

出國報告(出國類別：研習)

「穩定性同位素技術用於環境污染物 鑑識」出國研習報告

服務機關：行政院環境保護署環境檢驗所

姓名職稱：陳麗霞 科長

派赴國家：美國

出國期間：中華民國 101 年 11 月 6 日至 11 月 16 日

報告日期：中華民國 102 年 1 月 23 日

摘要

101 年 11 月 6 日至年 11 月 16 日赴美研習「穩定性同位素技術用於環境污染物鑑識」。先參加 2012 年「美國國家地下水協會 (National Ground Water Association, NGWA)」於佛羅里達奧蘭多 (Orlando, Florida) 舉辦之「環境同位素在地下水資源和污染水文中之應用 (Environmental Isotope in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology)」研習課程，再赴「美國內政部地質調查所 Reston 穩定同位素實驗室 (U.S. Geological Survey (USGS) Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL))」參觀訪問。

參加「環境同位素在地下水資源和污染水文中之應用」研習，課程內容主要包括：環境同位素基本原理及應用介紹、以穩定性環境同位素研究地下水資源問題、地下水定年方法、農業和城市環境的地下水污染物、地下水污染的工業污染源、同位素分析追查有機物的來源和降解、以及案例分析等。

參觀訪問「美國內政部地質調查所 Reston 穩定同位素實驗室」，除參觀實驗室儀器、學習該實驗室的優點外，並學習無機污染物同位素分析技術，包括：「水中氫同位素檢測」、「水中氧同位素檢測」、「水中硫酸根離子的硫同位素檢測」、「水中硝酸根離子的氮和氧同位素檢測」、「水中胺根離子的氮同位素檢測」、「水中溶解性無機碳的碳同位素檢測」、「固體中總碳和總氮同位素檢測」、「固體中硝酸根離子的氮和氧同位素檢測」、「固體中總硫同位素檢測」等。

報告大綱

一、目的	4
二、行程表	5
三、研習記要	6
四、心得與建議	22
五、參考資料	23
附件一 Agenda for 「Environmental Isotope in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology」及學員名單	25
附件二 本次研習相關相片	27

一、目的

本所目前購有德國 Thermo-Fisher 公司所製造的穩定性同位素質譜儀 (IRMS)，以及可以串接於 IRMS 上之氣相層析儀(GC)、元素分析儀(EA)、及熱轉換元素分析儀(TC/EA)，並已嘗試將所購買儀器應用於多環芳香烴 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、異丙醇 (Isopropanol, IPA)、總石油碳氫化合物 (Total petroleum hydrocarbons, TPH) 等鑑識分析上。此行主要目的為先參加 2012 年「美國國家地下水協會 (National Ground Water Association, NGWA)」於佛羅里達奧蘭多 (Orlando, Florida) 舉辦之「環境同位素在地下水資源和污染水文中之應用 (Environmental Isotope in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology)」研習課程，學習穩定性同位素原理及應用、污染來源鑑識等理論。然後再參觀訪問「美國內政部地質調查所 Reston 穩定同位素實驗室 (U.S. Geological Survey(USGS) Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL))」，擷取該實驗室的優點，並學習環境污染物穩定性同位素分析技術，以提升現有機台之應用效能，作為未來鑑識發展之用。

二、行程表

日期	地點	說明
11/6(二)~11/7(三)	台北→日本→明尼亞波利→佛羅里達	去程(日本、明尼亞波利轉機)
11/8(四)~11/9(五)	佛羅里達	參加「環境同位素在地下水資源和污染水文中之應用」短期課程
11/10(六)	佛羅里達→亞特蘭大→華盛頓	去程(亞特蘭大轉機)
11/12(一)~11/14(三)	維吉尼亞	參訪「美國內政部地質調查所 Reston 穩定同位素實驗室」
11/15(四)~11/16(五)	華盛頓→底特律→日本→台灣	回程(底特律、日本轉機)

三、研習記要

(一)「環境同位素在地下水資源和污染水文中之應用 (Environmental Isotope in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology)」

短期研習課程：

本研習主要係採授課方式教學，受訓學員共 12 人，分別來自台灣(1)、美國(8)、加拿大(3)，其中一位是美國大學教授，其餘皆為從事環境同位素相關工作之水文地質專家、環境工程師、或化學專家。課程由 2 位加拿大不同大學知名教授，Ian Clark(擅長無機物同位素研究) 及 Ramon Aravena (擅長有機物同位素研究)，以投影片方式授課，並讓學員隨時發問，課程內容如下⁽¹⁾：

時間 (2012.11.08)	課程內容
7:30 a.m.	報到
8:00 a.m.	課程介紹，及環境同位素介紹 • 穩定和放射性的同位素的基本原理 • 同位素在水文學的應用 • 同位素分餾-在水文循環的理論與應用
10:00 a.m.	休息
10:15 a.m.	以穩定性環境同位素研究地下水資源問題 • 追蹤地下水的補給起源 • 蒸發和水平衡的確認和定量 • 地下水/地表水的相互作用 • 以同位素追蹤地下水混合狀態 • 溫帶和半乾旱地區地下水補給的案例研究
12:00 p.m.	午餐
1:00 p.m.	地下水定年--地下水循環率 • 以氫方法研究現代的地下水 • 以放射性碳研究古地下水
3:00 p.m.	休息
3:15 p.m.	同位素採樣和分析程序 • 目的和數據要求

	• 審查分析方法
5:00 p.m.	課程結束
時間 (2012.11.09)	課程內容
8:00 a.m.	環境同位素在污染水文地質簡介 • 應用範圍 • 常規方法和同位素技術
10:00 a.m.	休息
10:15 a.m.	農業和城市環境的地下水污染物 • 硝酸鹽的來源和轉化 • 河岸帶硝酸鹽衰減作用 • 從野外至地下含水層的滲透 • 由於污水和供水管系統洩漏所造成的影響
12:00 p.m.	午餐
1:00 p.m.	地下水污染的工業污染源 • 燃料和 DNAPL 洩漏-特定化合物同位素分析，以追查有機物的來源和降解 • 以高錳酸鹽現場監控氯化溶劑的氧化狀態
3:00 p.m.	休息
3:15 p.m.	地下水污染的工業源（續） • 在工業用地的氨來源和轉換
4:30 p.m.	專題：如果學員有興趣、時間充裕時，將討論應用同位素於垃圾掩埋場的研究
5:00 p.m.	課程結束

