

出國報告（出國類別：實習）

赴日本東北大學量子科學及能源工程
系研習微膠囊分離貴重金屬技術

服務機關：核能研究所

姓名職稱：蔡翠玲 副工程師

派赴國家：日本

出國期間：102年9月1日~102年10月3日

報告日期：102年10月3日

摘要

本次實習目的主要赴日本東北大學量子科學及能源工程系三村均(Hitoshi Mimura)教授實驗室，研習微膠囊分離貴金屬技術。其中，實習內容包含微膠囊製備技術操作訓練、鑑定、分析，並將合成後高選擇性的微膠囊，於鹽酸、硝酸及其不同濃度下進行批次吸附實驗，最後以 JAEA 含有多種金屬元素之放射性廢液為測試樣品，進行管柱分離實驗，依據不同的溶劑、體積(時間)條件下，分別萃取、沖提不同元素。

另一方面，為與國際研究 C-14 生物基含量鑑定與分析技術研發趨勢接軌，實習單位另規劃於研習期間 9 月 22 日至 9 月 27 日，推薦職順道前往日本金澤市文化會館，向日本原子能研究開發機構邀請之專家學者，觀摩實習有關生質材料 C-14 含量鑑定方法及相關技術。

透過實地參與及觀摩實習活動，可掌握微膠囊分離之核心技術及實驗能力，並瞭解生質精煉產品 C-14 生物基含量鑑定技術研發之關鍵，此將有助於本所拓展化學分離技術之研發實力與其於生質高值化發展中有關回收有價金屬、去除發酵抑制物之應用，未來亦有機會運用研習所學之技術，開創用過核子燃料中貴金屬回收之研發計畫，因此值得後續與該實驗室進行交流及尋求共同合作的機會，提升該領域的研究競爭力。

目 次

摘 要	i
一、目 的	1
二、過 程	1
三、心 得	40
四、建 議 事 項	41
五、附 錄	42

一、 目的

生質精煉技術係化學組後續重點研究方向之一，然目前多偏重於生化製程及有機產品之開發，無機化學領域之前瞻性技術研發，及可提升生質物精煉產品附加價值之關鍵分離純化技術的研發投入則非常有限，故應為未來深具潛力的發展方向。因此，本次出國公差遂赴日本東北大學量子科學及能源工程系三村均(Hitoshi Mimura)教授實驗室研習微膠囊分離貴重金屬技術，並建立未來良好之合作關係，同時亦赴金澤文化會館觀摩生質材料 C-14 含量鑑定技術方法之實習活動，其主要目的係研習下列三項關鍵技術：

- (一) 混成微膠囊製備技術與實驗操作訓練。
- (二) 了解微膠囊技術於用過核子燃料之貴金屬回收、元素吸附特性等應用研究經驗，並據此評估拓展至生質化學品不純物分離技術開發的潛力與研究方向。
- (三) 掌握生質材料之生物基含量 C-14 鑑定技術及其最新國際研發資訊，作為國內未來推動生物基含量檢測認證之參考依據。

二、 過程

(一) 前言

生質精煉技術係化學組近年來研究規劃之重點方向之一，然而目前生質精煉技術多偏重於生化製程及有機產品之開發，有關於無機化學領域之前瞻性技術研發，則投入非常有限；又生質物精煉產品之分離純化，亦已被視為提升生質精煉產品附加價值及拓展多種應用面的關鍵技術，係深具潛力的生質產品高值化發展方向。經由多方管道獲悉，日本東北大學三村均教授多年來持續在發展複合材料微膠囊之分離技術，並據此應用於用過核子燃料之貴重金屬及放射性核種分離純化技術之研究，不僅具有高選擇性之特徵，在關鍵技術之混成微膠囊包覆溶劑萃取製備能力方面，更具備獨到又豐富的研發經驗，經以電子郵件徵詢後，亦得知三村均教授非常歡迎本所派員前往研習與交流。基於微膠囊分離技術可視為一種具有共通性的關鍵化學分離基礎技術，可廣泛應用於多種化學性分離與純化製程研發，因此經充分考量後，本組於9~10月派職前往研習微膠囊製備技巧及其衍生之新穎分離技術，評估此化學分離技術之應用，拓展至生質化學品純化技術開發的初步可行性評估，後續並可依據未來研究需求，進一步應用於化學組內觸媒貴重金屬提純、放射性樣品前處理及用過核子燃料貴重金屬回收等多方研究領域。

另一方面，由於上述研習期間，適逢日本金澤舉辦研習、交流活動，基於本組將發表有關於生質材料之生物碳C-14含量鑑定技術研發成果於此國際研討會，故亦規劃由實習單位於研習期間推薦職順道前往參加、觀摩，與國外專家學者交流，並了解有關生物碳C-14分析、鑑定技術之新知與發展趨勢，厚實化學組於生質材料未來研究發展的知識基礎，進一步強化出國研習成果。

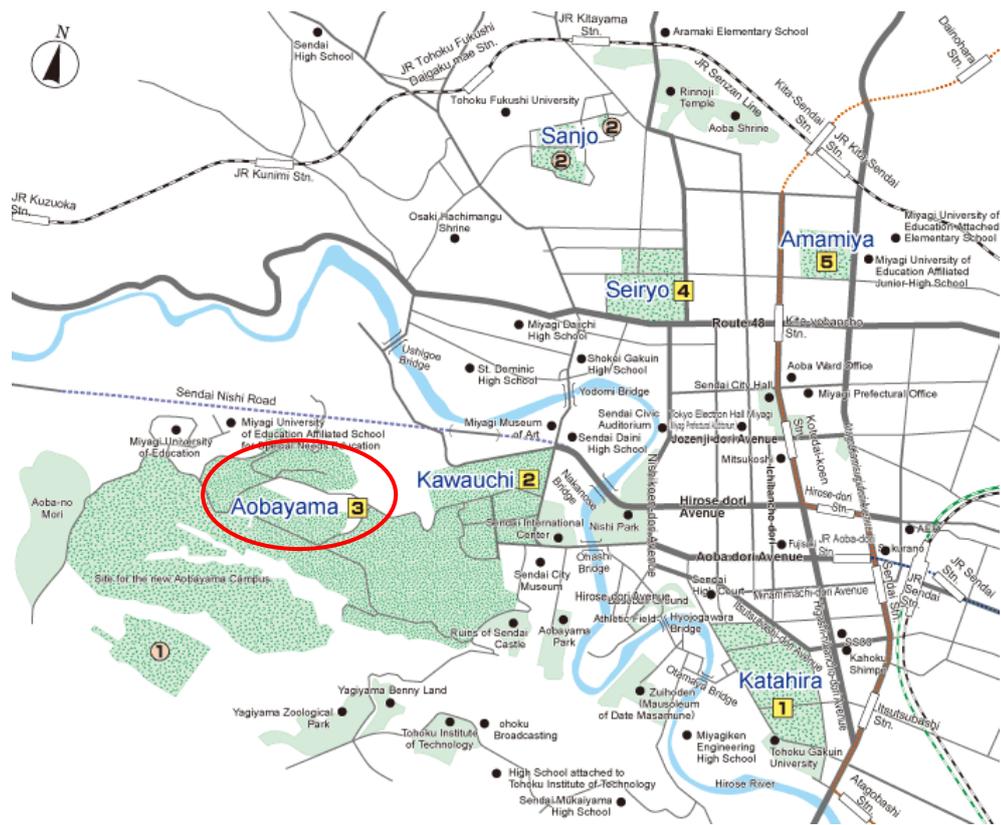
(二) 研習之行程規劃

職於 2013 年 09 月 01 日搭乘長榮航空 (BR 118 班次) 10:05 離開台灣桃園國際機場 (TPE)，當日直飛，下午 2:15 抵日本仙台機場 (Sendai)，由東北大學三村均教授親自接機，開車前往校園附近，了解四周環境，並至 Urban Castle Kawauchi 報到、住宿。隔天上午由博士候選人，亦為職的良師益友_Mr. Rana Syed Masud 負責帶領職認識系館環境，雙方討論整體研究規劃，並即刻展開與相關工作同仁每日進行各類項目研習與討論。9 月 22 日下午由仙台國內機場搭乘 ANA 航空(ANA 3161 班次)至小松 (Komatsu)機場，搭乘機場專用巴士，前往金澤市區，隔日於文化會館見習，並觀摩生質材料 C-14 含量鑑定技術。10 月 3 日下午 4:15 搭乘長榮航空(BR 117 班次)平安返抵國門，回到溫暖的家。

(三) 日本東北大學量子科學及能源工程系三村均教授實驗室介紹

仙台是一個十分著名的“學都”，市內有很多大學和研究所，匯聚了來自國內外數萬名學生和研究人員。其中，東北大學在金屬材料領域的論文被引用數量在全世界果屬一屬二，尤其對於半導體和光通信等最尖端領域，創造出優異的研究成果。

東北大學 (前身為日本帝國大學東北分校)，創建於 1907 年，地點位於日本東北仙台市，歷史悠久，創校之初只有農學院與理學院，到目前為止，共含 10 個系的大學部，15 個系的研究所，3 個專業研究，與 5 個研究中心。本次申請進入東北大學工學院量子科學與能源工程學系，在日本國內相關調查，其各項排名均在前五名內。下圖一為東北大學各校區分佈之相對位置，全校在仙台市及校區總共有 6 個校區。本部在仙台市內 Katahira(片平)，片平校區為早期理工學院及一些研究發展中心舊校區，這是東北大學的發生地，校內的各行政管理機構、大多數研究所及共同研究中心設在此。青葉山校區有理學部、藥學部、工學部。本次實習地點為青葉山上的 Aobayama(青葉山)校區，為 10 多年前建造之理工學院新校區，量子科學及能源工程(Department of Quantum Science & Energy Engineering)系位於工學院東部，圖二為量子科學及能源工程系館。Seiryō(星陵)校區有牙科學部、醫學部。Amamiya(雨宮丁)校區只有農學部。Kawauchi(川內)校區有文學部、教育學部、法學部、經濟學部、教養學部。由於東北大學建在仙台市內片平地區，隨著學校的規模不斷擴大，學部、研究生教育機構不斷增加，因此，規劃未來幾年內，將於市郊再新建新的分校區。



圖一 東北大學各校區分佈之相對位置



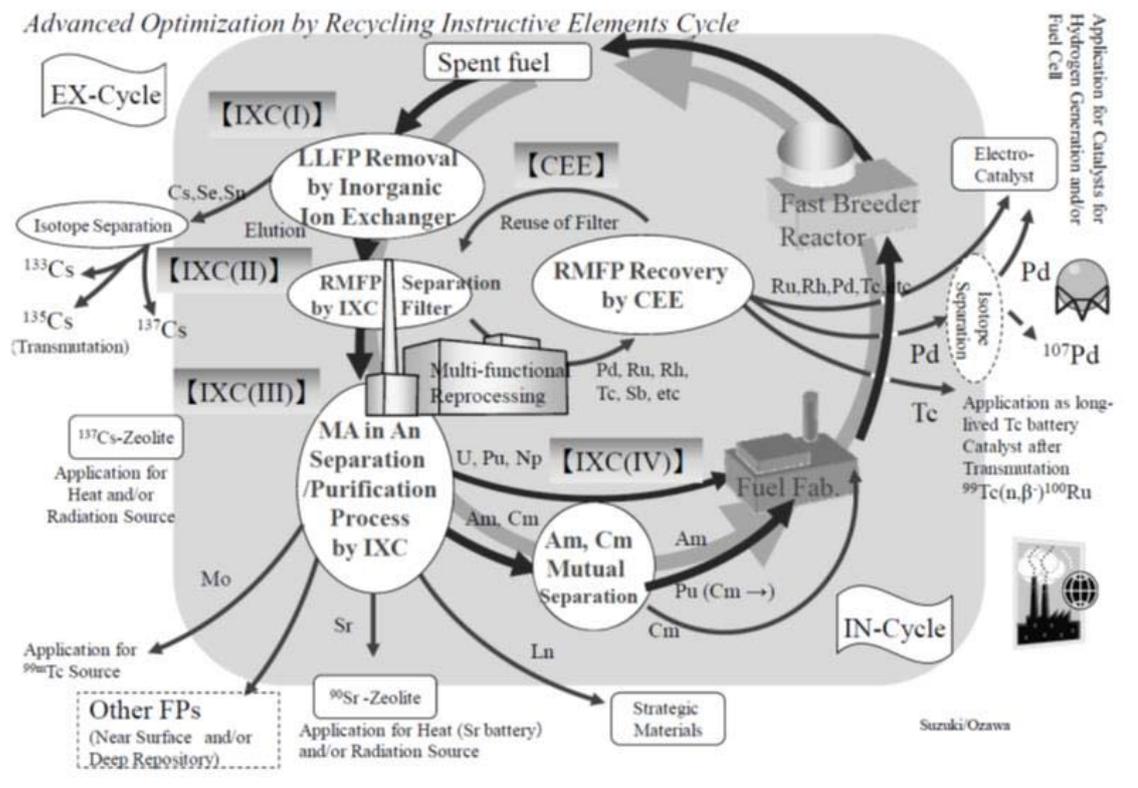
圖二 量子科學及能源工程系館

三均村教授（2003 年升任正教授），於 1983 年在日本東北大學工學院取得博士學位，論文題目：『沸石在高放射性廢液的吸附研究』，之後進入東北大學工學院擔任研究員，20 年從不間斷，致力於高放射性廢棄物處理領域，尤其針對回收有用及貴重元素的研究成果豐碩，不論在國際與日本國內，發表國際期刊論文數（英文）共 102 篇，日本國內期刊論文 52 篇。三村均教授為複合材料微膠囊分離技術研發領域中享譽盛名的國際級專家，多年來持續研發微膠囊分離技術，並應用於用過核子燃料之貴重金屬分離純化研究，對於關鍵技術之混成微膠囊包覆溶劑萃取、製備能力，具備獨到及豐富的研發經驗。基於微膠囊分離技術係屬於一種可廣泛應用於多樣化學性分離與純化製程研發的共通性基礎技術，職前往研習該製備技巧及其分離技術，評估此化學分離技術之應用，拓展至生質化學品製程不純物分離純化的潛力。所以，本次三村教授給予職的實習題目為『利用合成混合微膠囊對貴重金屬之吸附特性研究』，除了解如何去合成這個膠囊，還有對許多貴重金屬元素（如鉬、鈾、銻、鈮、銻、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳等）具有選擇性。因此，無論在電化學工程、化學工程、農業與生命科學、與環境復育的效應等眾多而廣泛的領域中，對於提升分離技術的研究具有可行性。

從高放射性廢棄物中選擇分離及回收有用的貴重金屬元素（鉬、鈾、銻、鈮、銻、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳等），是一件非常重要且與是否有效分離核種息息相關的關鍵技術，因為這些貴重金屬在高放射性廢棄物中其所含成分較高，且被預期具有再利用的價值（如作為催化劑、熱源、和輻射源等）。此先進分離技術的發展也可應用在電化學工程、化學工程、農業與生命科學、與有效的環境復育等諸多廣泛的領域中。從能源的再利用及環境的影響評估上，用過核燃料再處理的重要性在近年來受到相當大的重視，這可從美國 2007 年 5 月所提出的全球核能伙伴(GNEP, Global Nuclear Energy Partnership)計畫看出。然而，要發展用過燃料再處理技術的前提就是提升及改善核種分離技術。在商用核能領域中，目前以法國及日本最為頂尖，各自有所屬的核燃料再處理工廠，將使用過的核燃料再提煉出鈾及鈾，製成 MOX (mixed oxide of Pu and U) 燃料，此稱為鈾鈾分離法(PUREX 法)。

在台灣，目前有三座核能電廠，另外一座正在興建中，預計民國 100 年加入運轉。目前所有用過核燃料均暫時存放於核能電廠旁的水池中，但因容量不足，接著考慮於廠內建中期貯存設施，以待衰變熱及短半化期核種活度衰減後，再將其移出進行處置。面對美國所提出的 GNEP 計畫以及世界核能的重整形勢，台灣不能缺而自外其中。如果可以發展出一套嶄新、獨到、有系統與完整的方法，分離及回收以上所提的高純度元素，未來將提升國內對於用過核燃料循環再處理與利用之研究能量，並有助於我國在能源多元化提供另一方案。圖三為快滋生反應器的 Advanced-ORIENT 循環概念圖，由日本 JAEA 及東北大學近幾年共同提出的觀念，其中 ORIENT 為 Advanced Optimization by Recycling Instructive Elements Cycle 的縮寫，是一種三位一體的研究(trinitarian research)，亦即核種及元素的分離(separation)、核轉換(transmutation)與利用(utilization)。分離圖包含四種離子交換(IXC)與一催化的電解萃取(CEE)步驟。圖四元素週期表之核稀有金屬(defined nuclear rare metals; NMRs)，其中 31 種元素為 NMRs。在再處理用過核燃料的過程中，選擇性的分離及

