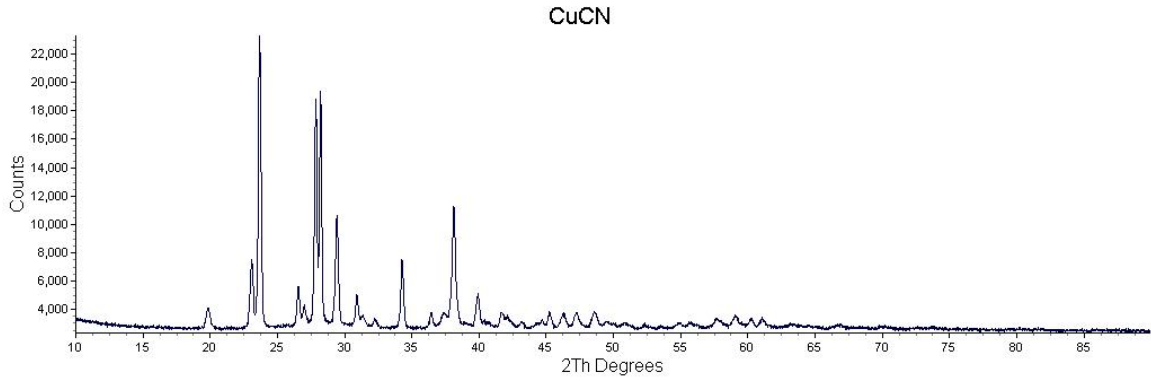


圖 5 毒化物氰化亞銅標準品之 XRD 圖譜

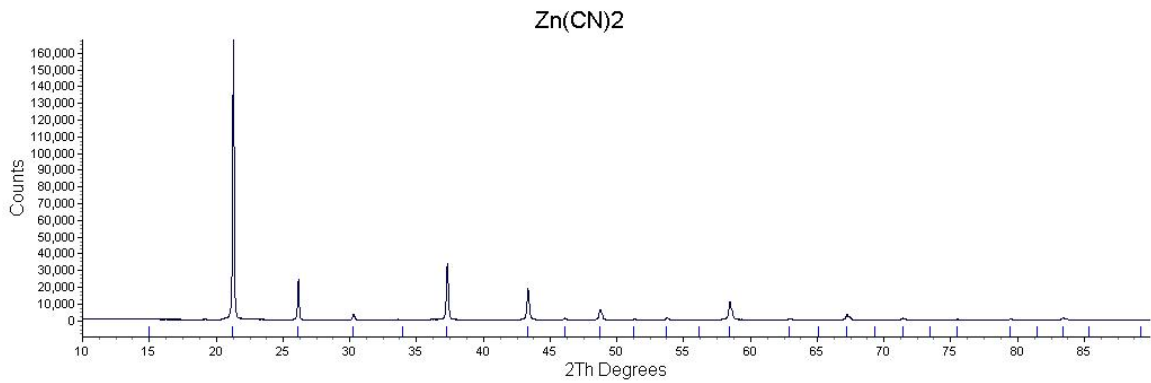


圖 6 毒化物氰化鋅標準品之 XRD 圖譜

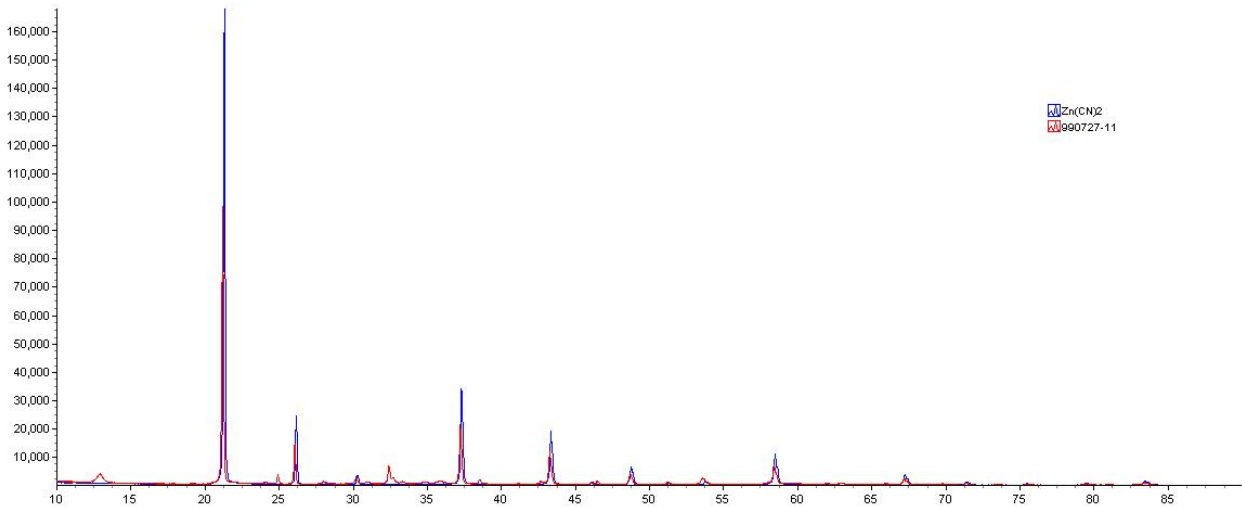


圖 7 工廠樣品 990727-11 與氰化鋅標準品之 XRD 圖譜

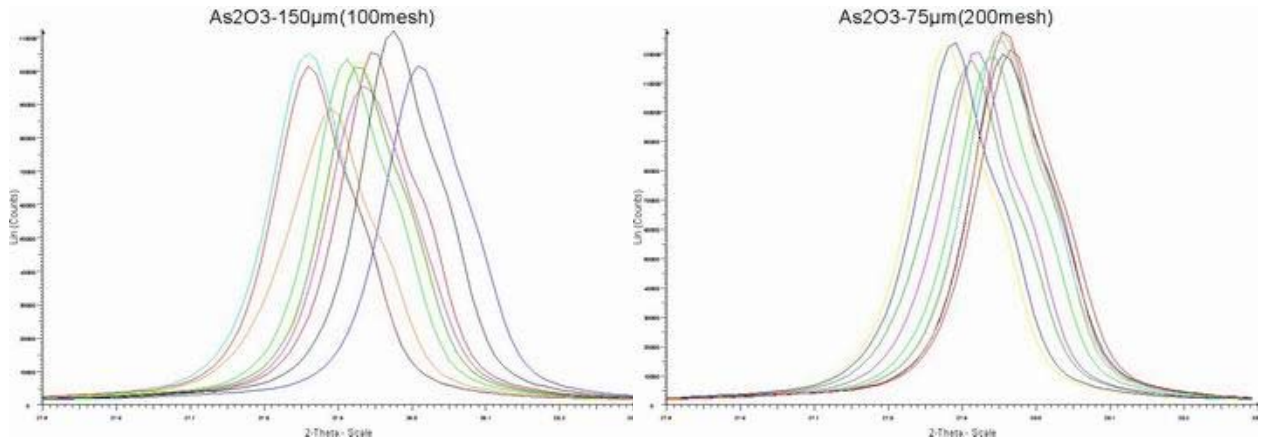


