

# 煤炭中含汞量檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法

中華民國 109 年 2 月 24 日環署授檢字第 1091000745 號公告  
自中華民國 109 年 3 月 15 日生效  
NIEA M355.00C

## 一、方法概要

取經研磨及通過 0.250 mm 篩網 (60 mesh) 前處理後之風乾煤炭樣品，加入鹽酸與硝酸，經 80°C 水浴加熱消化使樣品中汞溶解於酸液，冷卻後，再將汞還原成元素態汞，經由氣體載送進入冷蒸氣原子吸收光譜儀，在 253.7 nm 波長處進行偵測。

## 二、適用範圍

本方法適用於煤炭中含汞量之檢測。

## 三、干擾

略

## 四、設備與材料

- (一) 冷蒸氣原子吸收光譜儀，具批次式汞冷蒸氣系統或連續式汞冷蒸氣系統(註 1)。
- (二) 消化瓶：容積 100 mL 至 250 mL，具有 O 型環密封與螺旋蓋之容器，適合使用於王水，材質為聚碳酸酯與高密度聚乙烯 (HDPE) 或其他可適用於 80°C 王水之材質。消化瓶與蓋在使用前須以 1+1 鹽酸清洗與乾燥。
- (三) 加熱裝置：可維持溫度 80°C 之水浴槽。
- (四) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

## 五、試劑

檢測時使用的試劑除非另有說明，否則必須是試藥級。

- (一) 試劑水：電阻值  $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$  之純水。
- (二) 濃硝酸：試藥級低汞含量。
- (三) 濃鹽酸：試藥級低汞含量。
- (四) 鹽酸，1+1：取 1 倍體積濃鹽酸加入 1 倍體積之試劑水中。
- (五) 鹽酸，10%：取 10mL 濃鹽酸，再以試劑水定容至 100 mL。
- (六) 汞儲備溶液，1000 mg/L：使用經確認之市售儲備溶液。亦可取 0.1354 g 氯化汞溶於 75 mL 試劑水，加 10 mL 濃硝酸，再以試劑水定容至 100 mL。
- (七) 汞標準溶液，0.1 mg/L：取 1 mL 汞儲備溶液以 0.15% 硝酸定容

至 100 mL，再取此中間溶液 1 mL 以 0.15% 硝酸定容至 100 mL。此標準溶液須每日製備

- (八) 氯化鈉-硫酸羥胺溶液：溶解 12 g 氯化鈉 (NaCl) 與 12 g 硫酸羥胺 ((NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 於試劑水，以試劑水定容至 100 mL。
- (九) 高錳酸鉀溶液，5%(w/v)：溶解 5 g 低汞含量高錳酸鉀 (KMnO<sub>4</sub>) 於試劑水中，以試劑水定容至 100 mL。
- (十) 氯化亞錫溶液，100 g/L：溶解 100 g 二水氯化亞錫 (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 於 300 mL 濃鹽酸，以試劑水定容至 1L，溶液冰存約可穩定一周（或依照儀器製造廠商建議配製）。
- (十一) 煤驗證參考物質 (CRM)：附成分證明，最大粒徑 0.250 mm (60 mesh)，含汞量以乾基表示。(註 2)

## 六、採樣與保存

- (一) 於進入燃燒設備前適當位置採集足夠煤炭樣品(依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 中表一)，如有混合煤炭以外之其他燃料，則在煤炭堆置場採集煤炭樣品(靜態堆置煤炭會有粒度偏析現象，取樣位置數可酌予增加)。如有不同來源煤炭，則分別採不同來源煤炭樣品。
- (二) 採集之煤炭樣品攜回檢驗室進行後續破碎、過篩與縮分。」
- (三) 採集後之樣品，以密封袋（或罐）保存，避免樣品中水分變化。

## 七、步驟

### (一) 樣品消化前處理

1. 本法使用煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 七、(一) 2. 前處理之 0.250 mm (60 mesh) 風乾基細煤炭樣品，前處理後之樣品必須儘速進行含汞量及水分測定。
2. 稱取約 1 g 煤炭樣品放入消化瓶，紀錄樣品重量至 0.1 mg。
3. 於消化瓶添加 2 mL 濃硝酸和 6 mL 濃鹽酸並旋緊瓶蓋。
4. 將消化瓶置入已加溫到 80°C 的水浴槽加熱 1 小時，加熱過程中消化瓶內容物要保持於水浴槽液面下。
5. 冷卻至室溫後旋鬆瓶蓋，加入約 30 mL 試劑水和 5 mL 5% 高錳酸鉀溶液，充分混合後靜置 10 分鐘。(註 3)
6. 加入 0.5 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液，輕搖反應瓶使完全反應，等候至少 30 秒直至顏色消失為止，如果粉紅色維持超過 1 分鐘，再額外加入 0.5 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液還原過量高錳酸鉀。

