

事業廢棄物萃出液中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法

中華民國94年11月30日環署檢字第0940097071號公告

自中華民國95年2月15日起實施

NIEA R314.12C

一、方法概要

事業廢棄物萃出液樣品在分析前須經過消化步驟後才能進行總汞的分析。消化後樣品溶液中汞先被還原成元素態汞再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

本方法適用於事業廢棄物萃出液或水溶液樣品之檢測。本方法以批次式汞冷蒸氣系統之儀器偵測極限為 0.02 µg。

三、干擾

- (一) 加入高錳酸鉀可去除硫化物產生的干擾，當硫化物濃度（以 Na₂S 計）高達 20 mg/L 時，尚不至於干擾試劑水中無機汞的添加回收率。
- (二) 曾有報告指出銅會造成干擾，但銅濃度低於 10 mg/L 時，尚不致於影響汞的樣品添加回收率。
- (三) 氯含量高之樣品須添加更多的高錳酸鉀（25 mL），因為氯離子在氧化步驟中會轉變成自由氯，在 254 nm 亦有吸收。因此必須小心確認在汞被還原送入吸收管之前已不含自由氯，這可利用過量之硫酸羥胺溶液（25 mL）除去此干擾。此外，加入硫酸亞錫之前必須吹除反應瓶（如 BOD 瓶）中之多餘氣體。
- (四) 某些揮發性有機物亦會吸收 254 nm 波長，而造成干擾，可在樣品未加入還原試劑時，先行測定，了解是否具有此種干擾。
- (五) 使用連續式汞冷蒸氣系統時，在加入硫酸羥胺（或鹽酸羥胺）溶液後，汞有可能吸附於管線導致訊號下降。
- (六) 在連續式汞冷蒸氣系統中，當使用較強之還原劑（如硼氫化鈉）且樣品銅含量偏高時，銅會還原並且污染管線使樣品中汞的測值及添加回收率偏低。可改用氯化亞錫為還原劑或使用手動式汞冷蒸氣系統。

四、設備及材料

- (一) 原子吸收光譜儀或同類型儀器：任何原子吸收裝置具有開放式進

樣區並與吸收管相連接，應依照製造商之建議安裝及設定儀器，市售利用冷蒸氣技術專為汞檢測設計的儀器亦可取代原子吸收光譜儀裝置（如原子螢光光譜儀），惟在使用前須先確認檢測品質。

- (二) 汞中空陰極燈管或無電極放電燈管。
 - (三) 記錄器：任何可與 UV 偵測系統相容之多範圍可變速之記錄器，或是其它相容之資料收集裝置。
 - (四) 吸收管：可用標準的分光光譜儀吸收管，長 10 公分兩端含石英窗。亦可自行以外徑 1 英吋，長 4.5 英吋如 Plexiglas 管製造，將垂直於軸線之兩端面磨平，再以兩片石英玻璃窗（直徑 1 英吋，厚 1/16 英吋）封住封口。
 - (五) 空氣泵：可傳送氣流量 1~2 L/min 的蠕動泵，如使用電子式速度控制的 Masterflex 泵。
 - (六) 流量計：可測得空氣流量 1~2 L/min。
 - (七) 導氣管線：惰性無汞的管子，用來導通從樣品瓶到吸收管的汞蒸氣。在某些系統有用管線來回收汞蒸氣。如圖一中之發泡頭為直的玻璃管末端有多孔性燒結玻璃頭，用來產生氣泡，將樣品瓶中的汞蒸氣吹出。
 - (八) 乾燥管：長約 150cm，直徑約為 1.8 cm 之玻璃管、內含 20 g 之過氯酸鎂之管，或在吸收管上置一 60 W 燈泡照射，使管內溫度約比周遭高 10°C，以防止水氣在管內凝結。
 - (九) 汞冷蒸氣產生器：
 - 1、批次式汞冷蒸氣系統：裝置如圖一，其中 a 為密閉系統。b、c 為開放系統，汞蒸氣僅通過吸收管一次，裝置可依設備製造商之操作說明書組合。
 - 2、連續式汞冷蒸氣系統：裝置如圖二，其中 a 為連續產生系統。b 為流動注入系統。連續式汞冷蒸氣儀器之定量方法為：濃度對吸收度之檢量線，在上機前樣品必須先行定容，以便換算樣品濃度。
- 因汞蒸氣具毒性，操作時須注意避免吸入，因此冷蒸氣系統內必須包含旁路管道系統，並將汞蒸氣排入抽氣櫥或通入下述之一的吸收物質內。