圖 8 三氧化二砷標準品不同粒徑於 $2\theta = 27.93^\circ$ 之 XRD 圖譜比較

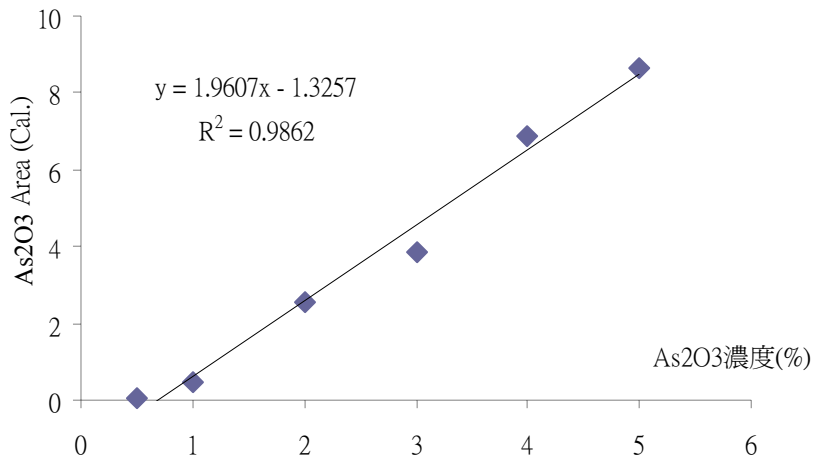


圖 9 三氧化二砷標準品與 TiO_2 檢量線

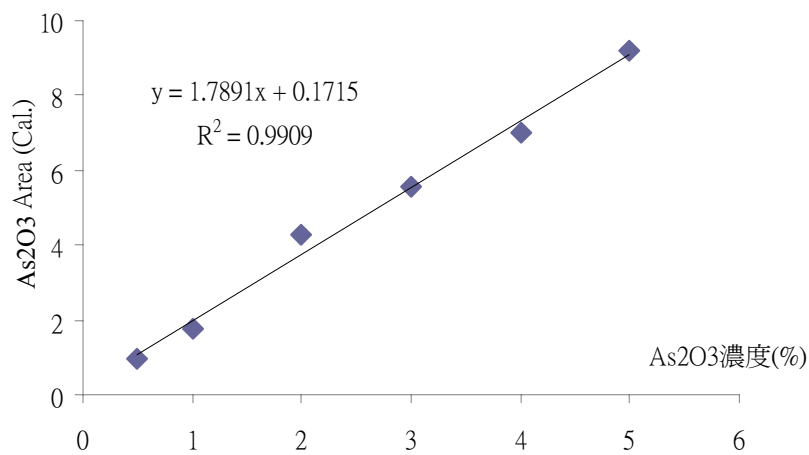


圖 10 三氧化二砷標準品與 Al_2O_3 檢量線

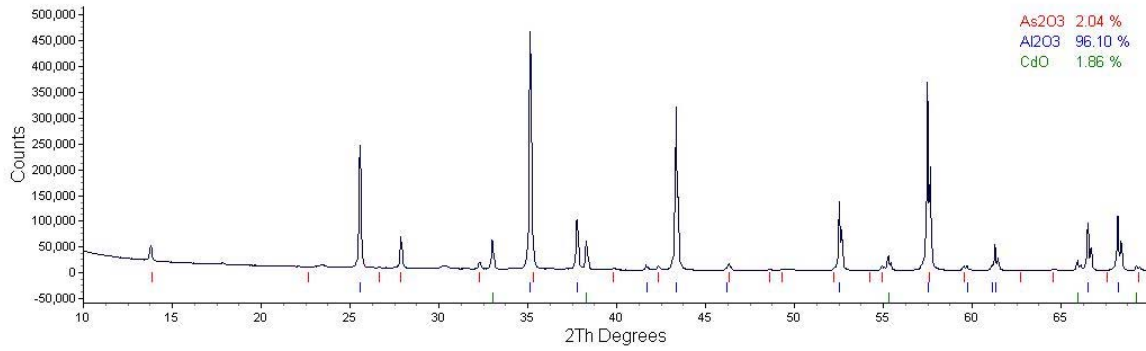


圖 11 三氧化二砷 2%與氧化鎘 2%與 Al₂O₃ 混合樣品定量分析