回收以再循環有用的元素是非常重要的技術。若能將用過核燃料予以再處理，除了可以節省能源外，其所剩下的高放射性廢棄物的活度也將減少，對於處置的成本便可大為減低，所以對於提高用過核燃料再處理的效率與核種的分離技術息息相關。



圖三 Advanced-ORIENT 循環概念圖

H	Fission Product										Actinide										Defined Nuclear Rare Metal										He
Li	Be																					B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg																					Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																							
		Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu														
		An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Ln														

● : Rare Metal, ■ : Artificial Radionuclide
 ○ : Stable, □ : Short Lived (T1/2 < ca. 1y)
 ▲ : Low Radiotoxicity, △ : Exothermic

圖四 元素週期表之定義核稀有金屬(defined nuclear rare metals)

(四) 微膠囊化技術簡介

微膠囊化技術即是將固體、液體或氣體物包埋、封存在一種微型膠內，保護被包裹的物料，以最大限度保持原有的物化特性，防止萃取劑被破壞的技術，並藉由壁材的包覆提供心材與外界環境間的物理屏障，能賦予心材以往所沒有的特性。一般直徑小於 1 微米的稱為奈米膠囊，直徑介於 1 微米與 1 毫米的稱為微膠囊。而膠囊是由包埋在內部的心材與包裹在外部的壁材所組成。理想壁材的特點有高濃度時有良好的流動性、能乳化心材形成穩定乳化體系、易乾燥及易脫溶、良好溶解性等。

(五) 實習日程表

下表一為實習期間每日的工作內容重點。

表一 9/1-10/3 實習日程表

月/日(星期)	工作內容重點
9/1 (日)	<ol style="list-style-type: none">1. 上午 10:05 搭乘長榮航空，下午 2:30 抵達仙台機場，由三村教授接機後，前往東北大學川內校區(Kawauchi campus)附近的 Urban Castle Kawauchi 住宿地點報到。2. 由舍監 Mr. Haga 帶領職認識新環境與宿舍相關硬體設備
9/2 (一)	<ol style="list-style-type: none">1. 上午前往青葉山校區(Aobayama campus)工學院之量子科學與能源工程系 416 室與三村教授會面，認識旗下碩博士班研究生及其研究主題。2. 填寫研究誓言書(pledge)，願意公開揭露所學習的知識與技術，並領取研究室鑰匙。3. 由博士候選人 Mr. RanaSyed Masud 帶領職認識系館環境、參觀 1F 化學實驗室與 4F 儀器分析室，雙方討論後續研究規劃。
9/3 (二)	(一) Preparation of TOA microcapsules (以下簡稱 TOA-MC) <ul style="list-style-type: none">● NaAlG (0.75 g)與 DIW (50 mL)混和後，放置振盪器混和均勻至隔夜。● 參觀放射化學分析實驗室(Glove box,核子儀器, XRD, SEM-DES, FT-IR 等設備與分析儀具)
9/4 (三)	<ul style="list-style-type: none">● 取 1g 液態 TOA 直接以電子天平秤重後，滴入已呈現膠狀的 NaALG。● 放入 kneader 機器充分混和，並配置 0.5 M 200 mL 的 Ca (NO₃)₂ 溶液。● 架設滴下實驗(dropping test)裝置：以蠕動幫浦吸取 NaALG-TOA 之乳白色膠狀物，藉由乳膠管另一端的針頭滴下與 0.5 M 200 mL 的 Ca (NO₃)₂ 溶液攪拌、混和均勻。● 待 50 mL 的 NaALG-TOA 全部汲取後，於是形成一顆顆

	<p>白色的膠狀顆粒於 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，繼續攪拌至隔夜。</p>
9/5 (四)	<ul style="list-style-type: none"> ● 沉澱至燒杯底部的微膠囊與 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液分離、以 DIW 清洗 3 次，灑在玻璃盤中自然烘乾 3 hrs，並放置烤箱，以 30 度 C 烘乾 2 天。 ● 配製 batch experiment (uptake rate) 之混和貴重金屬標準溶液：10 ppm 的 Au, Ag, Pd, Pt, Rh and Re 共 6 種金屬離子於 0.01, 0.1, 1, 3 and 5 M HCl 之 stock solution，各 50 mL。
9/6 (五)	<ul style="list-style-type: none"> ● 與三村教授討論後續實驗規劃，其建議為分成兩個 Groups：(1) HNO_3 溶液：Pd, Rh, Re or Ru 與 (2) HCl 溶液：含 Au、Pt or Pd 標準溶液，因為實際的真實樣品來源並不相同，前者為 nuclear reprocessing，後者為 industry 的 electronic waste 所產生。 ● 秤取 TOA-MC 50 mg (from Mr. Rana, 04.07, 2011)，分別加入上述 6 種混和貴重金屬於不同濃度的 HCl 溶液 5 mL 至試管內，於振盪器內混和至隔夜。 ● 秤取 TEVA spec. resin 50 mg 分裝於 5 根試管內。 ● 取 NaAlG (1.5 g) 與 DIW (100 mL) 混和後，放置振盪器混和均勻至隔夜。 ● 架設滴下實驗裝置、配置 0.5 M 400 mL 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。
9/7 (六)	<ul style="list-style-type: none"> ● 將上述混和均勻，已經過隔夜的 batch method 試管 5 支取出，置於試管架上備用，待 9/14 以 ICP-AES 分析 Au, Ag, Pd, Pt, Rh and Re 共 6 種金屬離子濃度。 ● 拿取已經過水洗及兩天烘乾的 CaALG-TOA，取少量作為後續 SEM/EDS/XRD/FT-IR 分析用。剩餘的 CaALG-TOA 秤重為 1.4755g，並添加已配置好的 0.1M HNO_3 溶液，體積約 148 mL，放置振盪器混和均勻至隔夜。 ● 取 2g TOA (Wako & Tokyo chemical) 直接以電子天平秤重後，滴入已呈現膠狀的 NaALG。 ● 放入 kneader 機器充分混和(15min mixing & 5 min deforming 各兩次)，並完成微膠囊形成之滴下實驗。 ● 為節省時間，多增加一套蠕動幫浦，加速形成多量的 TOA-CaALG 微滴(因為溶液黏度相當高，需特別注意是否塞住針頭上方與連接頭的位置)。
9/8 (日)	<ul style="list-style-type: none"> ● 第二次製備的 MC：沉澱至燒杯底部的 TOA-CaALG 與 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液分離、以 DIW 清洗 3 次，灑在玻璃盤中自然烘乾 3 hrs，並放置烤箱，以 30 度 C 烘乾 2 天。 ● 第一次製備的 MC：將已震盪隔夜、浸泡於 0.1M HNO_3

	<p>溶液的 TOA-CaALG，以 DIW 清洗數次後，並以 150um 孔徑的網篩過濾，將 TOA-HALG 灑在玻璃盤中自然烘乾 3 hrs，並放置烤箱，以 30 度 C 烘乾 2 天。</p>
9/9 (一)	<ul style="list-style-type: none"> ● 配製 0.01, 0.1, 1, 3 and 5 M HNO₃ 之 stock solution，各 50 mL。 ● 配製 batch experiment (uptake rate)之混和金屬標準溶液：10 ppm 的 Rh, Ru, Re Mo and Pd 共 5 種金屬離子於 0.01, 0.1, 1, 3 and 5 M HNO₃ 之 stock solution，各 50 mL，並分別添加 TEVA 樹脂與 TOA-MC 50 mg (from Mr. Rana, 04.07, 2011)於上述不同濃度的 HNO₃ 溶液 5 mL 至試管內，於振盪器內混和至隔夜。 <p>(二) Characterization of TOA-MC：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 完成 SEM/EDS 分析，樣品為： <ul style="list-style-type: none"> ● 未經 0.1M HNO₃ 溶液混和震盪之 TOA-CaALG ● TOA-MC (from Mr. Rana, 04.07, 2011) ● TOA-MC (from Polly's 1st 製作，經 0.1M HNO₃ 溶液混和震盪後，於烘箱烘乾一天後之 TOA-HALG)。 2. 完成 FTIR 樣品與 KBr 混和研磨、以壓片機打成透明薄片，樣品為： <ul style="list-style-type: none"> ● #1. NaALG (starting material) ● #2. TOA-CaALG (before 0.1 M HNO₃ treatment) ● #3 TOA-MC (from Mr. Rana, 04.07, 2011) ● #4 TOA
9/10 (二)	<ul style="list-style-type: none"> ● 第二次製備的 MC：CaALG-TOA 秤重為 3.78500g，並添加配置好的 0.1M HNO₃ 溶液，體積約 378.5 mL，放置振盪器混和均勻至隔夜。 ● 完成三件 FTIR 分析，並以 Excel 作圖分析。 <ol style="list-style-type: none"> 3. 完成兩件 TGA 樣品分析(3 hrs/per sample)：樣品為未經 0.1M HNO₃ 溶液混和震盪之 TOA-CaALG 與 TOA-MC (from Mr. Rana, 04.07, 2011)。
9/11 (三)	<ul style="list-style-type: none"> ● 繼續完成一件 TGA 樣品分析：樣品為 TOA-MC (from Polly, 09.10, 2013)，並清洗 Pt 坩鍋。 <ol style="list-style-type: none"> 4. XRD 分析：樣品為未經 0.1M HNO₃ 溶液混和震盪之 TOA-CaALG 分析結果並無結晶型態峰。 <ul style="list-style-type: none"> ● 補做 SEM/EDS 分析，樣品為 TOA-MC (Polly/Rana) <p>(三) Bath experiment using TOA-MC</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 配製 0, 1, 2, 5, 10 ppm 的 Rh, Ru, Re Mo and Pd 共 5 種金屬離子於 0.1M HNO₃ 之 ICP-AES 標準校正溶液。 ● 配製 0, 1, 2, 5, 10 ppm 的 Au, Ag, Pd, Pt, Rh and Re 共 6 種金屬離子於 0.1M HCl 之 ICP-AES 標準校正溶液。

9/12 (四)	<ul style="list-style-type: none"> ● 重新配製 10 ppm 的 Rh, Ru, Re Mo and Pd 共 5 種金屬離子於 0.1M HNO₃ 之 ICP-AES 標準校正溶液 50 mL。 ● 補做 NaALG 之 TGA 分析。 <p>(四) Column experiment-chromatography TOA-MC vs. SHLLW</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Degas of TOA-MC：秤取 TOA-MC 2g (04.07, 2011 & 10.09, 2011 from Rana)，抽氣時間約 2-2.5 hrs. 必須注意水槽箱的兩個轉接頭必須拴緊，使玻璃鐘罩內的壓力接近真空。 ● 架設管柱層析裝置實驗：(1)以 DIW 測試 column tube 與蠕動幫浦，避免 air bubbles 產生。(2)設定流速為 0.25 mL/min：以電子天平之重量換算沖提體積，並以蠕動幫浦之 speed controller 微調 sample uptake 速度。(3) SHLLW adsorb on TOA-MC column：取 0.5 mL simulated high-level liquid waste (SHLLW，內含 28 種元素)，以 autopipette 緩緩滴入 column 上方，使之與 TOA-MC 作用，平衡時間為 overnight。(4) H₂O elution：取 4 根 test tubes；0.1M HNO₃：取 5 根 test tubes；1M HNO₃：取 5 根 test tubes；3M HNO₃：取 6 根 test tubes；5M HNO₃：取 10 根 test tubes。(5)配製 0.1M, 1M, 3M, 5M HNO₃ 100 mL 當作次日使用的 elution solution。
9/13 (五)	<ul style="list-style-type: none"> ● 將已烘乾兩天，第二次製備的 MC TOA-MC 自 oven 取出後，放置乾燥瓶內，並標示製作日期(09.13, 2013)。 ● ICP-AES operation and measurement for all elements of bath experiment. ● 建立 0, 1, 2, 5, 10 ppm 的 Rh, Ru, Re Mo and Pd 共 5 種金屬離子於 0.1M HNO₃ 之 ICP-AES 標準校正曲線($R^2 > 0.999$)。 ● 分析 batch experiment (uptake rate)之混和金屬標準溶液：10 ppm 的 Rh, Ru, Re Mo and Pd 共 5 種金屬離子於 0.01, 0.1, 1, 3 and 5 M HNO₃ 之 TEVA 樹脂與 TOA-MC 各 50 mg (from Mr. Rana, 04.07, 2011)於上述不同濃度的 HNO₃ 溶液 5 mL 的試管內之元素實際濃度。(PS:有些樣品因 TOA-MC 或 TEVA resin 與 HNO₃ 溶液混和後懸浮在上方，需過濾處理，避免阻塞 ICP-AES 樣品吸取之管路) ● 建立 0, 1, 2, 5, 10 ppm 的 Au, Ag, Pd, Pt, Rh and Re 共 6 種金屬離子於 0.1M HCl 之 ICP-AES 標準校正曲線，(除了 Ag 外，其餘元素 R^2 均 > 0.999)。 ● 分析 batch experiment (uptake rate)之混和貴重金屬標準溶液：10 ppm 的 Au, Ag, Pd, Pt, Rh and Re 共 6 種金屬離子於 0.01, 0.1, 1, 3 and 5 M HCl 之 TOA-MC 50 mg (from Mr. Rana, 04.07, 2011)於上述不同濃度的 HCl 溶液 5 mL 的試管內之元素實際濃度。(PS:有些樣品因 TOA-MC 與

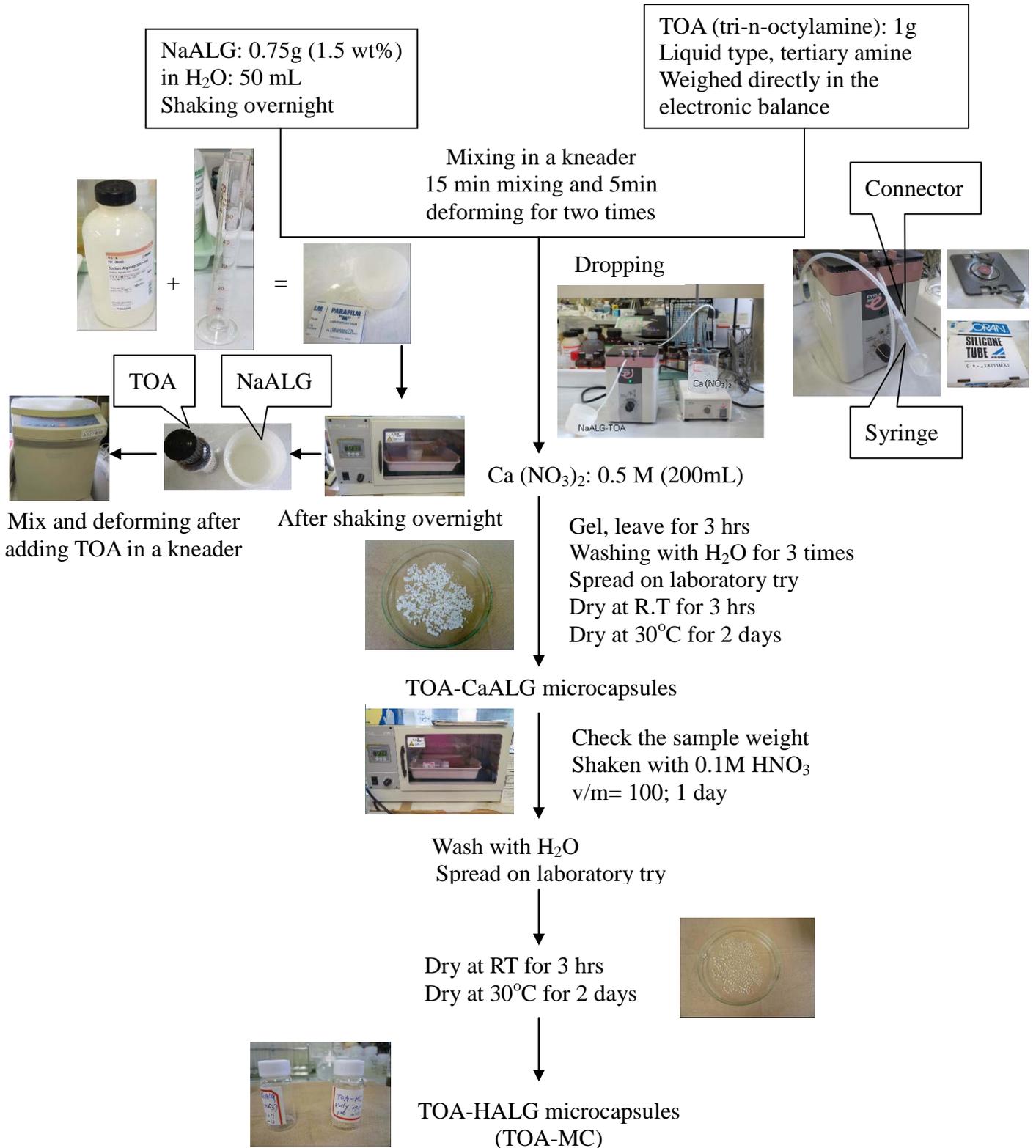
	<p>HCl 溶液混和後懸浮在上方，需過濾處理，避免阻塞 ICP-AES 樣品吸取之管路)</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Stepwise chromatography:H₂O elution: 4 根 test tubes , 80 min ; 0.1M HNO₃ : 5 根 test tubes , 100 min ; 1M HNO₃ : 5 根 test tubes , 100 min ; 3M HNO₃ : 6 根 test tubes , 100 min ; 5M HNO₃ : 10 根 test tubes , 200 min 。整體沖提時間共需 10 小時(600 min ; 30 test tubes) 。 ● 以 Excel 整理 JAEA SHLLW 之濃度換算表，並思考選擇 target elements
9/14 (六)~9/15 (日)	Data analysis for TGA/DTG
9/16 (一) 颱風天兼日本國定 假日敬老節	<ul style="list-style-type: none"> ● 重新標示 Stepwise chromatography 之 test tubes 的 sample codes 。 ● 因第一次進行 NaALG 之 TGA 分析結果之曲線圖有點異常，重新再做第二次 NaALG 之 TGA 分析。 ● 確認 Rh 與 Ru 之液 AAS 標準溶液分別在 HNO₃ 與 HCl 基質溶液中皆為三價。 ● 將所有 SHLLW 之原液內的所有元素的不同濃度進行分類，共八種群組，如下所示，以利後續以 ICP-AES 分析 target elements 。 <p>G1: Ce, Pr, Cr, Y G2: Eu, Se, Sm, Nd, Gd G3: Re, Fe, Mo, Ru G4: Ba, Zr, Sr, Pd G5: Te, Ni, P, Rh G6: Ag, Cd G7: Sn G8: La</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 完成 30 test tubes 之稀釋 ; No 1-2 tubes: 40 times; other tubes: 20 times
9/17 (二)	<ul style="list-style-type: none"> ● 稀釋並配製 JAEA diluted stock solution(*100 and 200 folds; 分別各取 1 mL 與 0.5 mL , 以 0.1M HNO₃ 稀釋至 100 mL) ● 因為 Ar gas 壓力下降，僅以 ICP-AES 分析 JAEA SHLLW30 test tubes 之 G1 (Ce, Pr, Cr, Y)濃度。 ● 向三村教授報告實驗結果與進度(column chromatography experiment 例外) ● 整理實習報告與簡報檔。
9/18 (三)	<ul style="list-style-type: none"> ● 以 ICP-AES 分析 JAEA SHLLW 30 test tubes 之 G3 (Re, Fe, Mo, Ru) 30 test tubes 、G5 (Te, Ni, P, Rh) 30 test tubes 與 G4 (Zr, Pd)濃度 9 test tubes 。(中途因為 sample uptake tube 吸入空氣，plasma 不慎熄火 3 次)。重新製備校正檢量線，其分

