

前濃縮結合原子螢光讓汞無所遁形

陳明妮

我們的生活中充斥著汞，不論是我們喝的水、吃的魚甚至我們呼吸的空氣中都存在著這種令人聞之色變的有毒重金屬，雖然這些介質中的汞往往微量到不易察覺，但是，它的生物累積性和毒性卻讓我們不得不去正視這些超微量汞污染的問題。如何將這些非常微量的汞揪出來，使其無所遁形，本文將帶你一探究竟。

汞的用途及污染

汞的化學活性高，能形成多種無機和有機的化合物，也能和多種金屬形成合金，是一種很有用的重金屬，故我們的日常生活用品中充斥著這種重金屬，例如：溫度計和血壓計中含液態的元素汞；日光燈管裡用的是氣態的汞蒸氣；傳統的紅色顏料硃砂是汞的硫化物；外傷消毒的紅藥水是汞的有機化合物；補牙的銀粉是汞的合金。汞雖然很好用但因其生物累積性高，且會對人體造成胃腸道侵蝕出血、腎衰竭、神經系統及腦部的毒害，尤其對發育中的胚胎及成長中的小孩影響更大。伴隨工業發展而產生的汞中毒事件層出不窮，使得世界各國不得不重視汞污染的情況。現在科學家發現，汞不只在水生生態系統中累積，就連鳥類及哺乳動物體內都有汞的累積，如北美東北部的鳥多達 178 個品種全部受到了汞的污染，連北極熊體內也累積了汞，可見汞已經遍布到了地球任何一個角落，而且這個跡象並沒有任何減弱的趨勢。汞也被聯合國環境規劃署稱為繼溫室氣體之後另一種能夠影響全世界的全球性污染物，所以瞭解汞在環境中的流布與其在食物鏈各階層生物體中累積的濃度是當前重要的課題。

如何檢測汞？

在電子式溫度計還沒問世的時代，我們所用的水銀溫度計裡頭裝的就是汞，記得不小心打破這種水銀溫度計時，就可以看到散落滿地一顆顆銀色的汞滴。由此，我們可以大概瞭解汞的特性：其一是汞的表面張力很大，所以他會散落成汞

滴；其二是汞在常溫下是液態(熔點是攝氏零下 38.8 度)。因為汞是在常溫下唯一呈液態的金屬，相對於其他金屬，有較高的蒸氣壓，所以可以在室溫下揮發成汞蒸氣，我們就利用這個特點來檢測汞，就是所謂的冷蒸氣。汞的冷蒸氣如何形成呢?我們必須先用強氧化劑（如過錳酸鉀）讓樣品中任何型態的汞全部變成二價的汞離子，再用還原劑(如氯化亞錫)將已經變成二價的汞離子還原成汞元素。汞的元素態即是液態汞，因為含量不多無法形成汞滴而直接在惰性的載流氣體中蒸發成汞蒸氣。汞的冷蒸氣形成後，就可以利用原子光譜的原理偵測其蒸氣濃度。

吸收光譜與螢光光譜感度大不同

汞的原子光譜檢測方式可以分為吸收光譜和螢光光譜，吸收光譜的檢測原理就是給予一個特定光源，此特定光源通過冷蒸氣管後，光線會被汞蒸氣吸收，汞蒸氣的濃度越高，光線被吸收的越多，就好像你到一家擁有 1000 盞燈以上的燈飾行去，店家把全部燈都打開，然後關掉一個燈泡，要你比較其亮度差異性。而螢光是一種發射光譜，其檢測原理就是用一特定燈源去激發汞蒸氣，使其電子從基態（穩定）跑到激發態（不穩定），待其電子從激發態在回到基態時，會發出相同波長的光，汞蒸氣的濃度越高，發出的光線越強，好像燈飾行店家把全部燈都關閉，然後打開一個燈泡，要你比較其亮度差異性。可想而知螢光的差異性較吸收光譜好分辨，故其感度較高。而且，由於螢光為等向性(omnidirectional)之放射，對方向之倚賴與散射甚不相同，為減少散射的影響，螢光儀中之激發光軸與發射光軸多做垂直配向（如圖所示）。其光路中並設有光欄或波長選擇器，以防止外物反射或散射激發源之光線進入偵測系統中，故原子螢光光譜儀相較於傳統的原子的吸收光譜儀具有高靈敏度、低干擾之優點。

配合前濃縮感度再提高

汞的另一個特性是在常溫下很容易與其他金屬形成合金，稱為汞齊。這個特性也可以用來提高汞的檢測靈敏度，利用金砂管柱先將汞捉住使其形成金汞齊進行前濃縮，等濃度夠高了再熱脫附進入偵測器，可以進一步的提高汞的檢測靈敏