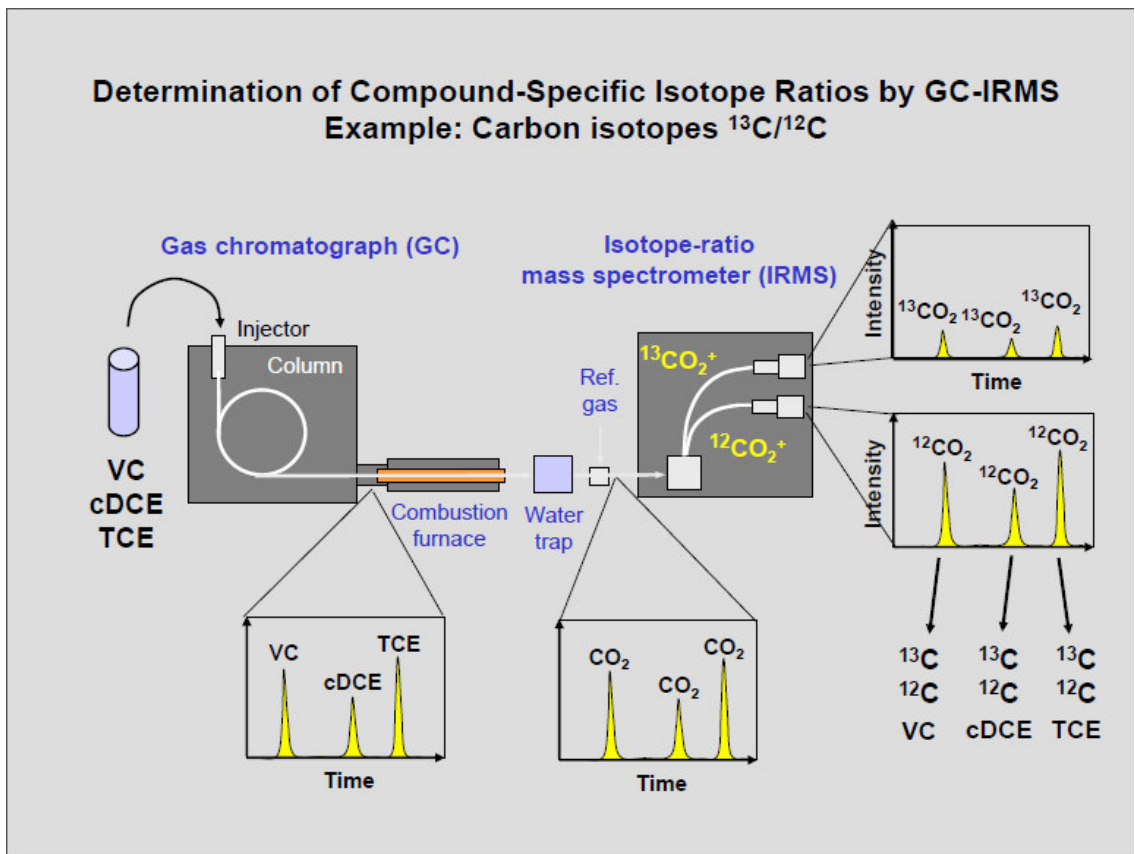
(二) 研習重點摘錄如下：

1. 穩定性同位素質譜儀原理：C、H、O、N、S 等為化合物中常見之元素，這些元素都有數量不等的穩定性同位素(Stable Isotope)成份存在於自然界中，相同物質中穩定性同位素在環境中分佈情形會因其物理作用、化學作用、或生物降解等因素影響，產生同位素分餾(isotope fractionation)現象，而使得即使相同的物質，彼此間的同位素含量有所差異。IRMS 是一種可以偵測不同穩定性同位素之質譜儀，先將待測樣品所含之 C、H、O、N、S 等元素轉變成 CO₂、H₂、CO、N₂、SO₂ 再以電子游離的方式，將之形成帶正電的離子之後，利用電場(HV)和磁場(B)的交互作用，一次針對一種

元素的穩定性同位素進行分析。將不同質量數的離子導入不同的離子收集器-法拉第杯中，計算與最大同位素含量之比值，並與國際公認的標準品之同位素比值互相比較，以求得國際一致標準的同位素比值，藉以鑑別該樣品中該元素之穩定同位素含量。若是在穩定性同位素質譜儀前先以氣相層析儀將樣品中各個成分加以分離，即可檢測個別化合物穩定性同位素（Compound-Specific Isotope Analysis, CSIA）一般計算穩定性同位素（以碳為例）含量的公式為：

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\frac{R_s - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \right] * 1000$$

$$R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$$



圖一 以 GC-IRMS 檢測個別化合物穩定性同位素示意圖

2. 地下水定年

測定地下水的年代有助於了解地下水的補注量、流速和流向，進而探討地

下水污染物的擴散等現象。地下水的主要來源有兩種：一種是在隨著地層沉積物堆積而留存至今的水，另一種是在地層堆積後，才由地表滲入補注的地下水。前者地下水的年齡接近沉積的年代；後者地下水的年齡則因地下水流速、流向與距補注區的不同而定。

地下水定年的方法，常用者為：放射性碳（碳-14）定年法與氚定年法。氚定年法用於測定五十年內的現代地下水；碳-14 定年法主要用於測定一千年至三萬年內的地下水。

自然界中碳的含量相當穩定， ^{12}C 約占 98.89%， ^{13}C 約占 1.11%， ^{14}C 約占 $10^{-13}\%$ 。 ^{14}C 為放射性同位素，含量極微少， ^{14}C 會還原成 ^{14}N 並釋放出一個 β 粒子及能量，其半衰期為 5730 年，水進入地下與大氣隔絕， ^{14}C 的定年法是利用地下水中的含碳物質，包括碳酸根離子、二氧化碳等，所含的 ^{14}C 的比例，來計算地下水的年代，可測定的最大年代約 3 萬年。氚為放射性同位素，本來在自然界中含量極微少，約為 $10^{-15}\%$ ， ^3H 會還原 ^3He 並釋放出一個 β 粒子及能量，其半衰期為 12.4 年。但在 1954 年，人類進行氫彈核爆，使得大氣中氚的含量升高至數百倍，1962 年到達最高峰，之後又慢慢下降，水進入地下與大氣隔絕，即可利用氚的濃度來確定地下水是否為最近 50 年的現代地下水。

3. 以穩定性環境同位素研究地下水資源問題

地下水資源是人類重要的水源之一，研究地下水的組成及年代，對於地下水是否可持續開發利用，是具有非常重要的意義。地下水資源的可更新性是依據地下水補給、流入、流出狀況一個的綜合指標，可透過分析地下水在含水層中的滯留時間以及地下水的年齡來推測地下水的可更新性。利用環境同位素技術來研究地下水的起源、補給等條件，進而分析含水層系統中地下水的移動時間和水資源的可更新性，是目前國內外較為新穎的方法。案例說明：在農業灌溉區以同位素追蹤地下水補給（Tracing Ground Water

Recharge in an Agricultural Watershed with Isotopes)⁽²⁾

地下水是農業灌溉區的主要水源，加拿大安大略東部的農業灌溉區超過 20 %面積是種植玉黍蜀，所使用之硝酸鹽（肥料）及農藥，會影響地下水的品質，造成地下水水質改變，爲了要評估該農業區對地下水的影響，本研究針對 12 口井及河水，每月監測地下水位、地球化學（TOC、pH、TDS、 HCO_3^- 、 SO_4^{4-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ ）、環境同位素（ $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ），歷經 14 個月監測。

由季節性水位的變化，地下水補助（recharge）主要集中於春季及秋末，因爲此時水蒸發最小及地下尚未結冰。由 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ （地下水及河水）相對於月份作圖，在初夏，地下水及河水的 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 相近，顯示在初夏降雨時，雨水也會注入地下水；在三月融雪時，河水的 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 會降低很多，地下水的 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 也會下降，顯示雪水可能注入地下水；在六月至七月時，地下水位下降，但地下水及河水的 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 相近，顯示此時仍有地下水補注；所以由不同監測井及河水的 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 變化，可看出地下水補助的情況。

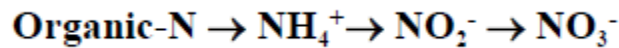
由各口井的地球化學（TOC、pH、TDS、 HCO_3^- 、 SO_4^{4-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ ）相關資料，可以發現與區域土地利用活動有關，例如：肥料的施用、灌溉區的鹽類等及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可被用於區別地下水補注的來源。

地下水中溶解性無機碳（Dissolved Inorganic Carbon, DIC）的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ，主要來自土壤中的二氧化碳（soil CO_2 ）， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 與植物種類（自然生長的植物（樹及灌木）、玉黍蜀植物）有關。在春季及秋末高水位的季節， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 介於 -13 至 -16‰，顯示 DIC 主要來自於 C3 植物（自然生長的植物），在夏季及冬季低水位的季節， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 介於 -11 至 -7‰，偏向正值，顯示 DIC 主要來自於 C4 植物（玉黍蜀植物）。

在高水位的季節，溶解性有機碳（Dissolved Organic Carbon, DOC）濃度較高（10~30 mg-C/L），顯示有機物質可能經由滲透進入地下水層。

4.地下水污染的來源與污染物

大量化學肥料和農藥也可能通過土壤滲透等方式污染地下水，譬如：農業施肥，導致地下水氨氮、硝酸鹽氮、亞硝酸鹽氮污染超過標準，農藥的使用，雖可殺死害蟲、使農作物生長快速，但亦可能會污染土壤或地下水。家庭污水的排放，也可能污染河川，甚至地下水。工業廢水的排放、工業固體廢物堆存場地、垃圾填埋場、礦山開採場地、石油化工行業生產（包括勘探開發、加工、儲運和銷售）等行爲，若處理不當時，皆有可能污染地下水源。