- (1) 等體積之 0.1 M KMnO_4 及 10 % H_2SO_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)。
- (十) 水浴槽：可調整和維持 90 ~ 95°C 溫度。
- (十一) 量筒：100 mL。
- (十二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

所有檢測時使用的試劑化合物除非另有說明，否則必須是分析試藥級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，使檢測結果的準確度不致降低。

- (一) 試劑水：參照「事業廢棄物檢測方法總則」之規格。除非特別指定，否則本方法所指的水皆為試劑水。
- (二) 濃硫酸：試藥級低汞含量。
- (三) 0.5 N 硫酸：取 14.0 mL 濃硫酸稀釋至 1 L。
- (四) 濃硝酸：低汞含量，若試劑空白值太高，則硝酸必須蒸餾。
- (五) 還原劑(註 3)
 - 1、硫酸亞錫溶液：加 25 g 硫酸亞錫於 250 mL 0.5 N 之硫酸，此為一懸浮溶液，使用時應持續攪拌。亦可用 10 % 氯化亞錫溶液代替。
 - 2、氯化亞錫溶液：加 10 g 氯化亞錫於含 20 mL 濃鹽酸之水中，稀釋至 100 mL。
 - 3、氫硼化鈉溶液：以水溶解 3 g 氫硼化鈉與 3 g 氫氧化鈉，稀釋至 250 mL。

註：上述兩種亞錫溶液久置易分解，應於使用前配製。若溶液有懸浮狀態形成時，於使用時應連續攪拌之。上述溶液之體積足夠供應 20 個樣品檢驗之所需，當樣品數增加或因儀器操作上之差異，可依個別儀器操作說明比例配製。

- (六) 氯化鈉-硫酸羥胺溶液：以水溶解 120 g 氯化鈉(NaCl)與 120 g 硫酸羥胺 $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ，稀釋至 1 L。亦可使用鹽酸羥胺 $(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl})$ 取代硫酸羥胺。
- (七) 低汞高錳酸鉀溶液，5 % (w/v)：溶解 50 g 高錳酸鉀 (KMnO_4) 於水中，稀釋至 1 L。
- (八) 過硫酸鉀溶液，5 % (w/v)：溶解 50 g 過硫酸鉀 $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 於水中，稀釋至 1 L。
- (九) 汞儲備溶液：溶解 0.1354 g 氯化汞 (HgCl_2) 於 70 mL 水中，加入 1 mL 濃硝酸，以水稀釋體積至 100 mL (1.0 mL = 1.0 mg Hg)。亦可使用經確認之市售儲備溶液。
- (十) 汞標準溶液：連續稀釋汞儲備溶液製備成 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準溶液，此標準溶液及儲備溶液的稀釋液必須每日配製，標準溶液以硝酸酸化使含 0.15 % 硝酸，酸應於未加入任何溶液之前加入量瓶中。

六、採樣及保存

- (一) 樣品採集均須依照採樣方法執行與保存，參考「事業廢棄物採樣方法」。所有樣品容器必須以中性清潔劑、酸及水清洗後才能使用。
- (二) 樣品已經「事業廢棄物毒性特性溶出程序」所得之萃出液應儘速分析，否則應以 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$ ，貯存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 最長可保存 28 天；惟若萃出液酸化時會產生沉澱，則應取未經酸化萃出液儘速分析。

七、步驟

- (一) 樣品前處理：(依實驗室系統擇一處理)

1. 連續式汞蒸氣系統

- (1).精取 50 mL 或適量之萃出液至 300 mL 反應瓶 (如 BOD 瓶) 中。
- (2)加入 2.5 mL 濃硫酸和 1.3 mL 濃硝酸於每個反應瓶並混合均勻。
- (3)再加 7.5 mL 或適量高錳酸鉀溶液於每個反應瓶，搖勻後靜置 15 分鐘，若紫色褪色則再加高錳酸鉀溶液直至顏色不褪。空白試劑與標準溶液亦須加入等量的高錳酸鉀。

(4)再加入 4 mL 過硫酸鉀溶液至每一瓶中，置於 95°C 水浴中加熱 2 小時後，取出並冷卻至室溫。

(5)加入足夠的氯化鈉-硫酸羥胺溶液於各反應瓶以還原過量之高錳酸鉀，加入時輕搖反應瓶使完全反應均勻，等候至少 30 秒直到顏色消失為止（註：因可能有氯氣會釋出，在抽氣櫃中操作此步驟）。