7. 使用連續式汞冷蒸氣系統必須先行定容後上機；若使用批次式汞冷蒸氣系統在上機前先加試劑水使體積約為 100 mL，再加入 5 mL 氯化亞錫溶液，並迅速連接反應瓶至通氣裝置，接續至七、(三) 進行分析。

### (二) 檢量線製備

1. 配製 1 個空白和至少 5 種不同濃度的檢量線標準溶液，汞濃度範圍例如 0 µg/L 至 10 µg/L (10% 鹽酸溶液基質)，或其他適當範圍之汞標準溶液置入消化瓶，依照七、(一) 消化處理後，接續至七、(三) 進行分析。
2. 批次式汞冷蒸氣系統以含汞量 (µg) 對吸收度，連續式汞冷蒸氣系統以汞濃度 (µg/L) 對吸收度建立檢量線。
3. 檢量線製作完成後應即以第二來源標準品，接近檢量線中點濃度進行確認。

### (三) 樣品分析

1. 批次式汞冷蒸氣系統：靜置樣品，調整流速為 1 L/min 之循環幫浦持續通氣，吸收值在 30 秒內可達最大，記錄其最大值後，打開旁路並持續曝氣使吸收度降至最低。再關掉旁路，從反應瓶移開玻璃曝氣管，繼續通氣。
2. 連續式汞冷蒸氣系統：上機時使用之還原劑依儀器製造廠商建議配製使用，當吸收度穩定時即可讀取。

## 八、結果處理

### (一) 批次式汞冷蒸氣系統

$$\text{煤炭含汞量 (乾基)} (\mu\text{g/g}) = \frac{A}{W} \times \frac{100}{(100-R)}$$

A：檢量線求得之含汞量 (風乾基) (µg)

W：樣品重 (風乾基) (g)

R：樣品水分含量%，依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208)

### (二) 連續式汞冷蒸氣系統

$$\text{煤炭含汞量 (乾基)} (\mu\text{g/g}) = \frac{B}{W} \times F \times V \times \frac{100}{(100-R)}$$

B：檢量線求得之汞濃度 (µg/L)

F：樣品消化液稀釋倍數

V：消化液定容體積 (L)

W：樣品重(風乾基) (g)

R：樣品水分含量%，依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208)

## 九、品質管制

- (一) 檢量線：每日樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數 (r 值) 應大於或等於 0.995。第二來源標準品確認，相對誤差值應在  $\pm 20\%$  以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，相對誤差值應在  $\pm 20\%$  以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品應至少執行 1 個空白樣品分析，空白樣品分析值須低於待測物法規管制標準值的 5%。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個煤驗證參考物質分析，回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個重複樣品分析，兩次測值絕對差值應小於  $0.012+0.11X$  (X 為單一樣品兩次測試結果平均值  $\mu\text{g/g}$ )。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品應執行 1 個添加樣品分析，回收率應在 75% 至 125% 範圍內。

## 十、精密度與準確度

單一試驗室、不同實驗室間之重複性及再現性如表一，準確度如表二

## 十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，土壤、底泥及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法 NIEA M317.04B，中華民國 105 年。
- (二) Standard Test Methods for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Acid Extraction or Wet Oxidation/Cold Vapor Atomic Absorption, ASTM D6414, 2014.

註 1：因汞蒸氣具毒性，操作時須注意避免吸入，且冷蒸氣系統內必須包含旁路管道系統，將汞蒸氣排入抽氣櫥或通入下述之一之吸收物質內。

- (1) 等體積之 0.1 M  $\text{KMnO}_4$  及 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。
- (2) 0.25% 碘溶於 3% KI 溶液。
- (3) 經特殊處理過的活性炭 (Charcoal)。

- 註 2：因汞具熱不穩定性，乾燥可能造成汞的損失，故含汞量測定須於風乾基進行，不得使用經水分測定之煤標準品，參考煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 另取 1 份煤標準品進行水分測定，再進行風乾基與乾基間含汞量之轉換。
- 註 3：旋鬆瓶蓋時，要小心地慢慢釋放消化瓶壓力。
- 註 4：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新者為準。
- 註 5：本檢測方法產生之廢液及廢氣，依汞系重金屬廢液及廢氣排放原則處理且符合排放標準。

表一 本方法檢測煤炭含汞量重複性與再現性

含汞量 ( $\mu\text{g/g}$ )	重複性 ( $\mu\text{g/g}$ )	再現性 ( $\mu\text{g/g}$ )
0.032 ~ 0.585	0.012+0.11X	0.003+0.25X

註：X 是單一樣品兩次測試結果平均值

表二 依本方法檢測煤炭 CRM 之準確度與偏差

參考物質含汞量	分析值 ( $\mu\text{g/g}$ )	CRM 驗證值 ( $\mu\text{g/g}$ )	偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )
NIST 1630a	0.0947	0.0938	0.009
NIST 2692b	0.1187	0.1333	-0.0146
SARM 20	0.22	0.25	-0.03