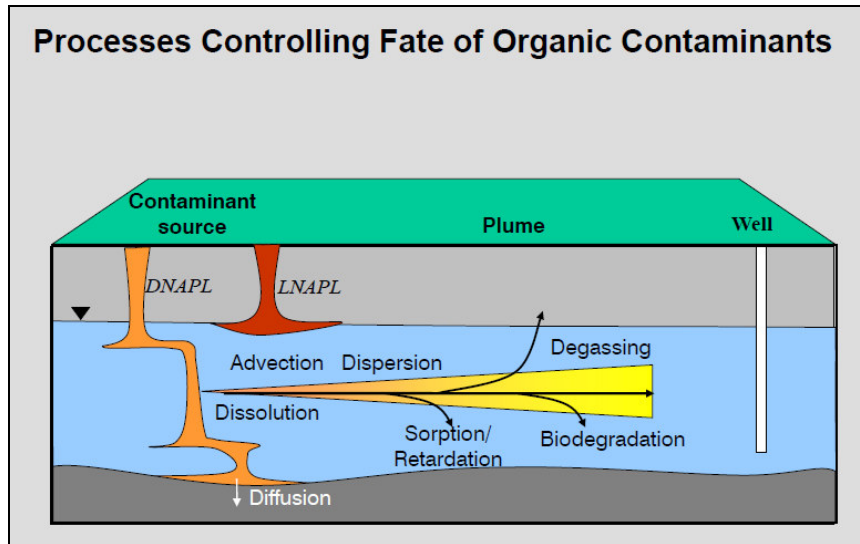


美國地質調查局(U.S. Geological Survey, USGS)國家水質評估計劃，在 1985 年至 1995 年間，調查地下水中揮發性有機化合物。針對未受污染的地下水進行調查，排除受污染地區的地下水，採集 2948 口井之地下水樣品，檢測 60 種揮發性有機化合物(VOCs)的含量，並評估 60 個揮發性有機化合物(VOCs)。除 1,2-dibromo-3-chloropropane (報告偵測極限爲 1.0 $\mu\text{g/L}$) 外，其餘揮發性有機化合物之報告偵測極限爲 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。一般而言，VOC 濃度很低，有 56% VOC 濃度是小於 1 $\mu\text{g/L}$ 。最常檢測到的 5 種揮發性有機化合物污染物，依次爲：Trichloromethane、甲基第三丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)、Tetrachloroethene、Trichloroethene、1,1,1-Trichloroethane。其中 4 種是含氯有機溶劑，含氯有機溶劑絕大多數來自乾洗店使用之清洗劑。

5.以同位素分析追查有機物的來源和降解

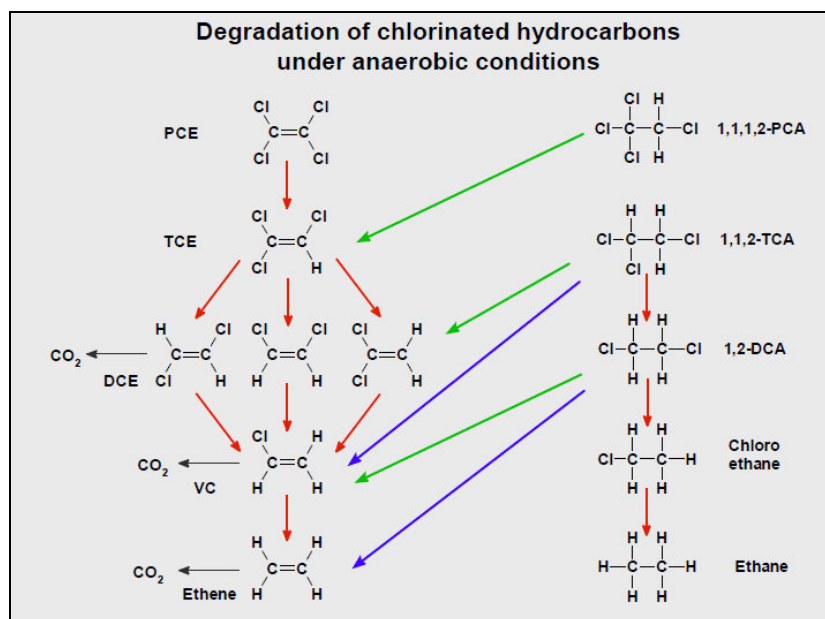
在許多現存的和以前的工業區，廢棄物處置場址，因爲將含鹵有機化合物排放到環境中，以致於土壤和地下水受到該類化合物的污染。因爲含鹵有機化合物比水重，當它們被釋放到地下時，傾向於吸附到土壤，並會產生 DNAPL (dense non-aqueous phase liquid, 重質非水相溶液)。DNAPL 可藉由擴散作用(diffusion)至地下水下層土壤的深層中、或溶解(dissolution)在水

中、或經對流傳播 (advection dispersion) 至更遠的地方、或被滯留在地下水下層土壤、或經生物降解 (biodegradation) 成其他物質，形成含水污染團 (plume)。化合物同位素比值會受到污染物的擴散作用 (在污染開始與耗盡 (depletion) 時較為明顯) 及生物降解而改變，故可以使用同位素分析以追蹤有機物的來源和降解現象。



圖二 控制有機污染物宿命之過程

四氯乙烯在厭氧狀態下之降解情形如下圖所示，依次降解為三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯、乙烯。



圖三 四氯乙烯在厭氧狀態下之降解情形

6. 案例分析：以化合物特定同位素分析岩床含水層的 TCE 指紋鑑定

(Fingerprinting TCE in a Bedrock Aquifer Using Compound-Specific Isotope Analysis⁽³⁾)

這篇是上課講師 Dr. Ramon Aravena 參與於 2012 年 10 月發表在 *Ground Water* 期刊上的文獻。加拿大安大略省圭爾夫 (Guelph, Ontario) 有一口水井，因受到三氯乙烯 (Trichloroethylene, TCE) 的汙染，在 1994 年被迫停止使用。因為這口井位於破碎的岩床含水層，附近許多工廠都生產三氯乙烯，作者以 2 維特定化合物同位素碳 (^{13}C) 和氯 (^{37}Cl) 分析，來探討汙染的來源。

採集這口井和附近相關的許多監測井的水樣 (含淺層、中層及深層地下水)，執行揮發性有機化合物 (organic compounds, VOCs) 濃度 (三氯乙烯及順式-1,2-二氯乙烯) 分析，無機物參數分析 (硝酸根離子、硫酸根離子、溶解性有機碳、二價錳離子、亞鐵離子)，及三氯乙烯 (Trichloroethylene, TCE) 及順式-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene) 進行特定化合物同位素碳 (C) 和氯 (Cl) 分析。根據汙染場址歷史、分析結果、地下水流向、碳 (^{13}C) 和氯 (^{37}Cl) 同位素數據以及統計分析來進行評估，成功地將井水的汙染源與監測井水樣的汙染源區分開來。

(二) 參觀訪問「美國內政部地質調查所 Reston 穩定同位素實驗室 (U.S. Geological Survey(USGS) Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL))」重點整理如下：

1. RSIL 於 1978 年成立，Dr. Coplen 為實驗室主管，是一位資深人員，學識經驗豐富，自實驗室成立即任職至今。RSIL 擁有 6 台同位素比質譜儀，搭配不同的周邊設備，執行各種同位素分析。RSIL 使用同位素比質譜儀執行水資源和環境品質方面的研究，除開發新方法之外，主要是在檢測含氧、含硫、含碳、含氫、含氮物質中氧、硫、碳、氫、氮的同位素比值。
2. RSIL 目前主導「同位素分餾計畫」(Isotope Fractionation Project)，由各州將規劃送驗之樣品寄至 RSIL，進行水及土壤中同位素比值檢測分析，建

立全國同位素資料庫，研究這些元素在水文和生物地球化學系統移動的情形，了解供水系統的持續發展的可能性、地下水和地表水間相互之作用情形、古氣候歷史、生物養分循環、地下水受污染狀況、以及自然復育的可能性。