(6)將溶液移入 100 mL 量瓶中，加試劑水至標線後，依據儀器操作說明上機分析。

2. 批次式汞蒸氣系統

(1)精取 100 mL 或適量之萃出液至 300 mL 反應瓶（如 BOD 瓶）。

(2)加入 5 mL 濃硫酸和 2.5 mL 濃硝酸混合均勻。

(3)每個樣品中再加 15 mL 高錳酸鉀溶液，搖勻後靜置 15 分鐘，若紫色褪色則再加高錳酸鉀溶液直至顏色不褪。空白試劑與標準溶液亦須加入等量的高錳酸鉀。

(4)再加入 8 mL 過硫酸鉀溶液至每一瓶中，並於 95°C 水浴中加熱 2 小時，取出並冷卻至室溫。

(5)冷卻後加入 6 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液以還原過量之高錳酸鉀，加入時輕搖反應瓶使完全反應均勻，等候至少 30 秒直到顏色消失為止（註：因可能有氯氣會釋出，在抽氣櫃中操作此步驟）。

(6)在上機前再分別加入 5 mL 氯化亞錫或硫酸亞錫溶液於反應瓶，並迅速連接樣品瓶至通氣裝置。

(二) 檢量線製備：精取適當量之標準溶液，由高濃度至低濃度序列稀釋成五組不同濃度之檢量線製備用溶液（不含空白點），分別置於 300 mL 反應瓶（如 BOD 瓶），繼依七(一)之步驟進行前處理。（例如：取 0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 汞標準溶液(0.1 µg/mL)置入 300 mL 反應瓶（如 BOD 瓶），加入水使每瓶溶液總體積為 50 mL 或 100 mL，繼依七(一)之步驟進行前處理。對連續式汞蒸氣系統其濃度為 0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 µg/L

(三) 儀器分析：依照分析儀器之操作步驟

1.使用批次式汞冷蒸氣系統：靜置樣品，調整流速為 1~2 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。一旦圖譜之紀錄回復至基線時，除去反應瓶之瓶塞連同所附之玻璃濾板，另以內裝 1/100 (V/V)硝酸

溶液之反應瓶更替，清洗系統數秒鐘，待圖譜之紀錄回復至基線並穩定後，繼續測定其他標準溶液

2.連續式汞冷蒸氣系統：上機時使用氫硼化鈉或氯化亞錫之還原劑，當吸收度穩定時即可讀取。

(四) 建立分析汞之檢量線 (批次式汞冷蒸氣系統：μg vs 吸收度；連續式汞冷蒸氣系統：μg/L vs 吸收度)，利用未知樣品的吸收度代入檢量線以求取質量或濃度。重複添加樣品及查核標準品均需按規定執行。

八、結果處理

(一) 連續式汞冷蒸氣系統

樣品中汞之濃度(mg/L)可由檢量線求得。依下式計算樣品中汞濃度：

$$\text{樣品中汞濃度(mg/L)} = A \times V_1 / (V \times 1000)$$

A：由檢量線求得之汞濃度(μg/L)。

V：前處理之取樣體積 (mL)。

V₁：樣品經前處理後最終定容體積。

(二) 批次式汞冷蒸氣系統

樣品中汞之濃度(mg/L)可由檢量線求得。依下式計算水樣品中汞濃度：

$$\text{樣品中汞濃度(mg/L)} = A / V$$

A：由檢量線求得之汞濃度(μg)。

V：前處理之取樣體積 (mL)。

九、品質管制(註4)

(一) 一般品質管制請參見「事業廢棄物檢測方法總則 NIEA R101」、「重金屬檢測方法總則 NIEA M103」、「事業廢棄物毒性特性溶出程序 NIEA R201」的規定。

(二) 檢量線：每次樣品應重新製作檢量線，其線性相關係數 (r 值)，

應大於或等於 0.995。檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。

- (三) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。
- (四) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析。空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (六) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析。回收率應在 $80 \sim 120\%$ 範圍內。
- (七) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 $75 \sim 125\%$ 範圍內。(註 5)

十、精密度及準確度 略

十一、參考資料

- (一) EPA, Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique) ,, Method 7470A, Revision 1, September 1994。
- (二) EPA, Mercury in Water by Cold Atomic Fluorescence Spectrometry Method 245.7 (Draft), February 1999。
- (三) EPA, Mercury in Sediment and Tissue Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry Method 7474, January 1998。
- (四) 行政院環境保護署，重金屬檢測方法總則 NIEA M103。
- (五) 行政院環境保護署，事業廢棄物檢測方法總則，NIEA R101。
- (六) 行政院環境保護署，事業廢棄物毒性特性溶出程序，NIEA R201。