	<p>析元素之校正係數>0.9999。</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 與三村教授、一 Rana san 討論事項：(1) TOA-MC 之 particle size distribution 分析改以 Digital Microscope 取代 particle counter。(2) 為確認 TOA-MC 吸附 Au 或 Re，以高濃度(約 200 ppm)進行 bath method 後，將 TOA-MC 烘乾，以 resin 灌注、固化、研磨後，利用 SEM/EDS 分析 cross section，可得知 insde 吸附效果，以此技術取代 EPMA。
9/19 (四)	<ul style="list-style-type: none"> ● 10:00 拜訪東北大學 Takahira 校區的 Institute of Multidisciplinary research for Advanced Materials (IMRAM) 兩位教授：Dr. Nobusaki Sato, Dr. Akira Kirishima，並參觀該實驗室。 ● 下午完成以 Digital microscope 分析 TOA-MC 之粒徑，建立其分布狀況。 ● 傍晚 5:30 拜訪量子科學與能源工程(QSE)的 Dr. Arsushi Okamoto 教授，請教有關 Low temp. plasma 的核融合 diagnostics 研究概況。
9/20 (五)	<ul style="list-style-type: none"> ● 以 ICP-AES 分析 Stepwise chromatography 之 JAEA SHLLW eluated solution 之 G4 (Zr, Pd) 10-30 test tubes、建立 G2 標準溶液之校正檢量線(Eu, Se, Sm, Nd, Gd)與分析 30 test tubes，但 Se 的校正係數僅>0.999，須以 hydride generator 取代，始能降低偵測極限) 30 test tubes 與濃度 9 test tubes。 ● 與 Prof. Mimura 及 Niibori group 研究生一同拍照。 ● 整理 ICP-AES 分析 Stepwise chromatography 之元素濃度數據，並作圖。 ● 完成三週研究進度簡報檔。 ● pm 5:00-7:20 與三村教授討論 Stepwise chromatography 實驗結果，及管柱層析沖提效率不佳原因與檢討。
9/21 (六)	<ul style="list-style-type: none"> ● 整理圖表與報告撰寫
9/22 (日)	<ul style="list-style-type: none"> ● 由仙台國內機場搭乘 ANA 航空(ANA 3161 班次)至小松 (Komatsu)機場，搭乘機場專用巴士，前往金澤市區，隔日於文化會館報到，參加見習活動。
9/23(一)~9/26(四)	<ul style="list-style-type: none"> ● APSORC' 13 in Kanazawa ● Visiting researchers in the Kanazawa university to study C-14 analytical methods in the environmental samples and bio-based materials
9/27 (五)	<ul style="list-style-type: none"> ● 中午由小松國內機場搭乘 ANA 航空(ANA 班次)至仙台機場，搭乘公車回 Urban Castle Kawauchi 住宿。
9/30 (一)	製作口頭簡報檔資料、清理實驗室
10/1 (二)	清洗所有實驗耗材(試管、燒杯、玻璃管柱)與實驗衣

10/2 (三)	上午 Column chromatographic separation 用過 MC 進行 SEM/EDS
10/3 (四)	整理行李，搭機返台，回到溫暖的家。

(六) 實驗步驟說明 (參閱日程表說明)

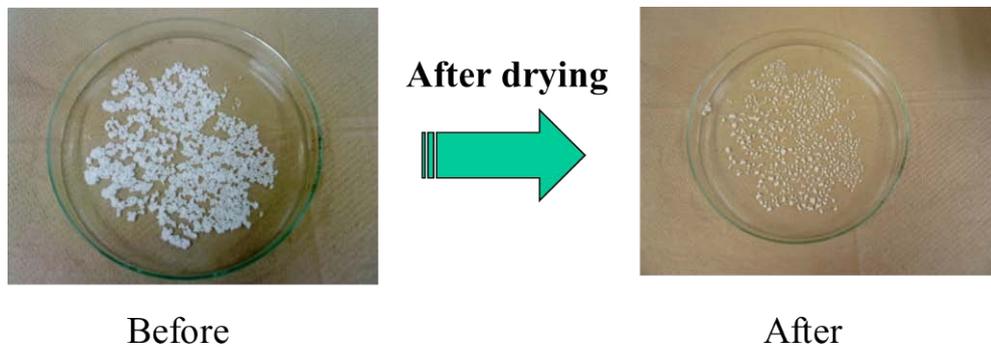
1. TOA 微膠囊的製備(Preparation of TOA microcapsules)



圖五. Flow chart of preparation of TOA microcapsules



圖六 滴下過程(已上傳至Youtube，網址如下：<http://youtu.be/XITEAKsR6Vs>)

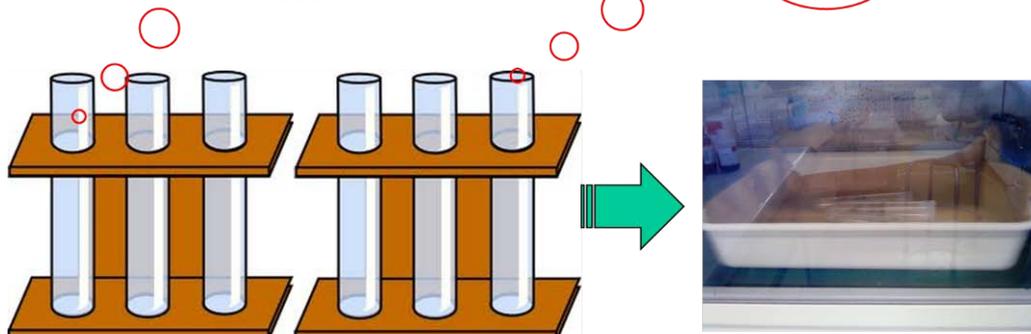


圖七 Appearance change of TOA-MC after drying

2. Batch experiment for selective uptake of target elements in the medium of HCl and HNO₃

1. Adding TOA-MC 50 mg in 0.01-5 M HCl and HNO₃, respectively
2. Adding 10 ppm of each metal ion solution into the test tubes
3. Shaking overnight

1. Adding TEVA resin 50 mg in 0.01-5 M HNO₃, respectively
2. Adding 10 ppm of each metal ion solution into the test tubes
3. Shaking overnight



V/m: 100 cm³/g; 24 h; 25 °C .

圖八 Batch method steps

3. 管柱層析實驗前處理(Degasing TOA-MC)

將合成後的微膠囊(秤取約 2g)加入 DIW，經過水流減壓抽氣機、抽真空、去除氣體，其裝置如如下圖九所示。需注意的是於抽真空時，兩端的開關須旋緊，使玻璃鐘罩內的壓力接近真空，如下圖十所示。



圖九 水流抽氣機裝置



圖十 水流抽氣幫浦

4. 管柱層析裝置架設步驟，下圖十一(a)~(f)所示

(a)



Setting the thermostatic water bath as 25.0 C

(b)



Setting speed controller as 0.25 mL/min

(c)



Loading TOA-MC (~0.5g) with DIW using pipette

(d)



Checking the elution volume using electronic balance (~5 mL)

(e)



Fine-tuning using speed controller of peristaltic pump

(f)

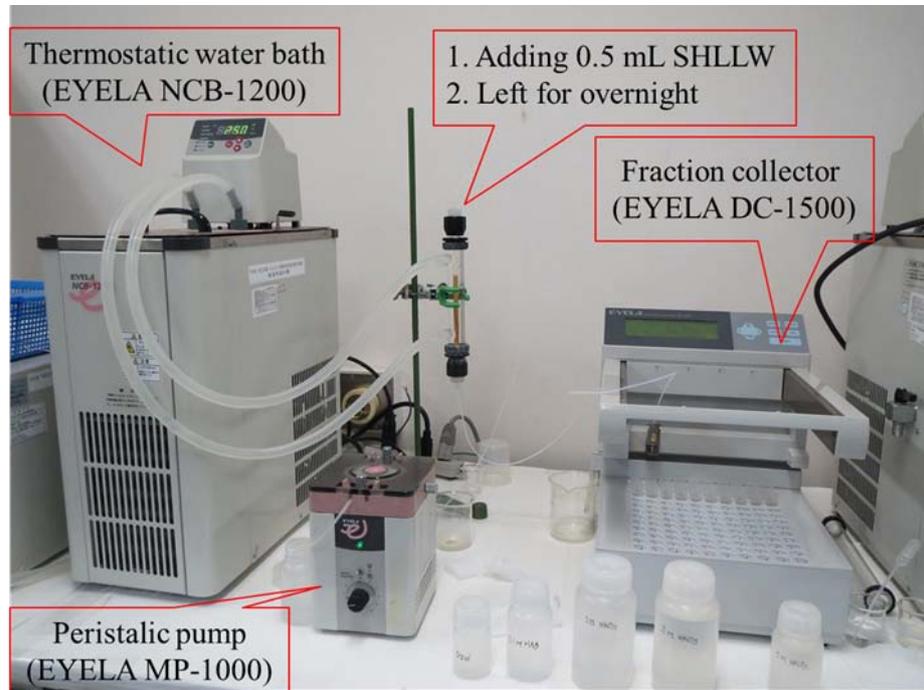


Checking the DIW flow direction

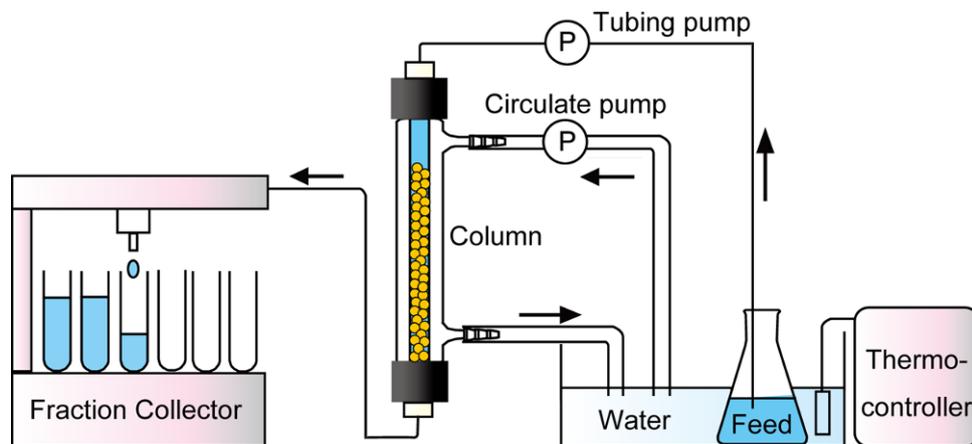
圖十一 Set-up procedures of apparatus for column chromatography

5. 管柱層析系統架設完成圖

(a)



(b)



圖十二 Apparatus for the column experiments (a) photo; (b) schematic



圖十三 Photo of simulated high-level liquid waste (SHLLW)

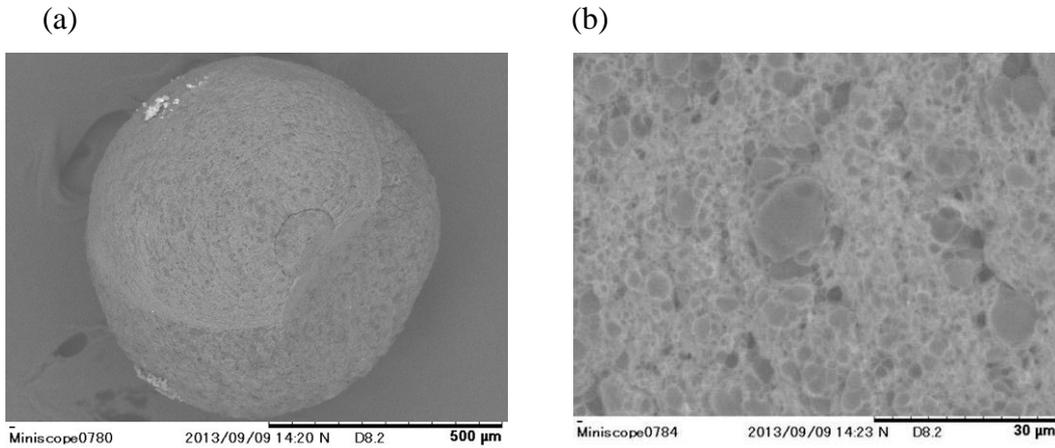
表二 Chemical composition of simulated high-level liquid waste (SHLLW, 28 components solution, JAEA SW-11E)

Element	Concentrations (M)	Element	Concentrations (M)
H ⁺	2.5	Rh	3.39E-03
Na	0.981	Pd	8.66E-03
P	1.27E-02	Ag	3.45E-04
Fe	7.77E-02	Cd	4.67E-04
Cr	3.95E-03	Sn	3.32E-04
Ni	9.37E-03	Se	5.41E-04
Rb	3.64E-03	Te	3.57E-03
Cs	1.61E-02	Y	4.87E-03
Sr	8.78E-03	La	7.92E-03
Ba	9.72E-03	Ce	5.89E-02
Zr	3.61E-02	Pr	7.46E-03
Mo	3.06E-02	Nd	2.50E-02
Re	4.70E-03	Sm	5.10E-03
Ru	1.69E-02	Eu	7.96E-04
		Gd	3.86E-04