3. RSIL 可提供美國地質調查局 (USGS) 以及其他地區樣品分析的服務。本次參訪期間，除參觀實驗室儀器、學習該實驗室的優點外，因實驗室正進行多項同位素比值檢測分析，於是就地觀摩，學習無機污染物同位素分析技術，包括：「水中氫同位素檢測」、「水中氧同位素檢測」、「水中硫酸根離子的硫同位素檢測」、「水中硝酸根離子的氮和氧同位素檢測」、「水中胺根離子的氮同位素檢測」、「水中溶解性無機碳的碳同位素檢測」、「固體中總硫同位素檢測」、「固體中總碳和總氮同位素檢測」、「固體中硝酸根離子的氮和氧同位素檢測」。其方法原理及操作方式摘要說明如下：

(1) 水中氫同位素檢測⁽⁴⁾

摘要：水樣裝入玻璃容器中，加入鉑棒當作催化劑，將上面空氣抽去，加入 H₂，使水中氫與氣態氫平衡（樣品被搖動以增加平衡速率）。

氫原子交換的反應式： ${}^1\text{H}^2\text{H} + {}^1\text{H}^1\text{HO} \leftrightarrow {}^1\text{H}^1\text{H} + {}^1\text{H}^2\text{HO}$

樣品平衡最少 1 小時。吸取部份 H₂（氫氣會攜帶微量的水），經捕捉管（外圍充滿液氮）除水，以雙入口同位素比值質譜儀（dual inlet isotope-ratio mass spectrometer, DI-IRMS）檢測穩定性氫同位素組成。同時檢測主要成分 $m/z\ 2 = \text{H}_2 = {}^1\text{H}^1\text{H}^+$ 、 $3 = \text{H}_2 = {}^2\text{H}^1\text{H}^+$ 經電腦擷取數據，並用軟體計算，檢測結果以「氫同位素 ($\delta^2\text{H}$)」表示。

參考物質：水。

採樣：樣品採集於 60 mL 玻璃瓶，蓋上蓋子（Polyseal conical insert cap），以降低蒸發。水樣需溢出樣品瓶（至少四分之三滿），以減少頂空體積。水中加入 5 g 銅粒，氧化水中的 sulfide，乃因在分析氫同

位素時，sulfide 會和 Pt 催化劑反應。

(2) 水中氧同位素檢測⁽⁵⁾

摘要：水樣 2 mL 裝入玻璃容器中，將上面空氣抽去，加入 CO₂，使水樣中之氧與 CO₂ 達成平衡（樣品被搖動以增加平衡速率），吸取部份 CO₂，經乾冰捕捉管除水，以雙入口同位素比值質譜儀（dual inlet isotope-ratio mass spectrometer, DI-IRMS）分析參考物質與未知水樣的穩定性氧同位素組成。同時檢測主要成分 $m/z\ 44 = \text{CO}_2 = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $m/z\ 45 = \text{CO}_2 = {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}$ 、及 $m/z\ 46 = \text{CO}_2 = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}$ ，經電腦擷取數據，並用軟體計算，檢測結果以「氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}$)」表示。

參考物質：水。

採樣：樣品採集於 60 mL 玻璃瓶，蓋上蓋子（Polyseal conical insert cap），以降低蒸發。水樣需溢出樣品瓶後，倒出部分約至四分之三滿，以減少頂空體積。

(3) 水中硫酸根離子的硫同位素檢測⁽⁶⁾

摘要：本方法適用於檢測水中濃度高於 20 mg/L 之硫酸根離子（sulfate）。水中硫酸根離子以 BaCl₂ 在 pH 3 至 4 使之沉澱為 BaSO₄，經過濾、乾燥後，包於錫囊（tin capsule）內，經由 EA 轉換成 CO₂、N₂、S O₂，經 GC 管柱分離，進入 IRMS，同時檢測 $m/z\ 64 = \text{SO}_2 = {}^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $m/z\ 66 = \text{SO}_2 = {}^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ，經電腦擷取數據，並用軟體計算，檢測結果以「硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$)」表示。

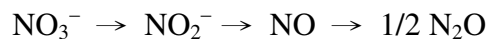
採樣：採樣現場須以離子層析儀或分光光度計檢測 Sulfate 及 sulfide 的濃度，水樣須含高於 20 mg/L 之硫酸根離子（sulfate）濃度，且不可含 sulfide。水樣經直徑 47-mm 0.4 μm PCM 過濾，收集於 1 L 之玻璃瓶或塑膠瓶。

如果水中含有 sulfide，則不可讓水樣曝露於空氣中，防止 sulfide 氧化成 Sulfate，影響分析結果。如果 sulfide 濃度超過 0.01 mg/L 或 Sulfate/sulfide 濃度比小於 40，就要以 1 M HCl 調整水樣至 pH=3 至 4 後，以氮氣曝氣約 10 至 20 分鐘，使 sulfide 濃度小於 0.01 mg/L。

前處理步驟：水樣加入 1 M HCl (約 4 滴) 調整 pH=3 至 4 後，於 90°C 加熱 45 分鐘 (此步驟可將 carbonate 轉變成 CO₂；水樣若含有機物，則需加入 6 mL 6 % H₂O₂ 氧化水中 organic sulfur 至 SO₂，organic carbon 至 CO₂)，加入 5 mL 20 % BaCl₂ 則可生成 BaSO₄，此溶液慢慢冷卻至 50°C 或更低 (一般需隔夜)。以 0.2- μ m GTTP PCM (先秤重) 過濾，以去離子水(DIW) 清洗，置於烘箱在 90°C 乾燥，秤重後，刮下固體，混合均勻 (以刮勺或研磨方式) 存於容器中密封。秤約 0.3mg (\pm 0.010 mg) 樣品於錫杯內、加入 600 μ g of V₂O₅，包裹摺疊起來，經由 EA/IRMS 分析。

(4) 水中硝酸根離子的氮和氧同位素檢測⁽⁷⁾

摘要：本方法用於測定水樣中硝酸根離子 nitrate (NO₃⁻) 中氮及氧之同位素比值， $\delta(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ 簡寫為 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ ，簡寫為 $\delta^{18}\text{O}$ 。水中硝酸根離子，以去氮細菌方法分析。去氮細菌 (*Pseudomonas aureofaciens*) 可將 NO₃⁻ 轉換成 N₂O:



N₂O，經去水 (a layered Mg(ClO₄) /Ascarite trap)、被捕捉管 (存放於液態氮中) 吸附。當執行分析時，N₂O 可被釋放出來，經 GC 管柱分離，進入 IRMS，同時檢測主要成分 m/z = 44 = N₂O = ¹⁴N¹⁴N¹⁶O、m/z = 45 = N₂O = ¹⁴N¹⁵N¹⁶O 或 ¹⁴N¹⁴N¹⁷O、m/z = 46 = N₂O = ¹⁴N¹⁴N¹⁸O。

採樣：樣品採集於高密度 PE 瓶 (high-density polyethylene scintillation vial with Polyseal cap)，樣品需約 125 mL，冷凍或存於 4 °C，以降低

微生物的活性，水樣須經 0.45- μ m 過濾，樣品最低濃度為 0.03 mg 氮/kg 樣品。

前處理：去氮細菌培養：培養 *P. aureofaciens* 菌株。使用 tryptic soy broth (TSB) medium，加入 10 mM NO_3^- 及 15 mM NH_4^+ 。細菌首先在試管中 (5 mL) 中培養一天，然後再轉移到含有 500 mL 培養基的無菌 580 mL 血清瓶培養。經過 5 至 10 日培養，離心收集，加入 100 mL 不含 NO_3^- 的 (TSB) medium，將此濃縮細菌 3 mL 加入 20 mL 頂空小瓶 (headspace vial) 中。用鐵氟龍襯裡的矽氧烷墊片 (Teflon-lined silicone septum) 密封小瓶，並用氦氣吹洗 1 小時。此時，在小瓶中的 TSB 應該不含 NO_3^- 和亞硝酸根 (NO_2^-)，頂部空間應該充滿 He，而無 NO_2^- 。上述所製備的小樣品瓶加入含有 NO_3^- 約 1 至 10 mL 的水樣，以達到被分析物 N_2O 的濃度約為 10~20 nmol。樣品瓶倒置，以至少 2 小時，以確認當 NO_3^- 轉化為 N_2O 時，並無任何洩漏，放置於 32-position aluminum tray that is accessed by the autosampler。分析樣品時，以 ISODAT 2.0 mass spectrometer program 自動控制，氦氣 30 mL/min 吹洗 13 分鐘後，經去水、去揮發性有機蒸氣、去二氧化碳後，以 EA/IRMS 分析。