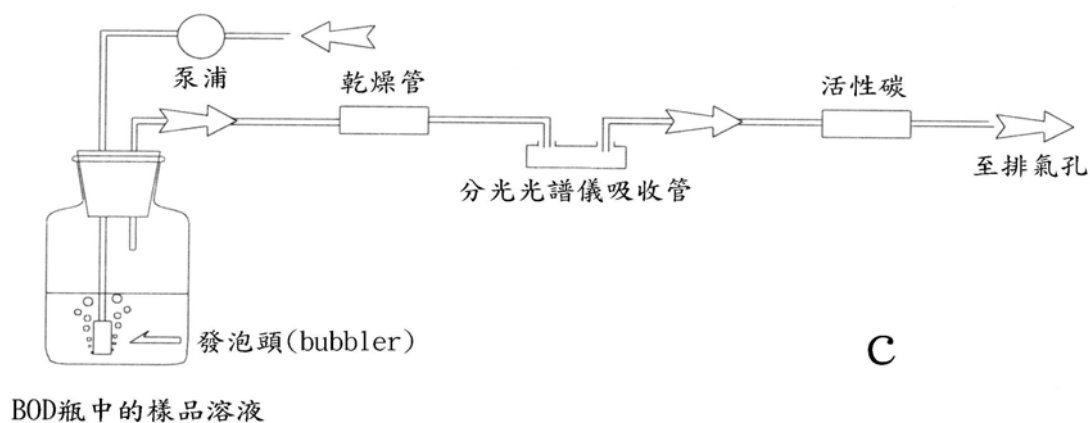
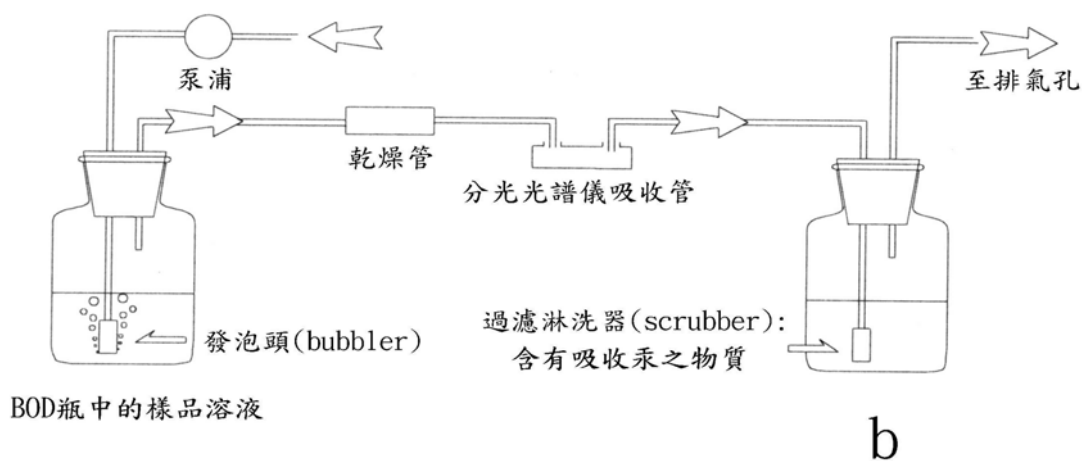
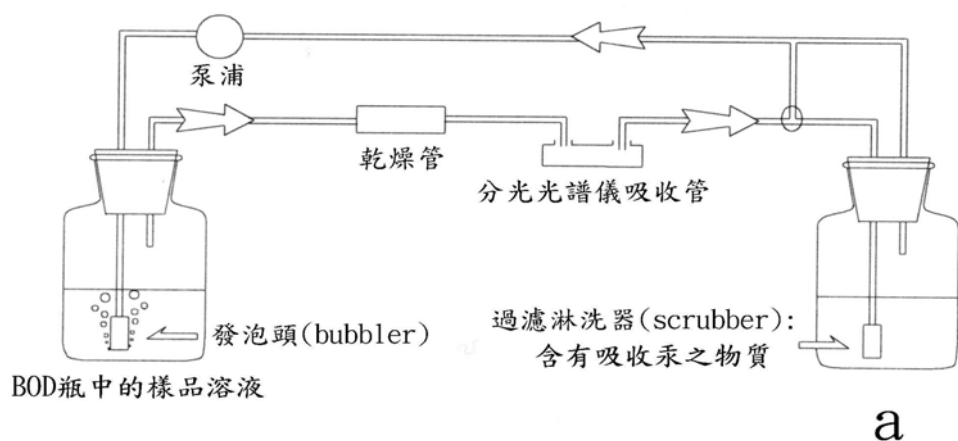
註 1：實驗室人員應減少或消除廢棄物的量或毒性，本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註 2：本方法引用之行政院環境保護署公告方法之內容及編碼，以最新公告者為準。