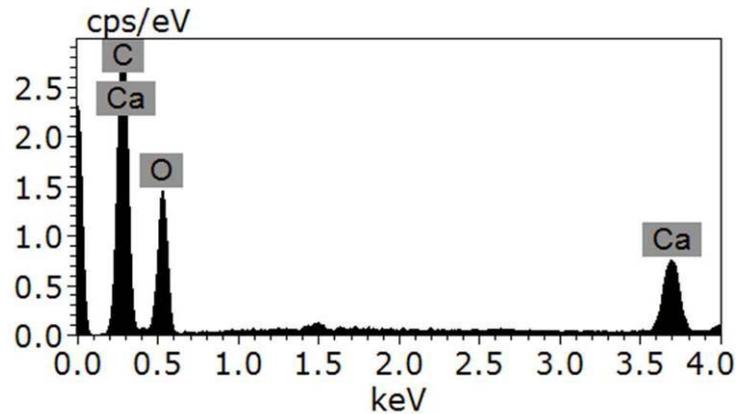
(七) 結果與討論

1. Characterization of SEM/EDS

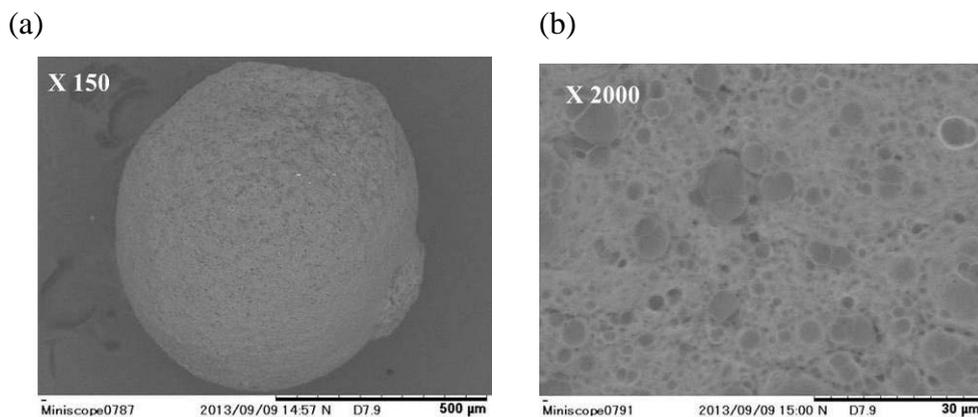
圖十四(a)與十六(a)及圖十四(b)與十六(b)分別為 SEM 放大 150 與 2000 倍之結果，顯示未經 0.1M 硝酸處理時，表面較粗糙，且由 EDS 之訊號可測得 Ca 含量，如圖十五所示。



圖十四 SEM images of TOA-CaALG (before 0.1M HNO₃ treatment)

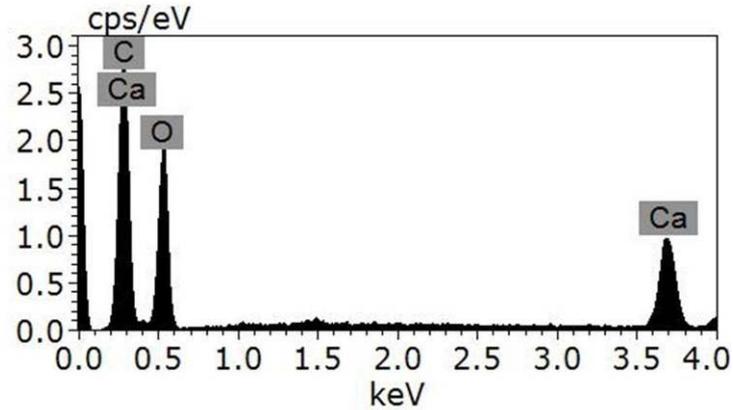


圖十五 EDS of TOA-CaALG (before 0.1M HNO₃ treatment)

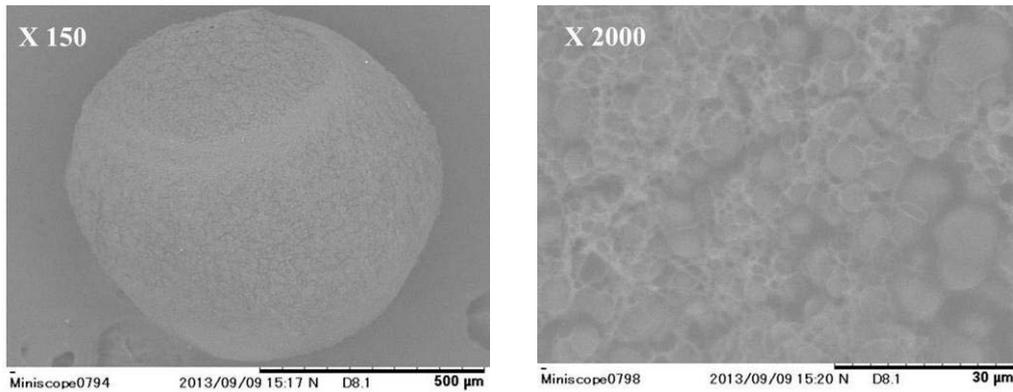


圖十六 SEM images of TOA-HALG (04.07, 2011)

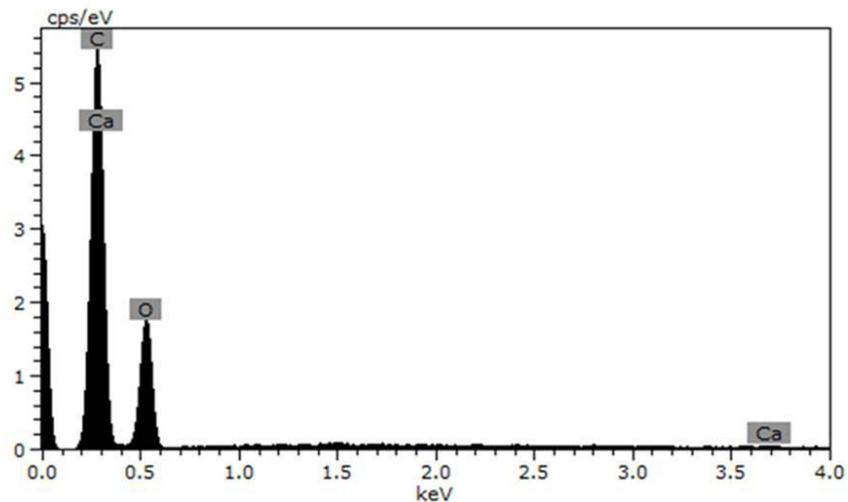
圖十七為 2011 年合成的 TOA-MC，由 EDS 強度可知仍有 Ca 含量存在，可初步推論以 0.1M 硝酸未能完全置換出 Ca 元素。本研究製備之微膠囊的直徑約 700 μm ，如圖十八所示。表三為 TOA-CaALG 與 TOA-HALG (TOA-MC) 之 EDS 元素成分重量百分比，顯示以 0.1M 硝酸置換 TOA-CaALG，震盪至隔夜，確實可將 Ca 元素濃度降低。



圖十七 EDS of TOA-HALG (04.07, 2011)



圖十八 SEM images of TOA-HALG (after D1 drying at 30 $^{\circ}\text{C}$ oven)



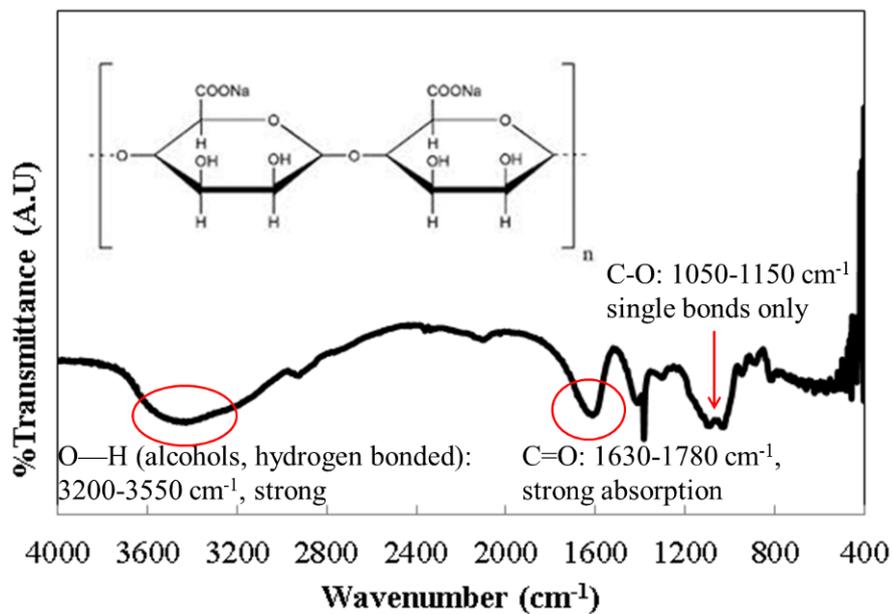
圖十九 EDS of TOA-HALG (after D1 drying at 30 $^{\circ}\text{C}$ oven)

表三 TOA-CaALG 與 TOA-HALG 之 EDS 元素成分重量百分比

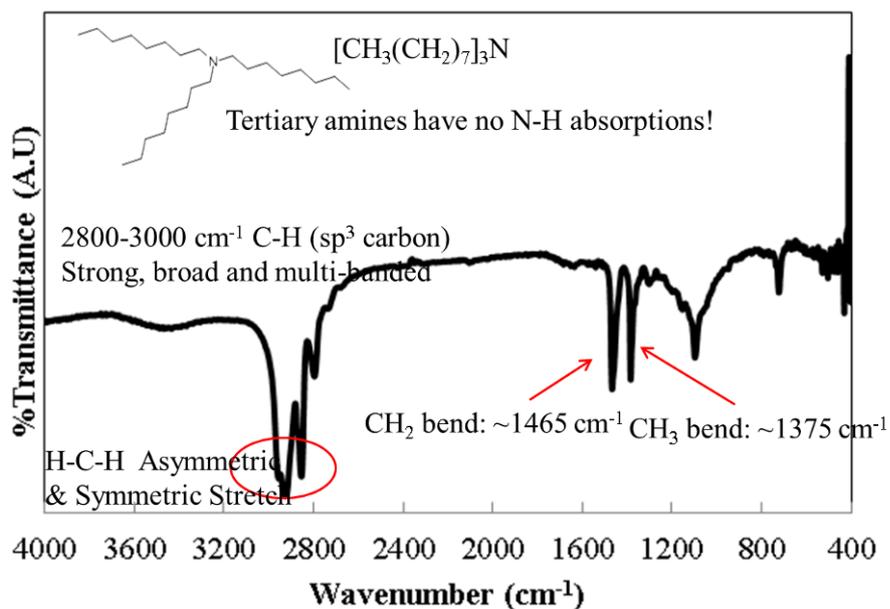
Sample name Element (wt.%)	TOA-CaALG	TOA-HALG (TOA-MC)
Carbon	48.34	55.43
Oxygen	43.02	44.24
Calcium	8.63	0.33

2. Characterization of FT-IR

圖二十與二十一分別為起始物(NaALG 與 TOA)之 FT-IR 官能基的特性吸收峰。

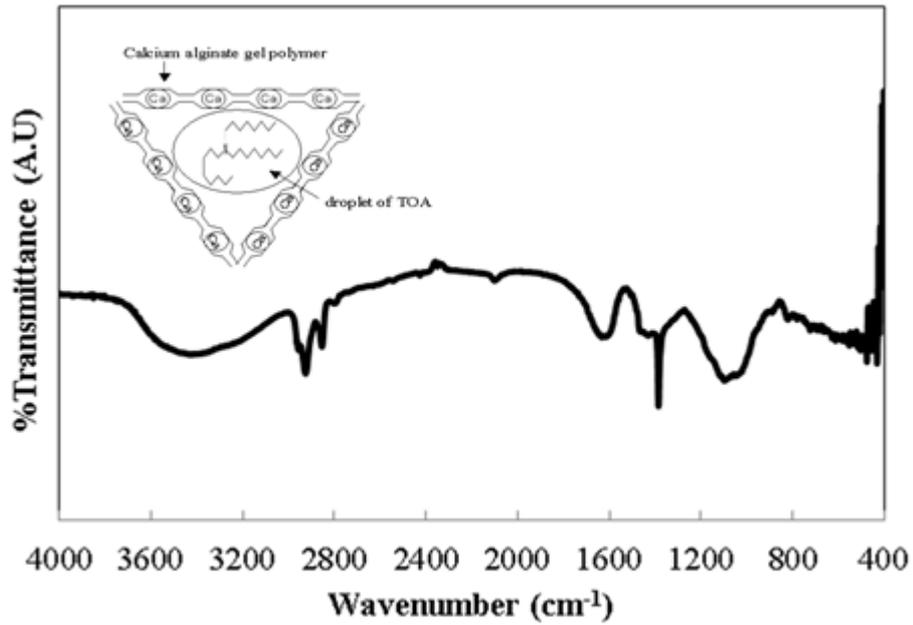


圖二十 FT-IR_NaALG (starting material)

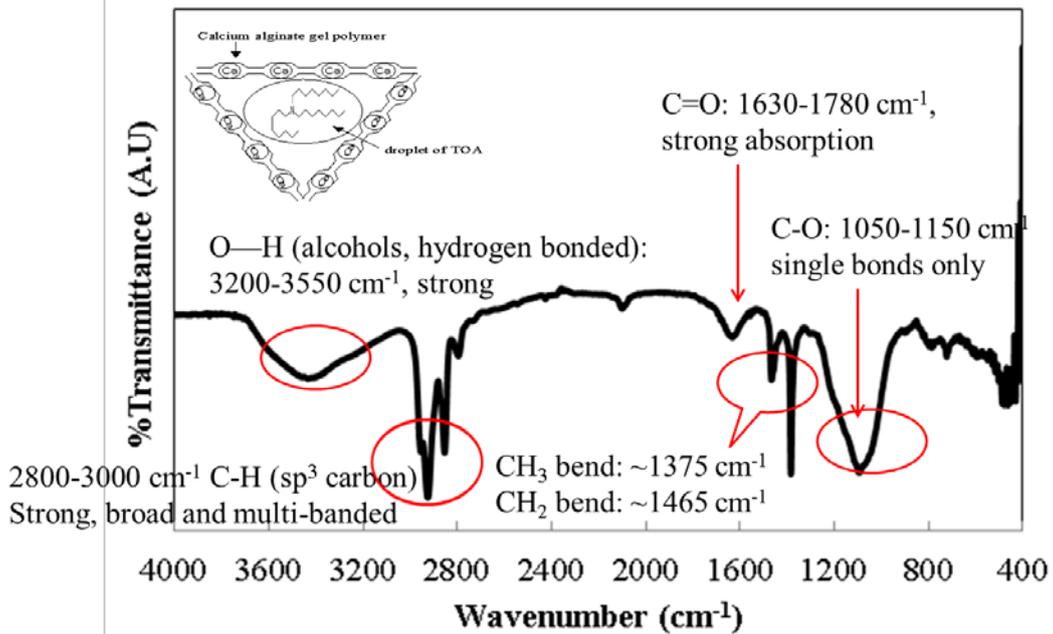


圖二十一 FT-IR_TOA (extractant)

圖二十二與圖二十三分別為未經 0.1M 硝酸處理的 TOA-CaALG 及 TOA-HALG (TOA-MC)的 FT-IR 官能基的特性吸收峰，由這些 fingerprints 得知合成的 TOA-MC 確實為兩種起始物特性吸收峰總合的象徵。



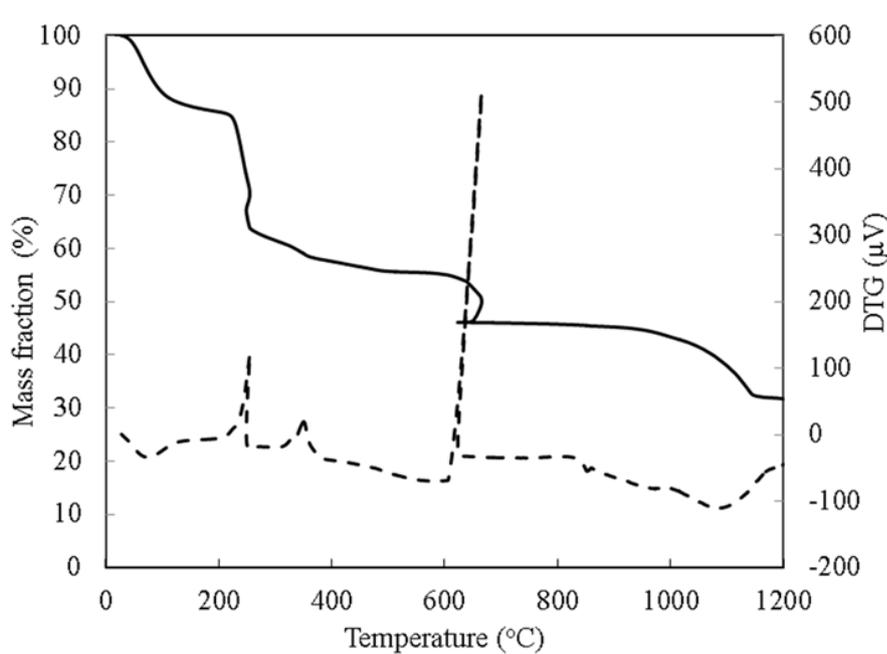
圖二十二 FT-IR_before HNO₃ treatment



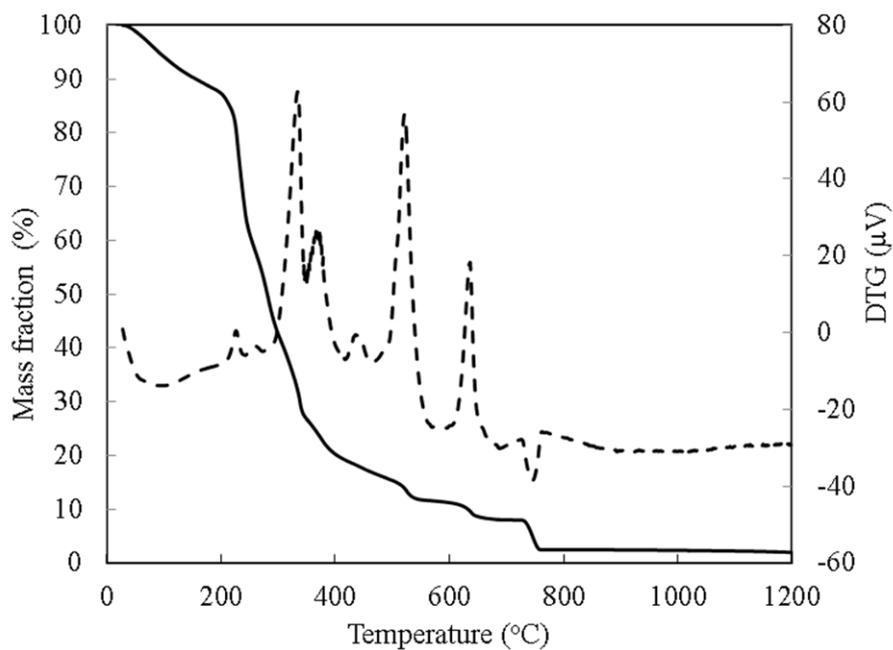
圖二十三 FT-IR_TOA-MC (product)