(5) 水中胺根離子的氮同位素檢測⁽⁸⁾

摘要：本方法用於測定水樣中胺根離子 (NH_4^+) 中氮之同位素比值， $\delta(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ 簡寫為 $\delta^{15}\text{N}$ 。水樣加入 MgO，提高 pH 值在 9 以上，以便將 NH_4^+ 轉變成 NH_3 氣體，通過含飽和硫酸氫鈉的玻璃纖維 (GF) 過濾器 (以 polypropylene membrane filters 包裹)，可生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，含有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之 GF 乾燥後，經由 EA 燃燒轉換成 CO_2 、 N_2 、 SO_2 ，經 GC 管柱分離，進入 IRMS，同時檢測主要成分 $m/z\ 28 = \text{N}_2 = ^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ ； $m/z\ 29 = \text{N}_2 = ^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 。

採樣

樣品採集於高密度 PE 瓶 (high-density polyethylene scintillation vial with Polyseal cap)，樣品需約 1000 mL，採樣瓶需以水樣潤濕，水樣須經 0.45- μ m 過濾，留一些頂空，加入濃硫酸使 $\text{pH} \leq 2$ (紀錄添加量)，冷卻或存於室溫，樣品最低濃度為 0.2 mg 氮/kg 樣品。

前處理

組裝擴散裝置：使用手套和一個乾淨的工作台，將 1-cm 直徑含有 20 μ L 的 3 mol/L 的硫酸氫鈉 GF/C 過濾膜，介於兩個聚丙烯濾膜之間。以不銹鋼管平滑端部向下壓上輕微地形成了一個環形，再以不銹鋼管較大口徑的銳利端部向下壓，切出一個圓形的擴散裝置。該擴散裝置可以提前幾天組裝，並儲存在加蓋密封的廣口瓶中。

60 mL 用酸洗過的 HDPE 瓶，加入 2 或 3 μ mol NH_4^+ 30mL 的水樣。
60 mL 用酸洗過的 HDPE 瓶，加入 2 或 3 μ mol NH_4^+ 的同位素參考物質 (200 或 300 μ L of 5 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 以 H_2SO_4 調整至 $\text{pH} = 2$)。分別加入去離子水 (DIW) 使液體總體積至 30mL。以 LiOH 調整至 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$ ，分別添加 NaCl，以增加含鹽量至約 35 g/L，可降低 NH_3 的溶解度及增加的溶液的滲透壓，如此可保持擴散三明治的完整性。如果樣品總體積超過 30 mL，計算出的樣品體積，以冷凍乾燥的方式，減少樣品體積。

每個瓶子在含有樣品或參考物質溶液的瓶子，放入組裝擴散裝置，加入 MgO (0.35–1.0 g)，以提高 pH 值，並轉換 NH_4^+ 至 NH_3 ，立即將瓶子蓋好，以防止氣態 NH_3 丟失。以相同體積的 DIW，依同樣的方式製備一個方法空白樣品。置於 45°C 下，旋轉反應 72 小時。取出後，置於個別的瓶子，在真空烘箱 40°C 下乾燥 2 小時。將含有樣品之瓶子放入玻璃乾燥器 (glass desiccator) 內含一小杯濃硫酸置於乾燥器的底層。在乾燥器中乾燥 24 小時後，瓶子被移出，蓋上蓋子，

可以儲存長達 2 週。執行 IRMS 分析 $\delta^{15}\text{N}$ 時，將 GF/C 過濾膜取出，裝入錫箔膠囊，折疊起來，以 EA-IRMS 進行分析。

(6) 水中溶解性無機碳的碳同位素檢測⁽⁹⁾

摘要：本方法用於測定水中溶解性無機碳 (dissolved inorganic carbon (DIC)) 之碳同位素比值, $\delta^{13}\text{C}$ 。加入 ammoniacal strontium chloride (SrCl_2) solution 與水中 DIC 形成 strontium carbonate (SrCO_3) 沉澱, SrCO_3 與 100-percent phosphoric acid (H_3PO_4) 作用產生 CO_2 , 收集、純化後, 以 dual inlet isotope-ratio mass spectrometry (DI-IRMS) 分析, 主要成分 $m/z\ 44 = \text{CO}_2 = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$; $m/z\ 45 = \text{CO}_2 = {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 及次要成分 $m/z\ 46 = \text{CO}_2 = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 計算出 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

採樣

樣品採集於高密度 PE 瓶 (high-density polyethylene scintillation vial with Polyseal cap), 先裝滿水樣後, 再倒出約 15 mL。樣品需 250 mL~1 L, 樣品瓶要蓋緊, 避免外界 CO_2 的污染。最低 SrCO_3 (dry weight) 濃度為 50 mg。樣品保存於 4°C 。

前處理

每 100 mL 水樣加入 1 mL ammoniacal strontium chloride (SrCl_2) solution, 在常溫下, 靜置 24 小時, 以 0.45 μm 過濾, 以蒸餾水沖洗, 使得成爲中性, 取出轉移至 glass Petri dish, 在 90°C 烘乾, 以 250- μm 過篩, 秤取約 35 mg, 置於反應管中, 另一側的玻璃管中加入 2 mL of 100-percent H_3PO_4 反應, 將上面空氣抽去後, 將 2 mL of 100-percent H_3PO_4 傾斜倒至反應管中, 產生之 CO_2 , 經冷凍純化, 以 DI-IRMS 分析。

(7) 固體中總硫同位素檢測⁽¹⁰⁾

摘要：固體樣品經由 EA 轉換成 CO_2 、 N_2 、 SO_2 , 經 GC 管柱分離, 進入 IRMS, 同時檢測 $m/z\ 64 = \text{SO}_2 = {}^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $m/z\ 66 = \text{SO}_2 = {}^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 。

採樣

樣品採集於高密度 PE 瓶 (high-density polyethylene scintillation vial with Polyseal cap)，樣品最低濃度為 1 mg 硫/g 的樣品，不須添加保存劑。

參考物質：barium sulfates (BaSO₄)

前處理

樣品置於烘箱在 90°C 乾燥，磨成 100 至 200 μm。秤約 0.3mg 樣品於錫杯內、加入 600 μg of V₂O₅，包裹摺疊起來。【樣品分析前最好先做 pre-test，如此可確定取樣的重量。】

(8) 固體中總碳和總氮同位素檢測⁽¹¹⁾

摘要：本方法用於測定固體樣品中總氮及總碳之同位素比值，

$\delta(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ 簡寫為 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 簡寫為 $\delta^{13}\text{C}$ 。固體樣品包於錫囊 (tin capsule) 內，經由 EA 轉換成 CO₂、N₂，經 GC 管柱分離，進入 IRMS，同時檢測主要成分 $m/z\ 28 = \text{N}_2 = ^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ ； $m/z\ 29 = \text{N}_2 = ^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ，若是出現 $m/z\ 30 = \text{NO} = ^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ，則表示有汙染或是還原不完全。及主要成分 $m/z\ 44 = \text{CO}_2 = ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ； $m/z\ 45 = \text{CO}_2 = ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 及次要成分 $m/z\ 46 = \text{CO}_2 = ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 。

參考物質：L-glutamic acid (HO₂CCH₂CH₂(NH₂)CO₂H)。

採樣

樣品採集於高密度 PE 瓶 (high-density polyethylene scintillation vial with Polyseal cap)，樣品需 0.15~1 g，樣品最低濃度為 1 mg 氮/g 及 1 mg 碳/g 的樣品，不須添加保存劑。

前處理

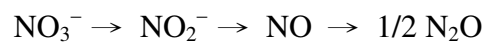
樣品置於烘箱在 90°C 乾燥，磨成 100 至 200 μm。樣品製備流程包括 LIMS-LSI (Light Stable Isotope) 登錄，產生數據表，秤約 0.8 mg (± 0.010 mg) 樣品於錫杯內，包裹摺疊起來。