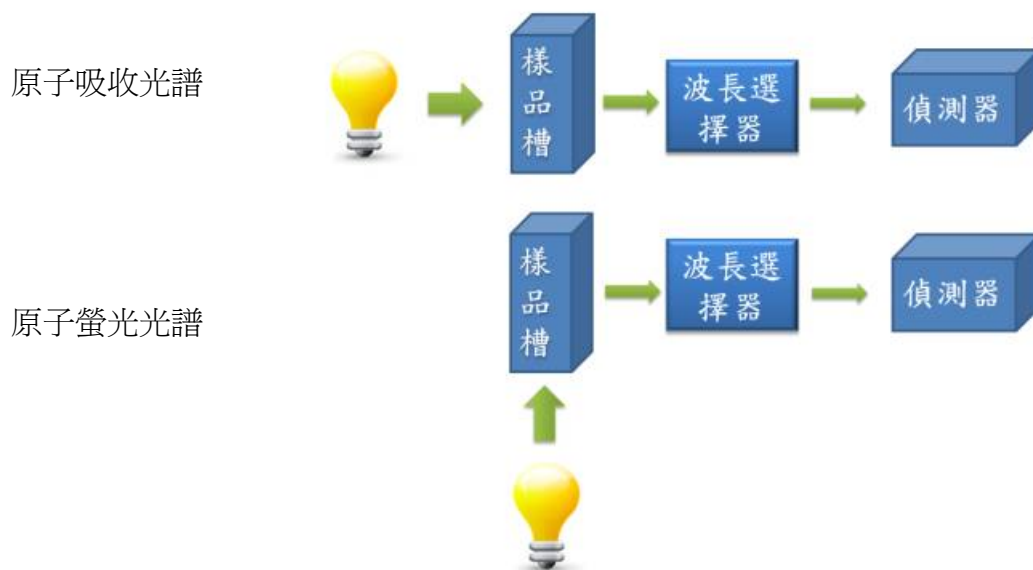
度。所以利用原子螢光光譜儀及金汞齊的前濃縮兩個利器就可以用來檢測環境中超微量的汞。下表為三種汞常用之檢測方法，由表中可以清楚看出，冷蒸氣原子螢光光譜法之靈敏度較冷蒸氣原子吸收光譜法高約 100 倍，而有前濃縮之冷蒸氣原子螢光光譜法之靈敏度有較無前濃縮之冷蒸氣原子螢光光譜法高約 10 倍。結合前濃縮及原子螢光光譜儀的優點，利用兩階段的金砂管進行前濃縮，並利用原子螢光光譜儀作為偵測器，大大降低汞的檢測極限，所以可以偵測到超微量濃度之汞。

結語

傳統的水中總汞檢測方法是用冷蒸氣原子吸收光譜法，此方法之偵測極限可低至 $0.2 \mu\text{g/L}$ (ppb)，用於法規管制值 $2 \mu\text{g/L}$ 之水體檢測已經足夠，但一般水體之汞濃度幾乎低於 $0.1 \mu\text{g/L}$ ，甚至低至 $0.001 \mu\text{g/L}$ 。故以冷蒸氣原子吸收光譜法往往無法將汞檢測出來，使得歷年環境水體汞調查之檢測值幾乎都是未檢出，對於汞之環境流布欠缺有效的歷史數據以供環境污染趨勢之分析比較及探討，甚為可惜。而前濃縮結合原子螢光光譜法因其低干擾及高靈敏度，可用於檢測之汞濃度範圍為 $0.0005 \sim 0.1 \mu\text{g/L}$ ，其方法偵測極限可達 $0.0002 \mu\text{g/L}$ ，較冷蒸氣原子吸收光譜法低 3 個數量級。利用此方法，就算是濃度低於 $0.001 \mu\text{g/L}$ 之汞依然無所遁形，故非常適合用於環境汞之背景濃度調查，是一種超微量汞的檢測利器。

汞檢測方法之原理及檢測範圍一覽表

儀器原理	冷蒸氣原子吸收 光譜法	冷蒸氣原子螢光 光譜法	前濃縮+冷蒸氣原子 螢光光譜法
檢測範圍	$0.2 \sim 10 \mu\text{g/L}$	$0.005 \sim 0.1 \mu\text{g/L}$	$0.0005 \sim 0.1 \mu\text{g/L}$
方法偵測極限	$0.2 \mu\text{g/L}$	$0.002 \mu\text{g/L}$	$0.0002 \mu\text{g/L}$



原子吸收光譜與螢光光譜儀器元件配置圖

螢光為等向性(omnidirectional)之放射，對方向之倚賴與散射甚不相同。為減少散射之影響，螢光儀中之激發光軸與發射光軸多做垂直配向。其光路中並設有光欄或波長選擇器，以防止外物反射或散射激發源之光線進入偵測系統中，故原子螢光光譜儀相較於傳統的原子吸收光譜儀具有高靈敏度、低干擾之優點。