3. Characterization of TGA/DTG (Under air at the heating rate of 10°C/min)

圖二十四為起始物(海藻酸鈉)的熱重(TG)與導數熱重(DTG)分析圖，由圖中的熱穩定性階段可看出於 26-180°C，重量損失約 12%，此為脫水(dehydration)反應。200-520°C，重量損失接近 50%，為分解、吸熱反應。當溫度由升至 740°C 附近時，為 Na_2CO_3 形成之反應，而在 860°C 以後為殘餘物的失重，重量損失約 20%。圖二十五為 TOA-CaALG 之熱穩定性行爲，圖中顯示該物質因基質較複雜(未經 0.1M 硝酸處理)，與圖二十六與二十七比較，其 DTG 吸收峰較多。

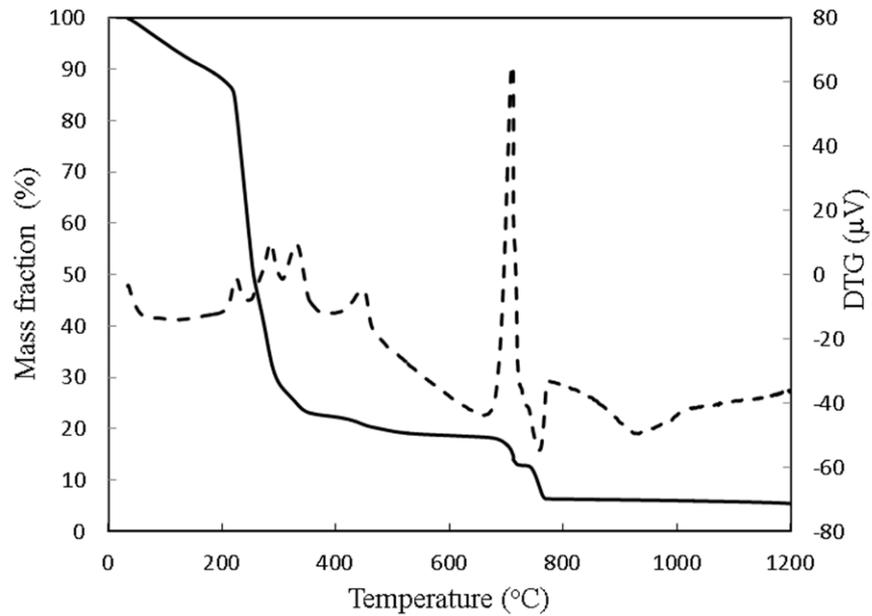


圖二十四 TG (solid)/DTG(dashed) curves of NaALG

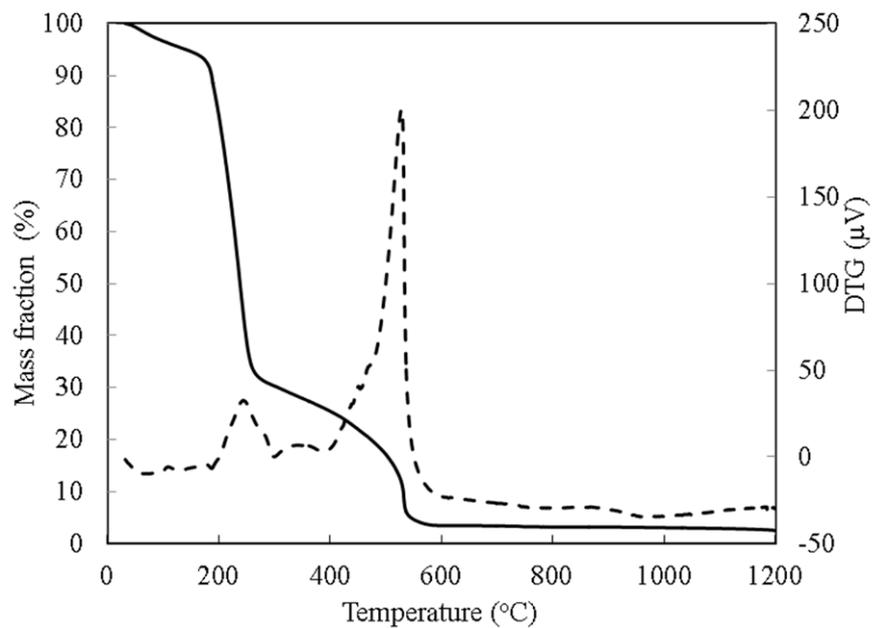


圖二十五 TG (solid)/DTG(dashed) curves of TOA-CaALG (before HNO_3 treatment)

圖二十六及二十七所示分別為 2011 年與 2013 年合成的微膠囊之熱穩定分析結果，於 200°C 附近之重量損失大於 50%，此為分解、吸熱反應。兩圖於高溫(介於 800 與 1200°C)之重量殘餘百分比為 10%以下，顯示該微膠囊為環境友善之吸附劑。



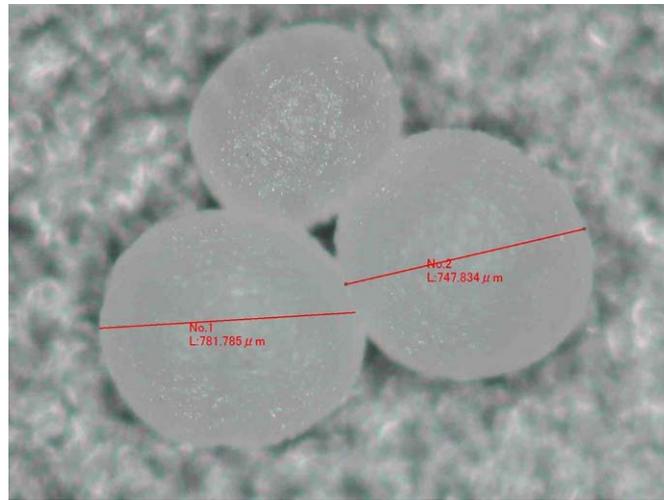
圖二十六 TG (solid)/DTG(dashed) curves of TOA-MC (04.07, 2011)



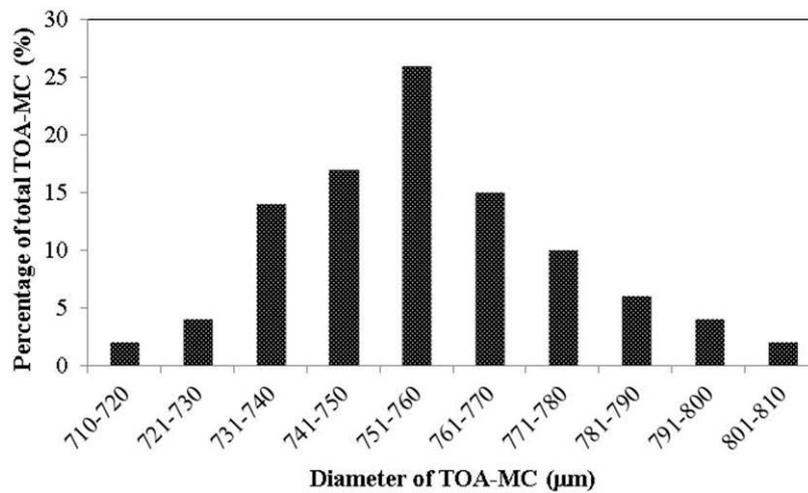
圖二十七 TG (solid)/DTG(dashed) curves of TOA-MC (09.10, 2013)

4. Characterization of digital microscope (DM)

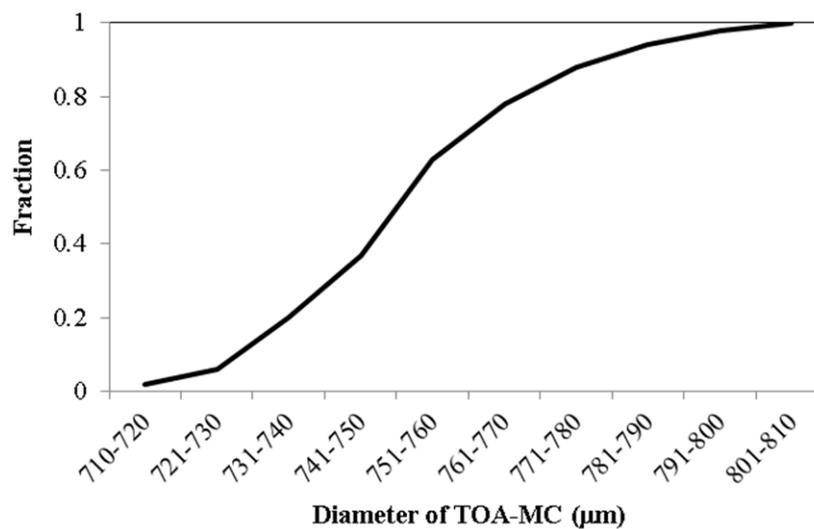
圖二十八為 TOA-MC 於 DM 下的外觀；圖二十九為微膠囊的顆粒分佈，呈現一常態分佈曲線，主要集中在 7540-770 μm ；圖三十為粒徑累積頻率分佈圖。



圖二十八 Image of TOA-MC using digital microscope



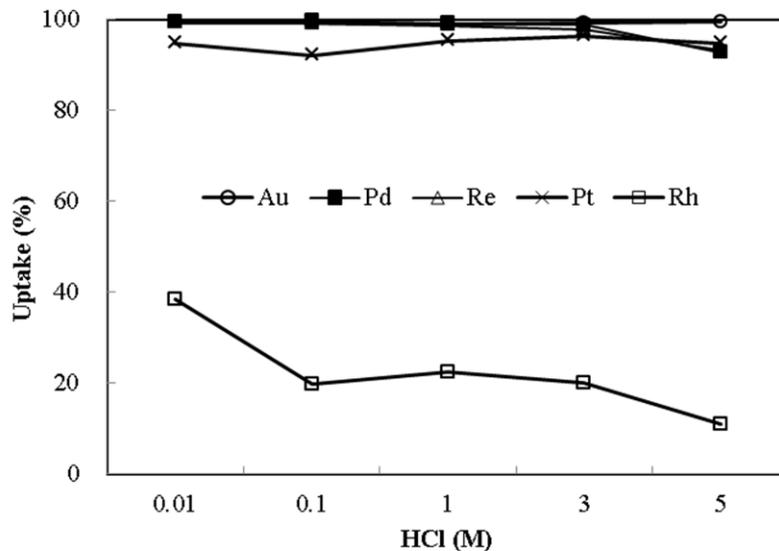
圖二十九 Size distribution of TOA-MC



圖三十 Cumulative frequency distribution

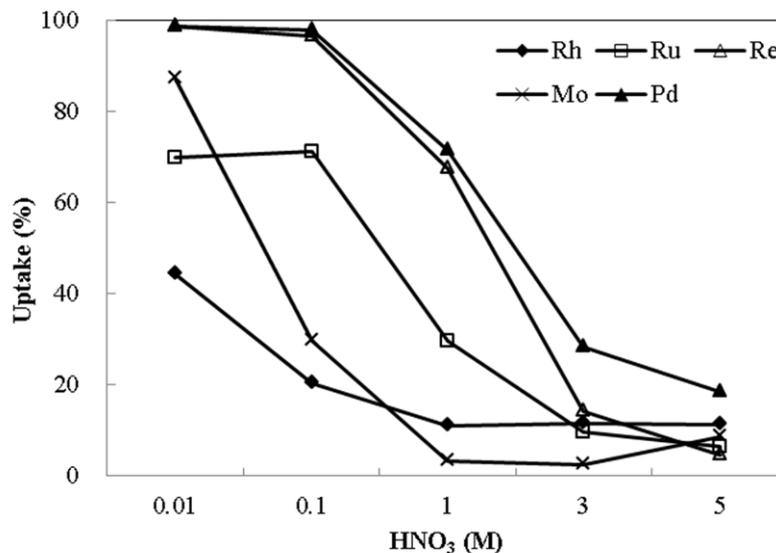
5. Batch method uptake % at different concentrations of HCl and HNO₃

圖三十一為利用 TOA-MC 微膠囊在不同濃度鹽酸條件下，對 Au(III), Pd(II), Re(VII), Pt(IV) 與 Rh(III)元素的吸附能力曲線圖；由結果顯示，Au(III)在高或低濃度的鹽酸條件下，其吸附能力接近 100%。對於 Pd 而言，愈高濃度的鹽酸條件下，微膠囊對其吸附力則變差。圖三十二為利用 TOA-MC 微膠囊在不同濃度硝酸條件下，對 Rh(III), Ru(III), Re(VII), Mo(VI) and Pd (II)元素的吸附效率曲線圖；由結果顯示，Re(VII) [為 Tc-99 替代物，化學性質類似]在愈低濃度(0.01-0.1M)的硝酸條件下，其吸附能力愈高(>95%)。相反地，在愈高濃度(3-5 M)的硝酸條件下，其吸附能力愈差(<20%)。



圖三十一 Uptake of Au(III), Pd(II), Re(VII), Pt(IV) and Rh(III) by TOA-MCs at different concentrations of HCl

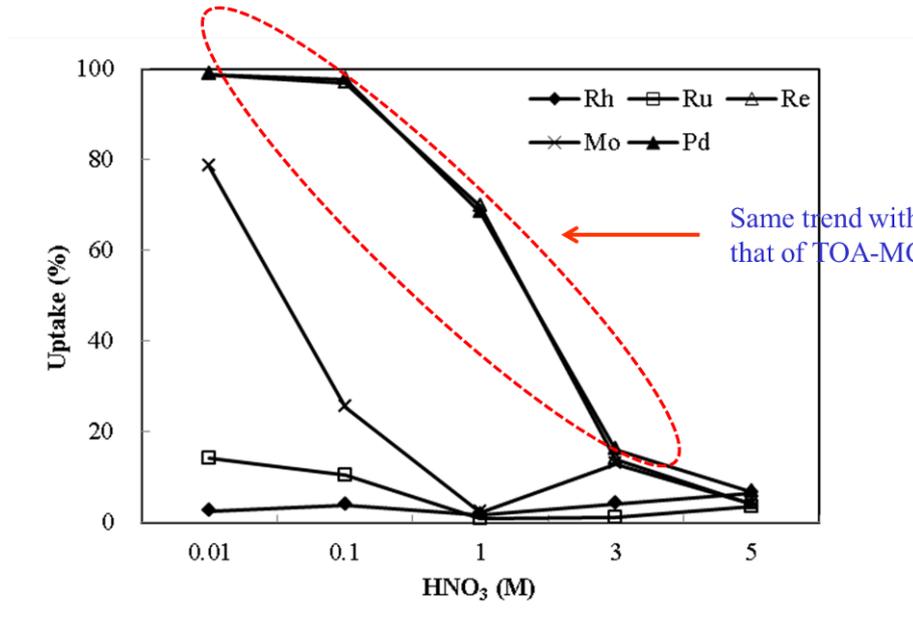
10 ppm of Au(III), Pd(II), Re(VII), Pt(IV) and Rh(III) ;V/m: 100 cm³/g; 24 h; 25 °C .