【樣品分析前最好先做 pre-test (測出 N/C 濃度比例，若是 N/C > 9，則 N 及 C 同位素要分開檢測)，如此可確定取樣的重量。】

(9) 固體中硝酸根離子的氮同位素檢測⁽¹²⁾

摘要：本方法用於測定固體樣品中硝酸根離子 nitrate (NO₃⁻) 中氮及氧之同位素比值，δ(¹⁵N/¹⁴N) 簡寫為 δ¹⁵N、δ(¹⁸O/¹⁶O)，簡寫為 δ¹⁸O。

固體中硝酸根離子可溶於水中 (called leaching)，以去氮細菌方法分析。去氮細菌 (*Pseudomonas aureofaciens*) 可將 NO₃⁻ 轉換成 N₂O:



N₂O 可從水中被萃取出，經去水 (a layered Mg(ClO₄) /Ascarite trap)、被捕捉管吸附，存放於液態氮中。當執行分析時，N₂O 可被釋放出來，經 GC 管柱分離，進入 IRMS，同時檢測主要成分 m/z = 44 = N₂O = ¹⁴N¹⁴N¹⁶O、m/z = 45 = N₂O = ¹⁴N¹⁵N¹⁶O 或 ¹⁴N¹⁴N¹⁷O、m/z = 46 = N₂O = ¹⁴N¹⁴N¹⁸O。

參考物質：KNO₃

採樣

樣品採集於高密度 PE 瓶 (high-density polyethylene scintillation vial with Polyseal cap)，樣品需約 30 g，樣品最低濃度為 0.03 mg 氮/kg 的樣品，樣品須保持乾燥，以防止運送或儲存過程中微生物將含氮物質轉換成 NO₃⁻，不須添加保存劑。

前處理

取樣品約 30 mg，置於 150-mL 燒杯，加入 80 mL 去離子水 (DIW)，攪拌均勻，放置隔夜。過濾、以 10-mL DIW 清洗數次 (總體積不可超過 300 mL DIW)，測定 NO₃⁻ 的濃度。其餘步驟與「水中硝酸根離子的氮和氧同位素檢測」相同。

四、心得與建議

(一)「環境同位素在地下水資源和污染水文中之應用」短期研習：

- 1.課程偏重於穩定性同位素原理及應用、污染來源鑑識等理論。藉由案例分析，可了解到一個成功的污染廠址鑑識，必須透過多方面的配合，包括使用污染場址歷史、水文、地球化學、同位素數據、其他相關數據以及統計分析來進行評估，才有機會揭開污染場址的污染現況。本所未來在執行污染場址鑑識工作時，宜尋求相關領域的專家學者共同合作，才能將同位素分析技術成功地應用於國內現有污染場址。
- 2.探討水中揮發性有機化合物（三氯乙烯等）的碳同位素文獻很多，技術上可行性較高，或許本所未來也可朝此方向發展。

(二)參觀訪問「美國內政部地質調查所 Reston 穩定同位素實驗室 (U.S. Geological Survey(USGS) Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL))：

- 1.本所已建立有機污染物同位素分析技術，藉由本次的參訪，學習到 9 種無機污染物同位素分析技術，可作為未來本所研究的目標。
- 2.RSIL 製備同位素標準物質並提供給消費者購買。目前本所向 NIST 購置 NBS22（為一種 oil）作為碳及氫同位素標準物質，必須小心地以精密天平秤重約 0.2 毫克，置入錫杯中，再包裹起來，以「元素分析儀/同位素比質譜儀」分析。因 RSIL 所製備 NBS22-0.25 μ L 同位素標準物質⁽¹³⁾，將 oil 包裹在銀管 (silver tube) 中，直接以「元素分析儀/同位素比質譜儀」分析。如此，可省去配製標準品的不便與不準確度。建議未來本所亦可購買並使用方便的 NBS22-0.25 μ L 同位素標準物質，將可提升實驗的精密度與準確度。
- 3.本所購置同位素分析儀僅 6 餘年，RSIL 成立有超過 30 年的歷史，檢驗室主管學養俱佳，為人親切，願意分享其心得與經驗，可成為本所未來發展同位素分析的策略夥伴。

五、參考資料

1. 「Environmental Isotope in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology」 研習教材， Ian Clark, Ramon Aravena, National Ground Water Association, 2012.
2. Cane, G., and Clark, I.D., “Tracing Ground Water Recharge in an Agricultural Watershed with Isotopes.” Vol.37, No.1 Ground Water, 1999.
3. Lima, P.L., and Aravena, R., “Fingerprinting TCE in a Bedrock Aquifer Using Compound-Specific Isotope Analysis” Vol.50, No.5 Ground Water, 2012.
4. Révész, K., and Coplen, T.B., “Determination of the $\delta(^2\text{H}/^1\text{H})$ of water.” RSIL lab code 1574, 2008.
5. Révész, K., and Coplen, T.B., “Determination of the $\delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ of water.” RSIL lab code 489, 2008.
6. Révész, K. et. al., “Determination of the $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate in water.” RSIL lab code 1951, 2012.
7. Coplen, T.B. et. al., “Determination of the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in water.” RSIL lab code 2900, 2012.
8. Hannon, J.E., and Böhlke, J.K., “Determination of the $\delta(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ of ammonium (NH_4^+) in water.” RSIL lab code 2898, 2008.
9. Singleton, G.L., et. al., “Determination of the $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in water.” RSIL lab code 1710, 2012.
10. Révész, K. et. al., “Determination of the $\delta^{34}\text{S}$ of total sulfur in solids.” RSIL lab code 1800, 2012.
11. Révész, K. et. al., “Determination of the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of total nitrogen and carbon in solids.” RSIL lab code 1832, 2012.
12. Coplen, T.B., et. al., “Determination of the $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate in solids.” RSIL lab code 2894, 2012.

13. Coplen, T.B., and Qi, H., "Applying the silver-tube introduction method for thermal conversion elemental analyses and a new $\delta^2\text{H}$ value for NBS 22 oil." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2010, 24 (15) : 2269-2276.

附件一之一 Agenda for 「Environmental Isotope in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology」

Day 1 (2012.11.08)	
7 : 30 a.m.	Registration
8 : 00 a.m.	Course introduction and introduction to environmental isotopes <ul style="list-style-type: none"> •Basics of stable and radioactive isotopes •Isotopes routinely used in hydrogeology •Isotopes fractionation — theory and application in the hydrological cycle
10 : 00 a.m.	Break
10 : 15 a.m.	Tackling the problems of groundwater resources with stable environmental isotopes <ul style="list-style-type: none"> •Tracing the recharge origin of groundwater •Identifying and quantifying evaporation and water balance •Groundwater/surface water interaction •Tracing groundwater mixing with isotopes •Case studies of groundwater recharge in temperate and arid regions
12 : 00 p.m.	Lunch (on your own)
1 : 00 p.m.	Groundwater dating — rates of groundwater circulation <ul style="list-style-type: none"> •Tritium methods for modern groundwaters •Radiocarbon for paleo groundwaters
3 : 00 p.m.	Break
3 : 15 p.m.	Isotope sampling and analytical programs <ul style="list-style-type: none"> •Objectives and data requirements •Review of analytical methods
5 : 00 p.m.	Course adjourns for the day

Day 2 (2012.11.09)	
8 : 00 a.m.	Introduction to environmental isotopes in contaminant hydrogeology <ul style="list-style-type: none"> •Range of applications •Routine methods and upcoming isotope techniques
10 : 00 a.m.	Break
10 : 15 a.m.	Groundwater contaminants in agricultural and urban settings <ul style="list-style-type: none"> •Nitrate sources and transformation •Role of riparian zones in nitrate attenuation