圖三十二 Uptake of Rh(III), Ru(III), Re(VII), Mo(VI) and Pd (II) by TOA-MCs at different concentrations of HNO₃

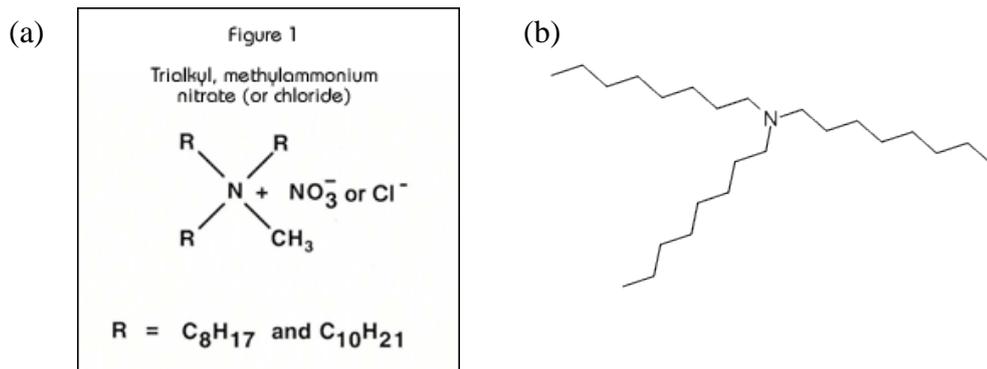
10 ppm of Rh(III), Ru(III), Re(VII), Mo(VI) and Pd (II) ;V/m: 100 cm³/g; 24 h; 25 °C .

圖三十三為利用 TEVA 樹脂在不同濃度硝酸條件下，對 Rh(III), Ru(III), Re(VII), Mo(VI) and Pd (II)元素的吸附效率曲線圖；由結果顯示，Re(VII)在愈低濃度(0.01-0.1M)的硝酸條件下，其吸附能力愈高(>95%)。相反地，在愈高濃度(3-5 M)的硝酸條件下，其吸附能力愈差(<20%)，此圖之 Re 與 Pd 對 TEVA 樹脂隨酸濃度變化的吸附曲線與圖三十二非常相似，其理由為市售的 Eichrom TEVA 樹脂之化學結構視與 TOA(tri-n-octylamine)萃取劑非常類似，如圖三十四(a)與(b)所示。圖三十五為 Re(VII)與萃取劑(TOA)在硝酸溶液下之反應方程式，包含溶劑萃取與離子交換。



圖三十三 Uptake of Rh(III), Ru(III), Re(VII), Mo(VI) and Pd (II) by TEVA resin at different concentrations of HNO₃

10 ppm of Rh(III), Ru(III), Re(VII), Mo(VI) and Pd (II) ;V/m: 100 cm³/g; 24 h; 25 °C .



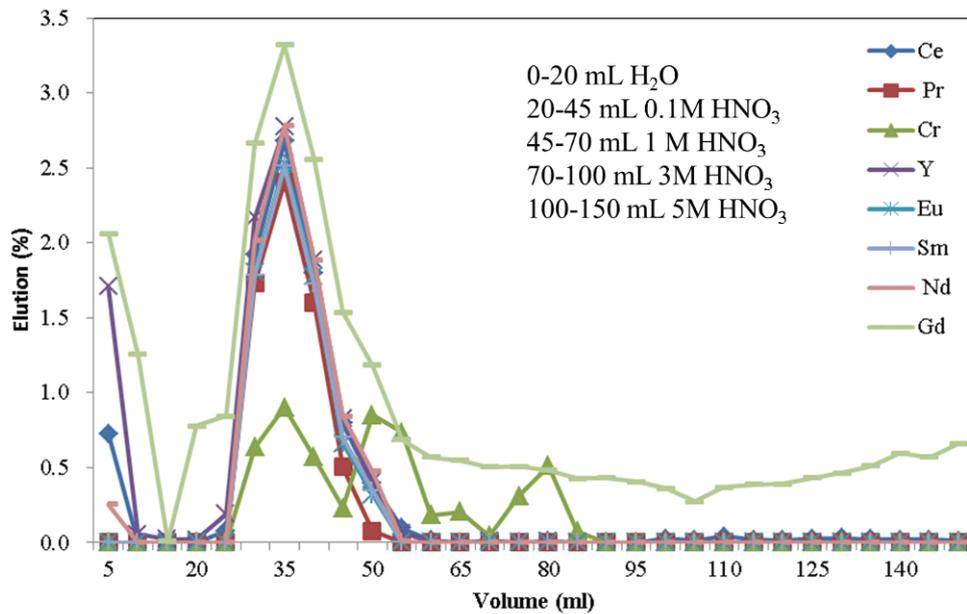
圖三十四 (a) TEVA 樹脂(b)TOA: Tri-n-octylamine; [CH₃(CH₂)₇]N 化學結構圖



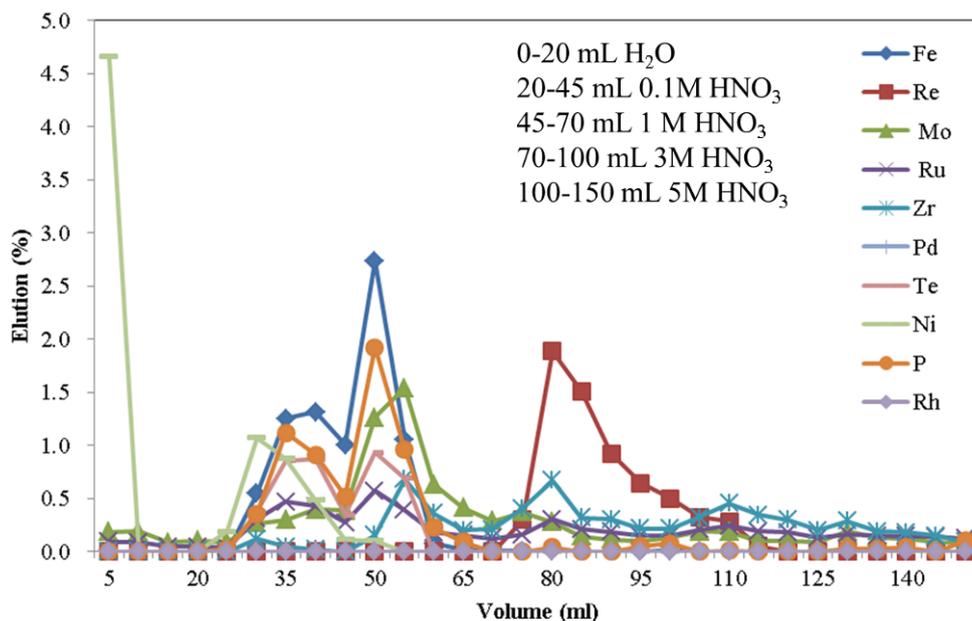
圖三十五 Re(VII)與萃取劑(TOA)在硝酸溶液下反應方程式

6. Chromatographic separation

圖三十六與三十七分別為 Ce, Pr, Cr, Y, Eu, Sm, Nd, Gd 與 Fe, Re, Mo, Ru, Zr, Pd, Te, Ni, P, Rh 之沖提曲線。圖三十六中，大部分的元素於 0.1M 硝酸被沖提出，而 Re 則在 3M 的硝酸條件下漸漸被沖提出，而於低濃度的硝酸溶液中時，被微膠囊吸附，藉由元素在酸溶液的條件下，對吸附劑的親和力不同，進行離子交換行為，以提取或去除溶液中某些離子的目的，進而而達到分離的效果。



圖三十六 Ce, Pr, Cr, Y, Eu, Sm, Nd and Gd 在不同溶劑濃度條件下之沖提曲線



圖三十七 Fe, Re, Mo, Ru, Zr, Pd, Te, Ni, P and Rh 在不同溶劑濃度條件下之沖提曲線

7. 以下為管柱層析分離之沖提回收率低之原因檢討：

- (1) Three possible failure reasons in stratum of TOA-MC:
- (2) Higher concentration of Ca of TOA-MC (04.07, 2011) may impact elution efficiency.
- (3) Precipitate of JAEA SHLLW at the bottom of tank (Mo, Zr,) may result in fine and laminated particle at the top of column.
- (4) The insufficient degassing time led to the air bubbles may not make elution effective.

8. 實驗室研究生與研究人員大合照

圖三十八為職於離開東北大學的前夕，與 Mimura 及 Niibori 兩位教授之碩博士班研究生之合照，此相片並公布於該系的網路上。



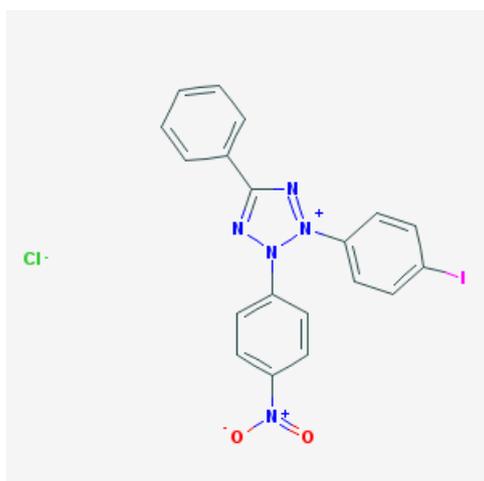
圖三十八與Mimura及Niibori兩位教授之碩博士班研究生合照(前排中間者為作者;面向作者之左右邊分別為Niibori與Mimura教授)<http://michiru.qse.tohoku.ac.jp/index.php/news25>

(八) 赴金澤文化會館參加C-14分析方法實習活動

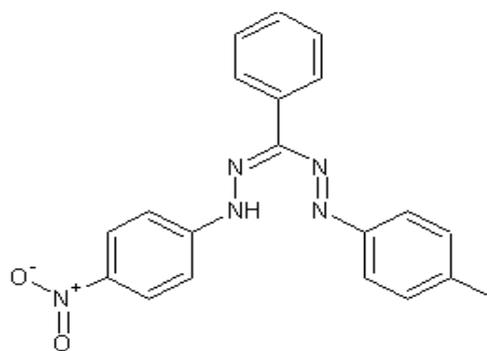
本次出國除學習微膠囊分離、吸附貴重金屬技術等技術，亦藉由參加學術活動及拓展人脈，瞭解放射化學研究發展重點及現況與各國優秀科學家之研發心得。以下為與相關研究學者針對動植物生物基的C-14含量之訪談內容，分述如下。

1. ※由K. Iwata, N. Ishii, K. Tagami, S. Uchida四位學者發表的「A simple method for dehydrogenase assay of soil microorganisms to evaluate the biosphere behavior of C-14 originated in the transuranic wastes」；以一種簡單方法_土壤中微生物的脫氫酶分析，評估超鈾廢棄物中C-14在生物圈的行為。

超鈾廢棄物中的 C-14 達到地表以低分子量的有機物型態存在時，土壤中的微生物活性將影響 $^{14}\text{CO}_2$ 氣體產生。本研究旨在發展一種簡單的方法決定土壤中微生物的呼吸活性，其結果可應用於評估與 C-14 氣化率有關。以 2-(p-iodophenyl)-3-(p-nitrophenyl)-5-phenyltetrazolium chloride (INT 分子式: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClIN}_5\text{O}_2$ ；化學結構式如下圖三十九所示)量測其呼吸活性。農業土壤樣品在固液比 1:10 的條件下培養，通常用於氣化率實驗。基本上測定 INT 培養時間、INT-formazan(意即釋放出的乳酸脫氫酶存在於培養物上層液中，可用酶聯檢測法 30 分鐘測量。這種酶聯分析導致四唑鹽 (INT) 轉化成紅色甲臞化合物(分子式: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{IN}_5\text{O}_2$ ；化學結構式如下圖四十所示，顏色形成的量與裂解細胞的數目成正比)。基本上，本研究探討 INT 培養時間、INT-formazan 萃取方法與萃取後 INT-formazan 的保存時間。



圖三十九 INT 化學結構式



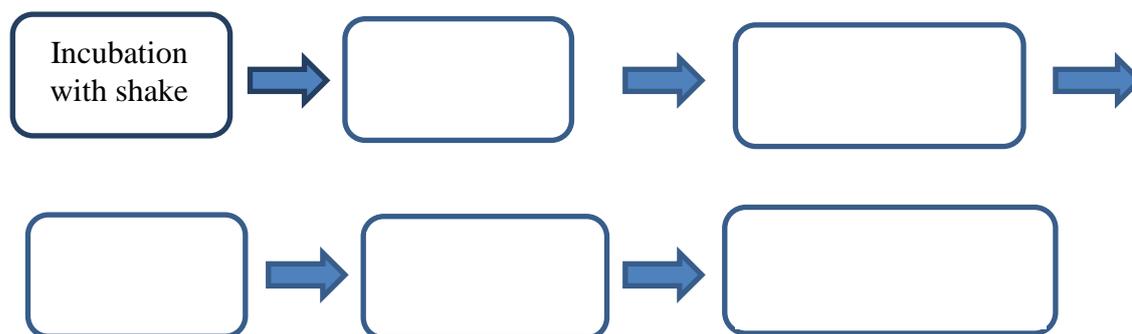
圖四十 INT-formazan 化學結構式

C-14 為 TRU 廢棄物中重要的核種之一，牽涉人類劑量評估，因為具有相當長的半化期與對生物圈的潛在遷移。根據過去的文獻指出，C-14 由 TRU 廢棄物釋放後，部分以低分子量的有機物(如醋酸、甲酸與甲醇)型態存在，這些物質具有低的吸附特性，與被預期穿越障蔽材料。然而，卻鮮少的訊息報導有機 C-14 到達地面後的宿命(fate)。雖然土壤的微生物活性影響 CO_2 氣體產生，一些少數的研究則利用土壤的微生物活性當作估計氣化率(gasification ratio)的指標。了解微生物活性與 CO_2 氣體產生兩者間的關係，有助於未來粗估 C-14 在不同土壤中的氣化率與其遷移模式。因為 CO_2 氣體產生受到有機 C-14 的微生物分解，牽涉微生物呼吸活動。但是，微生物呼吸活動與 $^{14}\text{CO}_2$ 氣體產生相關的研究至今卻沒有的發展。因此，

本研究發展一合適且具再現性的方法來決定土壤中的微生物呼吸活動，此結果將應用於評估 C-14 氯化率的相關性。對於微生物活性的決定，利用 INT 氧化還原為基材(substrate)的脫氫酶分析電子傳輸系統(electron transport system; ETS)，利用脫氫酶還原為 INT-formazan(甲臍)，以 INT 作指示劑，使 INT 還原為紅色的 INT-甲臍。分析三項基本項目：測定 INT 培養時間、萃取方法，及萃取的 INT-formazan(甲臍)之貯存時間。

※材料與方法：

樣品為來自日本 12 個地區的稻田土壤，試劑為 2- (p-iodophenyl)- 3-(p-nitrophenyl)-5-phenyltetrazolium chloride (INT)，利用脫氫酶還原為 INT-formazan(甲臍)。前處理主要流程如圖四十一所示。



圖四十一前處理主要流程

※條件與設定

- (1) 土壤培養：取 0.5g 烘乾後的土壤，與 5mL DI 水混和(固液比為 1:10)，於 25°C 暗房中，靜置 7 天。
- (2) INT 水溶液為 0.05% 去離子水
- (3) INT-formazan(甲臍)萃取劑為甲醇
- (4) 分光光度計波長：480 nm

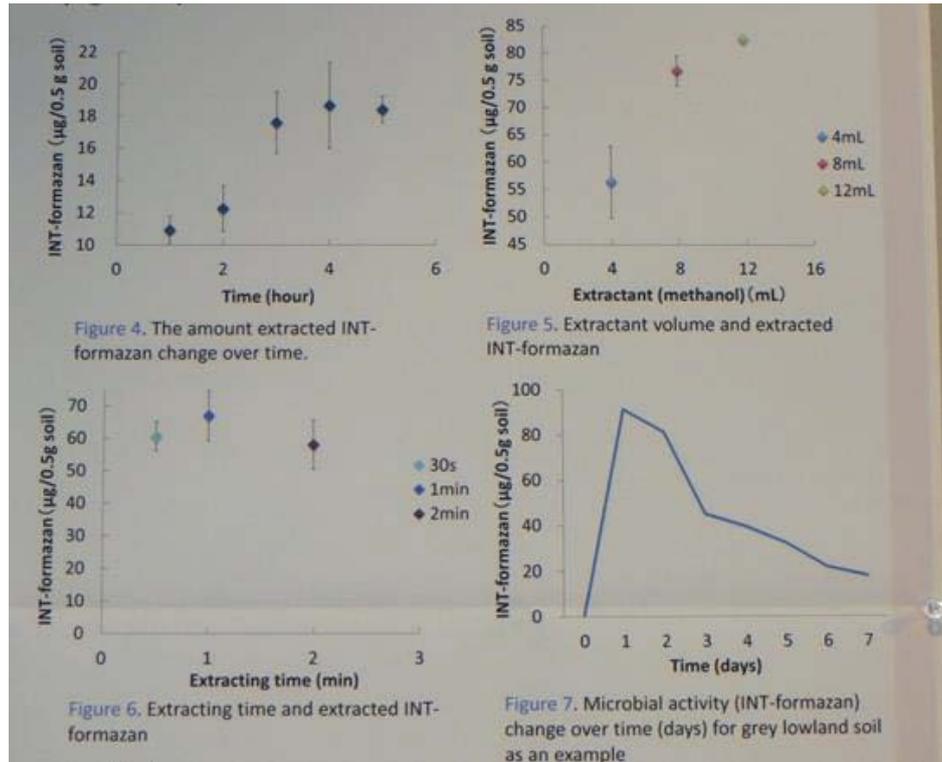
※程序評估

- (1) 藉由比較萃取的 INT-甲臍的量，評估 INT 培養時間至 4 小時。
- (2) 根據甲醇體積與萃取時間，檢視 INT-甲臍的萃取方法。
- (3) 於吸收記讀前萃取的 INT-甲臍之貯存時間
- (4) 培養期間(天數)

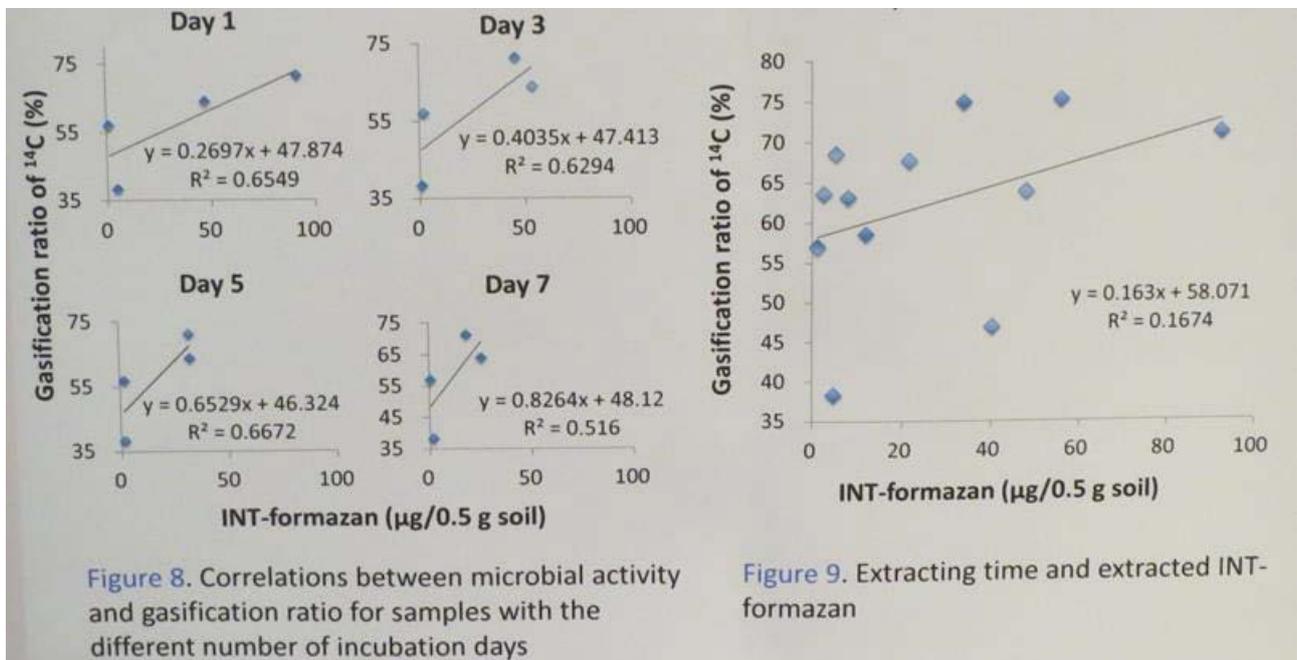
※結果與討論(圖四十二)

- (1) 由左上圖之 INT 最佳培養時間為 3 小時
- (2) 右上圖與左下圖中，對於 INT-formazan(甲臍)萃取，與 8mL 甲醇，以旋渦式劇烈的震盪一小時已經足夠。
- (3) 右下圖顯示，萃取後，INT-formazan 在 4°C 與常溫下至少是穩定的，且一天內的吸收度並無變化。
- (4) 由圖四十三顯示，微生物活性影響有機 C-14 的氯化，然而，本研究並無發現強烈之相關性(R^2 介於 0.52 至 0.67 之間)，其理由能包含兩點：①培養天數的數量及②樣品量。因此，

相關實驗仍繼續在進行中。



圖四十二實驗最佳化結果(一)



圖四十三實驗最佳化結果(二)

2. 由 H. Oda, K. Ikeda, H.i Yasu, S. Sakamoto 四位學者發表的「Radiocarbon dating of ancient Japanese calligraphy sheets: checks with ancient documents of known age and its application to Kohitsugire calligraphies」。Dr. Oda 為日本名古屋大學的年代測定綜合研究中心(Nagoya University Center for Chronological Research)的研究人員，其負責之加速質譜儀，如下圖四十四所示，本研究及以較新一代的 Tandetron 2 AMS(HVEE, The Netherlands)分析 C-14，作為考古與定年的利器。對於樣品前處理程序為：樣品與 CuO 於 850⁰C、3 小時的條件下燃燒為 CO₂ 後，在 650⁰C、6 小時、與 Fe 催化劑下，與 H₂ 還原為石墨(graphite)。



圖四十四名古屋大學的年代測定綜合研究中心之加速質譜儀

台大地質科學系的 C-14 定年系統過去的前處理為苯試樣製備真空系統 (Vacuum System for Benzene Preparation) 此法是將標本中的碳製成閃爍液中的溶劑或稀釋液，首先將欲測定年代的標本燃燒或酸化後所得之 CO₂ 氣體，利用氧氣不會滯留在液態氮 (LN₂) 的低溫與低於 500 mHg 的真空壓力的步驟下，去除 CO₂ 以外的其他氣體。低溫、純的 CO₂ 氣體，透過在 700°C 與熔融的鋰金屬反應後，轉換成 Li₂C₂。一旦反應完全，Li₂C₂ 冷卻，打開真空，去除氫氣。Li₂C₂ 經水合反應後，在液態氮低溫下，產生乙炔 (C₂H₂) 氣體，利用 Cr₂O₃ 或 V₂O₅ 的催化劑作用下，合成苯 (C₆H₆)，並於乾冰及冷卻的丙醇下收集成液體。因苯是很好的溶劑，故以苯製備閃爍液，而 14C 衰變而放出的 β 粒子撞擊液體中的閃爍劑分子，產生螢光效應，再用光電倍增管轉成電信號加以分析探測。氣體正比計數法則係將碳標本燒成二氧化碳氣體，去除雜質淨化成只有二氧化碳分子之氣體 (其中的碳原子包括放射性 C-14) 後，置於設有陰陽極的容器內，然後利用放射性 C-14 衰減所放出的 β 粒子產生電流的原理，計算其數量，即可定出樣本年代。然此方法繁瑣，設備裝置佔地空間面積大，這幾年已架設石墨靶裝置，其前處理的方式相當類似，目的把 CO₂ 還原為石墨碳。國內目前唯一的 AMS 及裝置於台大地質系館，並逐漸取代過去的液體閃爍計數器 (LKB-Wallac Quantulus 1220 LSC)。表四為以 AMS 分析 C-14 之樣品前處理比較。

本研究應用 AMS 測定 45 件日本古代文件、書籍之 C-14 含量，並以 C-14 定年應用於古物鑑定，以辨別真偽，例如 kohitsugire-1&2 的書法作品為西元後 614-669 年間，

以及確認古日本的紙為木質材料。研究團隊亦建立 C-14 年代(BP)與較正年代(Cal AD) 之 calibration curve。

表四以 AMS 分析 C-14 之樣品前處理比較表

苯試樣製備真空系統	CO ₂ 還原為石墨碳系統
<p>將標本中的碳製成閃爍液中的溶劑或稀釋液，首先將欲測定年代的標本燃燒或酸化後所得之CO₂氣體，利用氧氣不會滯留在液態氮(LN₂)的低溫與低於500 mHg的真空壓力的步驟下，去除CO₂以外的其他氣體。低溫、純的CO₂氣體，透過在700°C與熔融的鋰金屬反應後，轉換成Li₂C₂。一旦反應完全，Li₂C₂冷卻，打開真空，去除氬氣。Li₂C₂經水合反應後，在液態氮低溫下，產生乙炔(C₂H₂)氣體，利用Cr₂O₃或V₂O₅的催化劑作用下，合成苯(C₆H₆)。</p>	<p>樣品與CuO於850⁰C、3小時高溫的氧化條件下，燃燒為CO₂後，在650⁰C、6小時、與Fe催化劑下，與H₂還原為石墨(graphite)。</p>

- 由日本 Kanazawa 大學自然與環境技術研究所的低活度實驗室之 Dr. Seiya Nagao 發表的「Study on transport of particulate organic matter in river and coastal marine systems using radiocarbon」。本研究以碳同位素含量($\delta^{13}\text{C}$ 與 $\Delta^{14}\text{C}$)應用於日本河水的懸浮固體、河口與沿岸地區的表面沉積物。目的是要調查由河水釋放至沿岸海洋環境的陸地顆粒有機物(particulate organic matter; POM)。利用 $\delta^{13}\text{C}$ 與 $\Delta^{14}\text{C}$ 的量測結果提供 POC 的來源與沉積物年齡及他們的遷移行為之資訊。

一系列的地球化學方法應用於定義海洋與陸地有機物的混和比例(mixing ratio)，包含 $\delta^{13}\text{C}$ 與木質素(lignin)生化標誌分析。放射性碳豐度已成為陸地對海洋來源的另一指標，因為核子試爆發生於 1950 與 1950 年代間，釋放大量的 C-14 於大氣中。 $\Delta^{14}\text{C}$ 值在河水中懸浮固體之有機物範圍為-980 至+ 75‰ (per mil; parts-per-thousand 之意)；而在海洋環境浮游生物與固體有機碳(POC: Particulate Organic Carbon)之 $\Delta^{14}\text{C}$ 值範圍為-45 至+110‰。因此，同步利用 $\delta^{13}\text{C}$ 與 $\Delta^{14}\text{C}$ 加上二維的同位素，可研究表面水體環境的碳循環。

$\Delta^{14}\text{C}$ 定義為與現代標準參考物質偏差的千分數。對於 $\delta^{13}\text{C}$ ：的定義為代表樣品與國際 PDB (Pee Dee Belemnite; PDB)標準物質（一種碳酸鹽物質）之間每千分碳 13 含量的差別，亦即 $\delta^{13}\text{C}$ 值表示為與 PDB 標準偏差的千分數，如公式(1)所示。PDB 為美國南卡羅萊納州白堊系皮迪組的美洲似箭石中的碳氧同位素豐度比，可作為世界通用的碳氧同位素標準。其定義如下，此計算公式可用來分辨 C3 與 C4 代謝途徑的生質物。

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right) \times 1000 \text{‰} \dots\dots\dots (1)$$

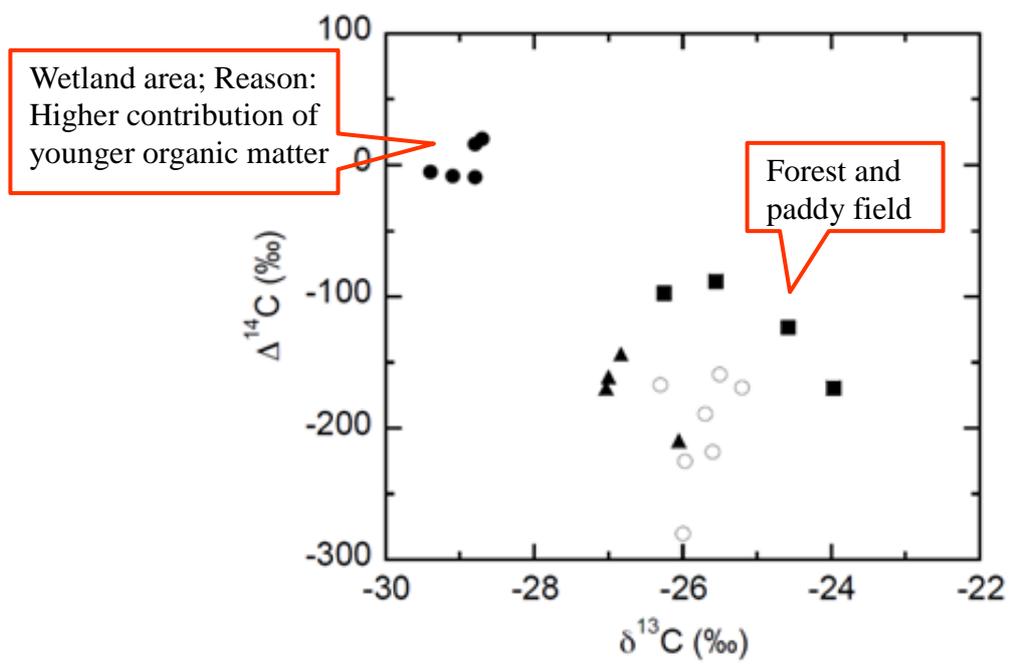
Dr. Nagao 在會議上提及該研究以 AMS 分析 C-14 僅需 1mg (=0.001g)。所使用的 AMS 為日本 JAEA Aomori 地區的 Mutsu Office。由下表五之樣品型式與對應不同分析

儀器之需求量可看出，以一般的放射化學分析儀器(如 LSA 或 beta counter)所需的樣品量為 AMS 的三個數量級。

表五樣品型式與對應不同分析儀器之需求量一覽表

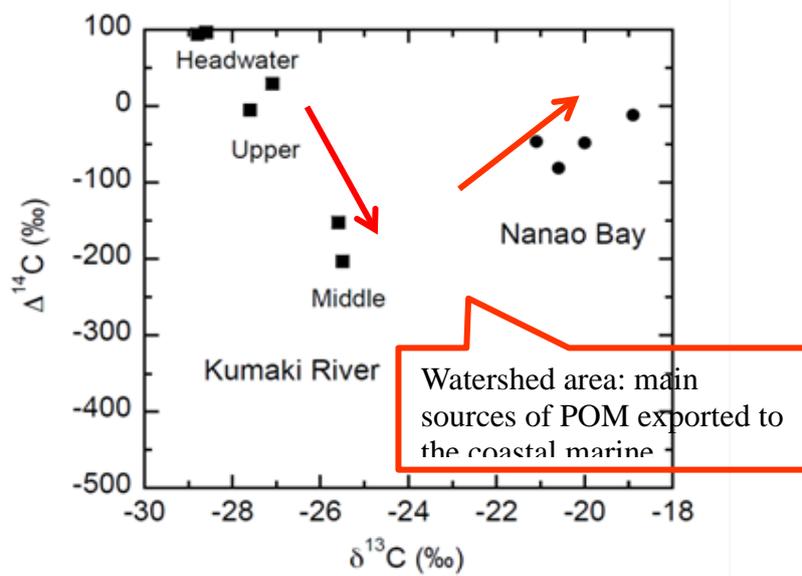
Sample material	Mass (g)	
	For beta counters	For AMS
Whole wood	10–25	0.05–0.1
Wood (for cellulose testing)	50–100	0.2–0.5
Charcoal	10–20	0.01–0.1
Peat	50–100	0.1–0.2
Textiles	20–50	0.02–0.05
Bone	100–400	0.5–1.0
Shell	50–100	0.05–0.1
Sediment/soils	100–500	5.0–25.0

圖四十五為有機物在懸浮固體中 $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ 的關係，其分佈值隨著在不同地區有所變異，並分為兩個族群。在溼地(wetland)河邊的 POC 有較低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，但與森林及河流平原高相較，卻有較高的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值，這意謂著年代較近(younger)的有機物在溼地的河流系統有較高的貢獻。圖四十六為有機物在 Kumaki-Nano 海灣系統河邊的懸浮固體與表面海洋沉積物之 $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ 值，由結果發現 $\Delta^{14}\text{C}$ 值由 Kumaki 河的上游至中游遞減，但至海岸沉積物反而增加，這意謂著中游及較低的分水嶺地區有主要的固態有機物來源傳送至沿岸海洋系統。



圖四十五 Relationship between $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter in the suspended solids

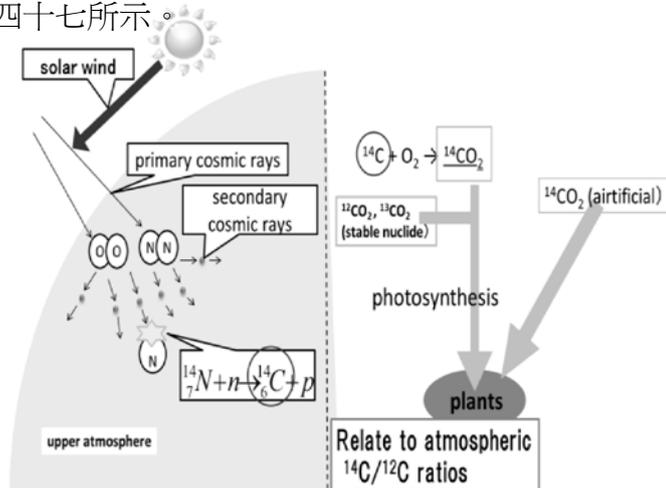
for the Bekanbeushi (●), Ishikari (○), Kuzuryu (■) and Hino Rivers (▲).



圖四十六 $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter in the Kumaki River suspended solids (■) and the Nanao Bay sediments (●).