	<ul style="list-style-type: none"> •Infiltration from fields to regional aquifers •Impact due to leakage of sewage and water distribution networks
12 : 00 p.m.	Lunch (on your own)
1 : 00 p.m.	Industrial sources of groundwater contamination <ul style="list-style-type: none"> •Fuel and DNAPL spills — compound-specific isotope analysis to trace sources and degradation of organic compounds •Monitoring in situ oxidation of chlorinated solvents by permanganate
3 : 00 p.m.	Break
3 : 15 p.m.	Industrial sources of groundwater contamination (continued) <ul style="list-style-type: none"> •Ammonia sources and transformations at industrial sites •Mining camp — tracing mine inflows, tailings environment
4 : 30 p.m.	Special topic: If the group is interested and if there is sufficient time, application of isotopes in landfill studies will be discussed
5 : 00 p.m.	Course adjourns

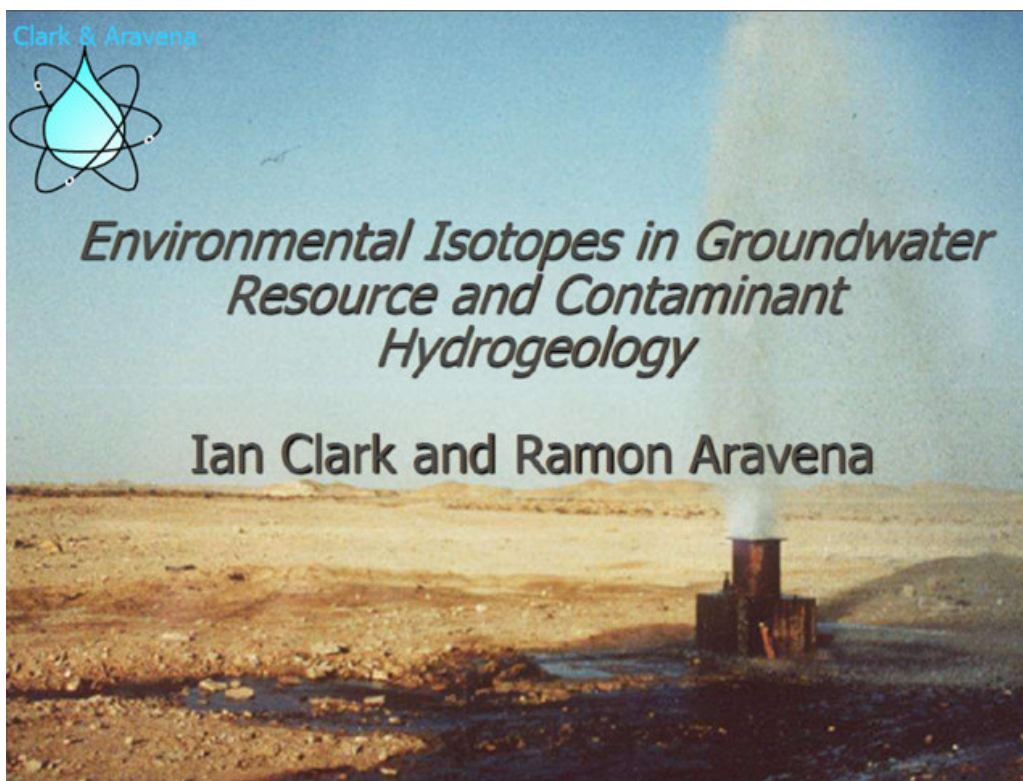
附件一之二「Environmental Isotope in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology」學員名單

NGWA Short Course: Environmental Isotopes in Groundwater Resources and Contaminant Hydrogeology (#394) Orlando, Florida • November 8-9, 2012		
Ramon Aravena University of Waterloo Earth Sciences Waterloo ON Canada	David Barnes University of Alaska Fairbanks Duckering Fairbanks, AK	Michael Bateman Hy-Tech Environmental Services Plant City, FL
Li-Shiar Chen Zhongli City Taiwan	Ian Clark University of Ottawa Ottawa ON Canada	Bruce Fowler Sevee & Maher Engineers Inc. Cumberland Center, ME
Matt Gozdor Geosyntec Riverview, FL	Crystal Klein Golder Associates Ltd Saskatoon SK Canada	Marty Leedy American Electric Power Columbus, OH
Regina Leverette SRPMIC Scottsdale, AZ	Meddie Perry VHB North Ferrisburgh, VT	Marie-Amelie Petre Quebec QC Canada
Crystal Rinas Golder Associates Ltd Saskatoon SK Canada	Nebiyu Tiruneh Nuclear Regulatory Commission Rockville, MD	