4. 由四本學習院大學(Gakushuin University)化學系與，東京大學工學院的 Risa Hashimoto, Aki Inoue, Yasuyuki Muramatsu, Hiroyuki Matsuzaki 等四位作者發表的「The measurement of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in Japanese plant samples affected by anthropogenic sources」，介紹有關人為來源的因子影響日本植物樣品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值量測；主要有兩項研究(1)日本稻米收穫期中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值的長期變異；(2)福島事件在該地區植物葉子的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值影響。由1951年至2012年收集的稻米，經由AMS分析結果顯示， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值在1963年部分核子試爆後呈現指數遞減， ^{14}C 在大氣中的停留期間約為10年。在核反應器9公里附近的植物葉之 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值略為升高，顯示福島事件確實排放 ^{14}C ，且影響 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值。

^{14}C (半化期：5730年)為大氣層中之宇宙射線與氮氣反應產生的重要核種之一。因此， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值在樹的年輪提供過去大氣層中 ^{14}C 含量的訊息，此與太陽黑子活動的變化有關。在大氣氣中 ^{14}C 的含量亦受到核子武器試爆與核設施事故之人為活動的來源有關，如下圖四十七所示。

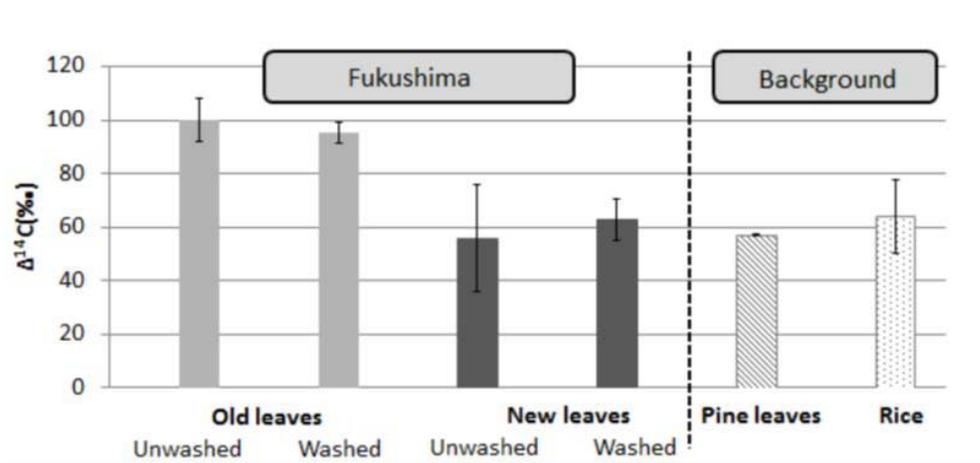


圖四十七 ^{14}C 的產生與對植物的同化

本研究旨在利用 AMS 探討來自人為來源的 ^{14}C 含量，分析日本稻米收穫期中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值，研究過去核子試爆後的最近幾年的影響，及 2011 年 3 月 11 日福島事件 (FDNPP) 後，對於植物中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值影響。雖然有許多的論文報導排放一些核種，但大多數卻沒有 ^{14}C 的數據。過去一年，於福島縣內收集日本雪松與松針葉，分析其 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值，發現 ^{14}C 水平偏高，但仍然缺乏 ^{14}C 的數據。因此，另外在福島電廠附近內取樣，分析植物內 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值是否受到事故的影響。

實驗步驟如下：分析 1951 年至 2012 年間收穫期的稻米樣品，於攪拌機均勻地混和，並在 850°C 高溫下氧化為 CO_2 ，此 CO_2 於真空中純化，並還原為 AMS 的石墨碳靶。利用東京大學與 JAEA 的 AMS，量測 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值。為了評估 ^{14}C 對植物的可能影響，於 2011 年 9 月收集距離福島電廠 9 公里的 Okuma 地區之日本雪松葉子，因為雪松為長青樹，其樹葉在事故時已遭污染。此研究團隊亦分析事故前較年老的葉子，而事故後為新的葉子。為了去除植物表面上的顆粒沉積物，以純水沖洗雪松葉。另外，為了與 FDNPP 的樣品比較，收集離事故區很遠千葉縣 (Chiba prefecture) 的松針葉及新潟縣 (Niigata prefecture) 的稻米當作背景樣品。這些樣品亦於攪拌機均勻地混和，並製備 AMS 的碳靶。

對於在 Okuma 地區收集的雪松，年代較老 (生長於 FDNPP 事故前) 的樹葉之 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值較新葉來得高，如下圖四十八所示。因為在新葉中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值幾乎與其他福島地區以外的樣品相同。由上述所提的結果，由於福島事件排放出 ^{14}C ，在老葉中的 ^{14}C 含量增加，然而，即使樣品經過沖洗， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值並沒有改變太多。因此，吾人可假設大部分的 ^{14}C 為氣體型式，並伴隨樹葉內的植物組織存在，反而與顆粒物沉積在葉子表面的貢獻似乎較小。



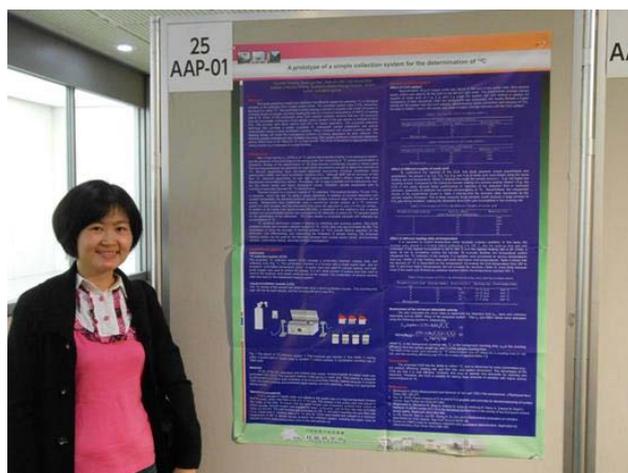
圖四十八 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in Japanese cedar leaves collected from Fukushima and those in other samples from background areas

5 加速質譜儀的發展與應用

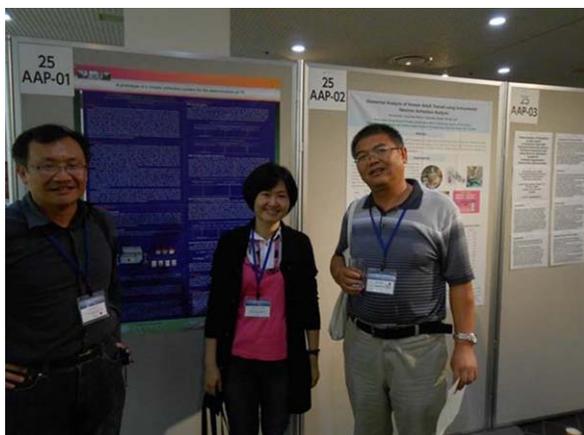
與多位研究學者訪談的結果為以加速質譜儀為分析 C-14 是一種國際趨勢與潮流。自從 1970 年代早期，加速質譜儀 (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) 的發明，成爲一種強而有力的分析技術，將待測樣品製作成離子源，利用加速器使其能量加速至百萬電子伏特 (MeV)，再藉由物理的粒子量測技術，獲得高質量解析度和低背景干擾的特性，也更進一步在碳放射年代法的測定帶來嶄新的發展，對於分析有機含量低的

樣品中，有空前絕後的精準度和靈敏度，主要針對長半衰期放射性同位素核種量測與微量穩定同位素的含量分析。1978 年期間，從有機樣品在燃燒過程中，加入 CuO 粉末幫助氧化燃燒，發展快速又完整的產 CO₂ 過程，隨後，由微波觸動的電漿系統產生 CO₂ 或其它物質，被用來測量碳同位素比值，不斷的精進改良，目前世界上應用這項技術從早期定年代法，擴展至人類學、考古學、天文、生物醫學、地理學、海洋水利、材料學、環境學及藝術品鑑定等，已是不可或缺之技術。

6. 小組的論文(圖四十九與五十)旨在描述利用 CO₂ 吸收技術，設計一種簡單且具有經濟效益的碳 14(C-14)收集系統，能應用於生物基材料和核電廠低放射性廢棄物。將樣品放置於燃燒室的中空石英管內，並提供充足的氧氣，加熱至高溫氧化，在石英管後端處的 CuO 作為觸媒，以確保未完全燃燒氧化的 CO 氣體轉變為 CO₂。重量濃度 5wt% 的稀硫酸溶液則作為反應過程產生的水蒸氣吸收劑。將碳吸收劑與閃爍劑內充於閃爍瓶內，完成收集後，即直接送至液體閃爍計數器(LSC)進行活度分析。另外，本研究之閃爍瓶收集方式採取多個閃爍瓶串聯式的設計，能克服傳統單一收集瓶的最大吸收量，使得更容易進行活度分析。此 C-14 收集系統對於固體樣品分析之最小偵測活度(MDA)為 20 mBq/g。



圖四十九9月25日張貼小組論文「A prototype of a simple collection system for the determination of ¹⁴C」



圖五十向與會者說明小組研究內容並合照

三、心得

本次出國參訪得以順利執行，茲就重要的心得與感想說明如下：

- (一) 雖然赴日本實習僅為期33天，但可說是獲益良多，開闊吸附劑研究領域的國際化視野與前瞻思維，也同時提升磨練日語溝通能力，更認識了一些學有專精的研究人員，也見識到三村教授實驗室的日籍研究生的敬業精神與大陸籍研究學者的工作熱忱。例如，周末假日或平日晚上時間，可看見系館仍燈火通明，不論系裡的教職員或研究生，仍勤奮地進行學術研究工作。職觀察在其他基層工作的行業中亦是如此，例如公車司機、系館的清潔人員或餐館的服務生，盡忠職守、負責任、敬業的工作態度，深深受感動。
- (二) 日本是個高度守秩序與有禮節的國家，吾人知：富而驕者眾，富而好禮者寡。日本人非常尊重別人，有禮貌，守規矩，重環保，故與日本人相處，覺得倍感親切與溫馨。走訪許多國家，很難得看到像日本這麼美麗、乾淨的國家。
- (三) 三村教授對於國內自行製備、開發合成的高選擇性吸附劑，用於回收特定金屬元素或解決福島事故後的高放射性廢液處理，深具信心，認為無需採購本國以外的市售、價格高昂的吸附劑，尤其這點由職在三村教授實驗室實習中，利用TEVA樹脂與TOA-微膠囊(TOA-MC)對於Re元素的吸附表現結果可看出，兩者差異不大，但自製的吸附劑成本相對低很多。
- (四) 因應我國未來勢必面對放射性廢棄物永久處置與核燃料再處理問題。目前日本對於用過核子燃料營運的政策為：用過核子燃料進行再處理，而再處理過程中產生的液體高放射性廢棄物則以玻璃固化法製成玻璃固化廢棄物，經暫存30~50年後再進行最終處置。其中再處理以回收、分離有用的貴重或稀有金屬(NRM)之研究發展與技術，十分值得作為國內相關單位學習參考的借鏡。另外，由於微膠囊技術可應用於分離特定金屬元素或化合物，其應用於生質精煉製程中發酵液抑制物分離去除或回收有價資源亦值得評估其可行性。
- (五) 本次參訪能有機會和多位生物基C-14含量鑑定與分析之學者直接對談，不僅有助於對日本及全球放射化學應用於生質產品及生質樣本之生物基含量鑑定分析領域的研究現況與發展趨勢有所掌握，增加探索研究的深度與廣度，相信對日後從事研究規劃亦有激發創意與提供靈感之助益。所謂「工欲善其事，必先利其器」，這是本次實習最大震撼之處，更加瞭解加速質譜儀為目前生物基含量鑑定技術發展的潮流與趨勢。
- (六) 從事放射化學研究的人員在近20年來急劇減少，尤其是一批有經驗的老專家幾乎全部退休，再加上許多中青年放射化學專業人才流向其他領域，造成放射化學專業的畢業生在質與量上無法滿足社會各行業的需求，更無法滿足我國核能、國家安全、核醫學、生質精鍊等研發領域的發展需要。其中，核能是一種能量密度高、潔淨和低碳排放的能源，但放射性廢棄物的管理與安全處置始終是一個高度關切的議題，

針對未來可能發展用過核子燃料循環的需要，應當持續發展超鈾元素衰變化學、次要鈾系元素化學、以及鐳系/鈾系分離化學等，並對基礎研究給予高度的重視。

四、建議事項

根據此行的工作成果與觀察心得，冀望提供拙見，協助本所提升研究水準，歸納如下：

- (一) 因三村教授專長於運用微膠囊技術進行「選擇性分離放射性核種之吸附劑與貴重、稀土金屬分離應用」，除了於本所化學組現擬發展之「生質物利用朝高值化發展」研究中有關特定貴金屬回收或有毒物質分離去除等技術研發議題具應用潛力外，職同時發現微膠囊技術亦與本所「特殊放射性廢液安定化處理技術研究」之「放射性無機廢液與鐳、鈾系廢水處理技術研究」計畫之無機鋁吸附劑製備方法、吸附效能與特性分析研究，及「TRR 燃料池水清理研究」工作深具相關性。本所應持續派同仁赴國外實習或短期研究，以拓展本所同仁之國際視野，提昇本所的研發能量，並持續與學術或研究單位建立良好的交流關係，而本次藉由與 Hitoshi Mimura 教授實驗室保持聯繫與建立極佳互動關係，有利於促進雙方技術研究之交流與業務推展。
- (二) 本次赴日觀摩研習有關生質材料 C-14 含量鑑定方法亦發現，放射化學不僅可用於生質物生物基的分析，於我國的國家安全、核電事業、核能技術應用、人類健康、環境保護、社會和經濟等和平應用的持續發展，更可提供諸多重要貢獻，亦進一步確立我國的核能安全之國際地位。然而，面對核能領域人力老化問題與人才斷層，核能發展渴求放射化學人才，建議如下：
 1. 對於國家核化學與放射化學相關研究，應持續支持，並挹注一些經費在重點大學與研究所的放射化學國家實驗室等，同時可據此拓展其應用範疇至再生能源及生質精煉等其他和平應用，有助於發展具特色的新興產業技術。
 2. 加強國際間技術交流機會，使同仁有機會參與國際性的經驗交流與學習機會。
- (三) 建議本所應擔負起國內發展核能研究領域及拓展核能技術於生質精煉等民生工業應用之重責，可更積極結合產、官、學的資源，教授放射化學相關實務課程與訓練，為國內建立永續經驗傳承之平台。
- (四) 對於加速質譜儀應用於生物基含量中的 C-14 含量鑑定，因投資成本龐大，但國內市場有限，因此將視國內生質產業鏈之市場需求程度，未來將與其他法人研究單位做深入調查與詳細評估。

五、附 錄 (批次實驗配置方法)

09/05

Preparation of mix standard solution of 6 noble metals (Ag, Au, Pd, Pt, Rh and Re) in HCl sol'n

Au: in 1M HCl; Pd: in 1M HCl; Pt (H_2PtCl_6): in 1M HCl; Ag and Rh [$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$] in 2 M HNO_3 ; Re in DIW

※Preparation of different concentrations of HCl

0.01M HCl → Take 0.0417 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

0.1M HCl → Take 0.417 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

1 M HCl → Take 4.17 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

3 M HCl → Take 12.5 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

5 M HCl → Take 20.83 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

※10 ppm → Take 0.5 mL, 1000 ppm of each and original standard solution into above different concentrations of HCl solution

Correction: The contribution from total volume of six mixed standard solution should be considered.

$1000 \times x / (50 + 6x) = 10 \text{ ppm} \rightarrow x = 0.532 \text{ mL}$

09/06

Weight of TOA-MC (Mr. Rana, 04.07, 2011) in HCl solution

0.01M HCl: 0.05090g

0.1M HCl: 0.05003g

1 M HCl: 0.05003g

3 M HCl: 0.05017g

5 M HCl: 0.05013g

TEVA weight in HNO_3 solution

0.01M HNO_3 : 0.05056g

0.1M HNO_3 : 0.05036g

1M HNO₃: 0.05016g

3M HNO₃: 0.05073g

5M HNO₃: 0.05071g

09/09

Preparation of mix standard solution of 6 noble metals (Rh, Ru, Re, Mo and Pd) in HNO₃ sol'n

Pd: in 1M HCl; Rh in HNO₃; Re in DIW; Ru [RuCl₃·3H₂O] in 5% HCl; Mo in DIW

※Preparation of different concentrations of HCl

0.01M HNO₃ → Take 0.038 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

0.1M HNO₃ → Take 0.38 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

1 M HNO₃ → Take 3.8 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

3 M HNO₃ → Take 11.42 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

5 M HNO₃ → Take 18.66 mL of conc. HCl and dilute to 50mL with DIW

Weight of TOA-MC (Mr. Rana, 04.07, 2011) in HNO₃ solution

0.01M HNO₃: 0.05058g

0.1M HNO₃: 0.05013g

1M HNO₃: 0.05004g

3M HNO₃: 0.05042g

5M HNO₃: 0.05038g