附件二 本次研習相關相片



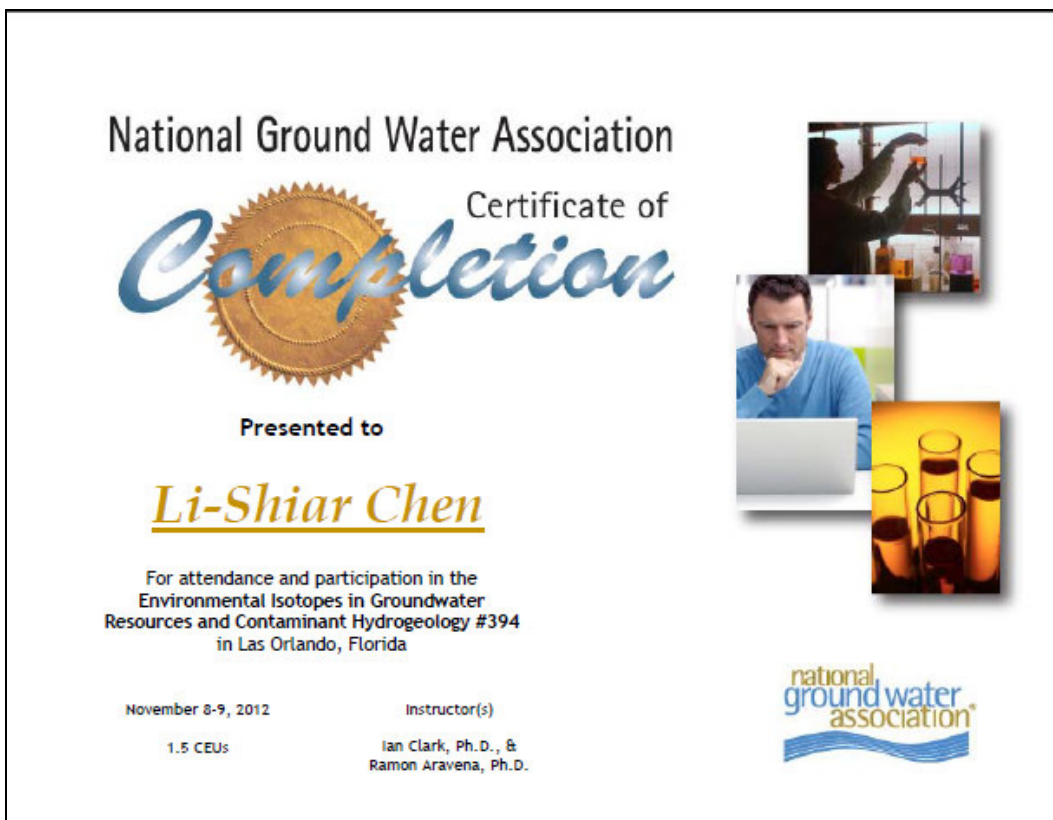
研習課程上課地點



研習課程第一張投影片



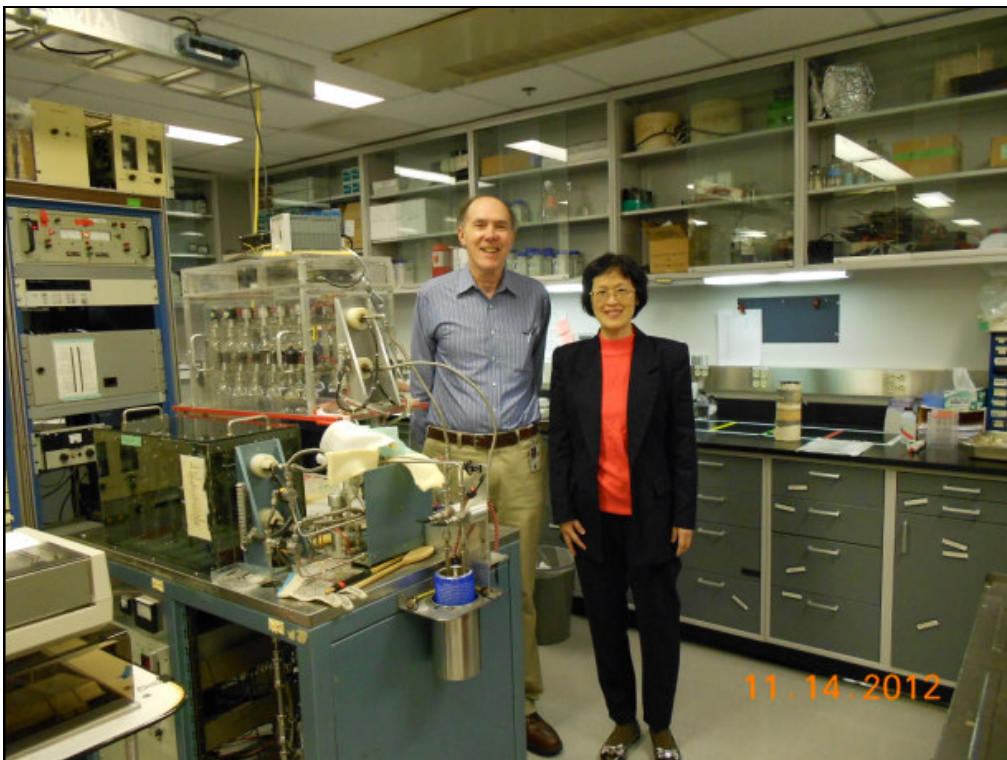
研習上課情形



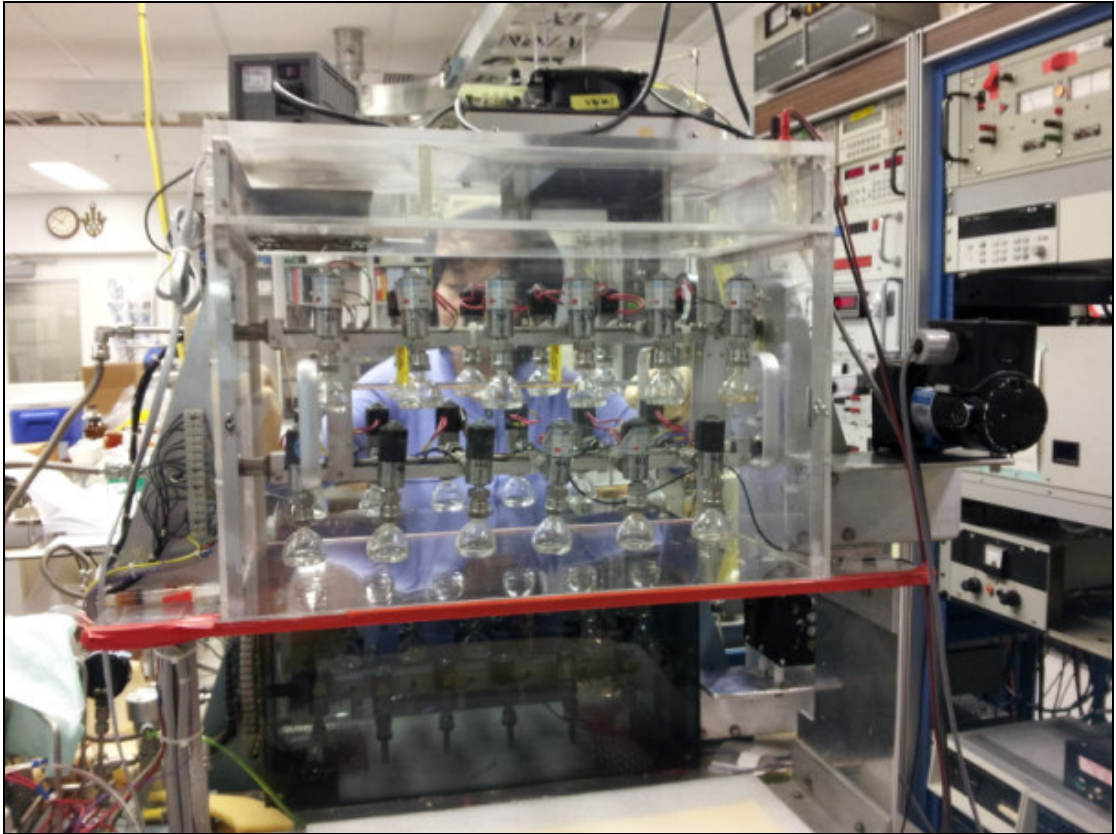
研習課程完成證明



美國內政部地質調查所入口標示牌



與美國內政部地質調查所 Reston 穩定同位素實驗室主任 Dr. Coplen 合影



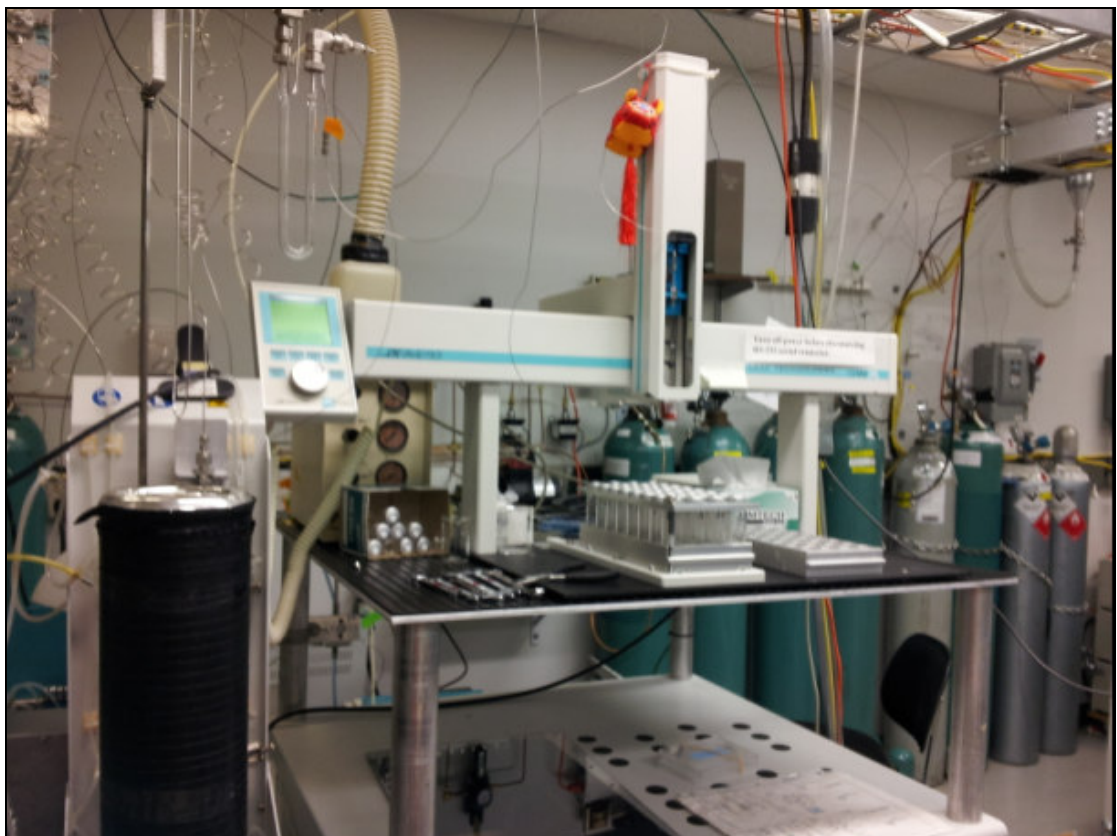
GasBench for oxygen isotope analysis



GasBench for hydrogen isotope analysis



Liquid-water Isotope Analyzer (DLT-100) for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$



GasBench for nitrogen isotope analysis



含飽和硫酸氫鈉的玻璃纖維（GF）圓形的擴散裝置



旋轉反應器（for ammonium method）



去氮細菌培養



EA/IRMS for nitrogen and oxygen isotope analysis