註 3：氯化亞錫或硫酸亞錫，或氫硼化鈉之添加方式、使用體積及氣體種類，可依個別儀器之操作手冊規定為之。

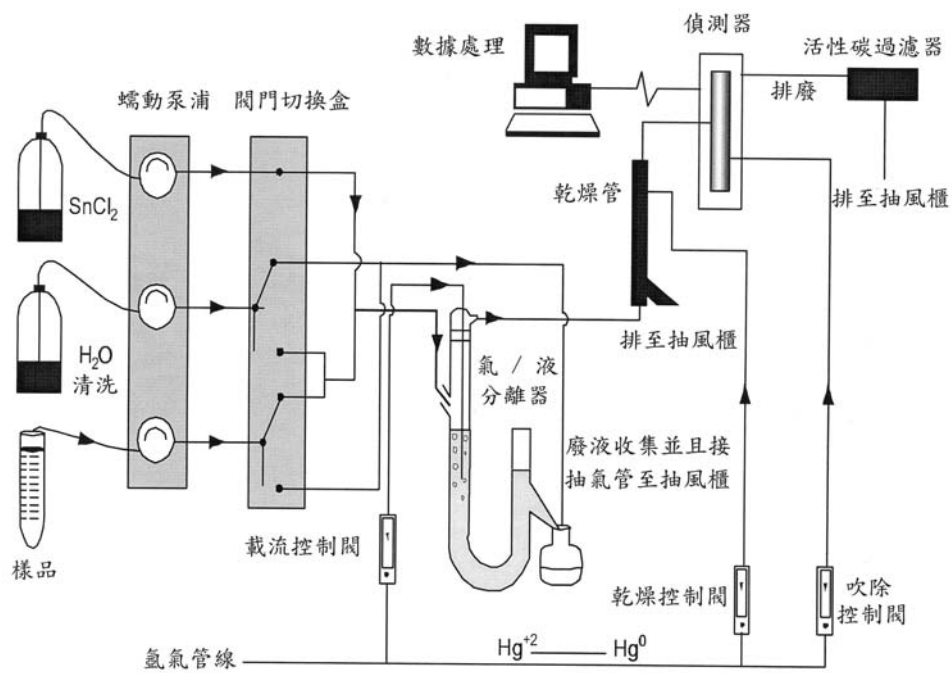
註 4：環境檢驗室品質管制指引(NIEA PA101~107)。

註 5：汞之回收率不符品管規定且其濃度未超過溶出標準但為溶出標準之 80% 以上時，則須使用標準添加法分析。

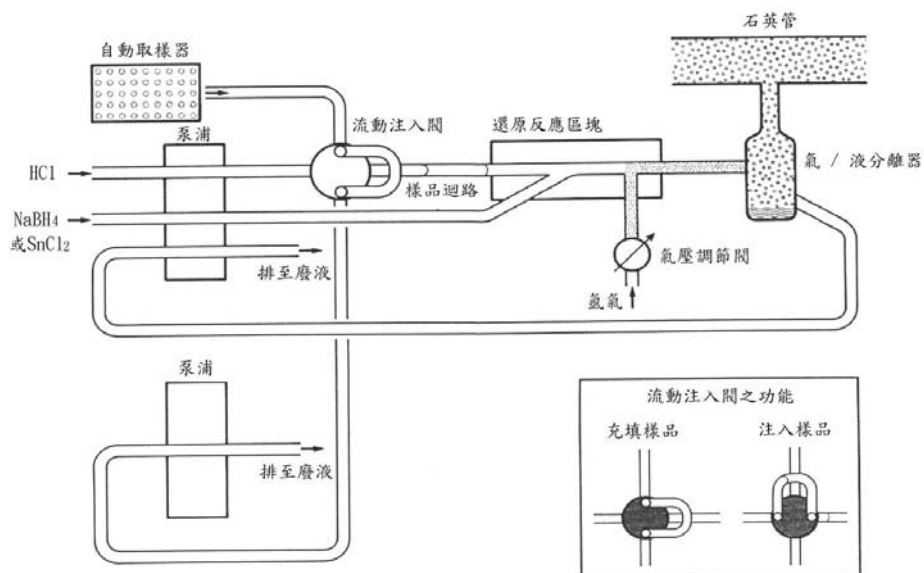


a 為密閉系統 b 、c 為開放系統

圖一、批次式汞冷蒸氣系統



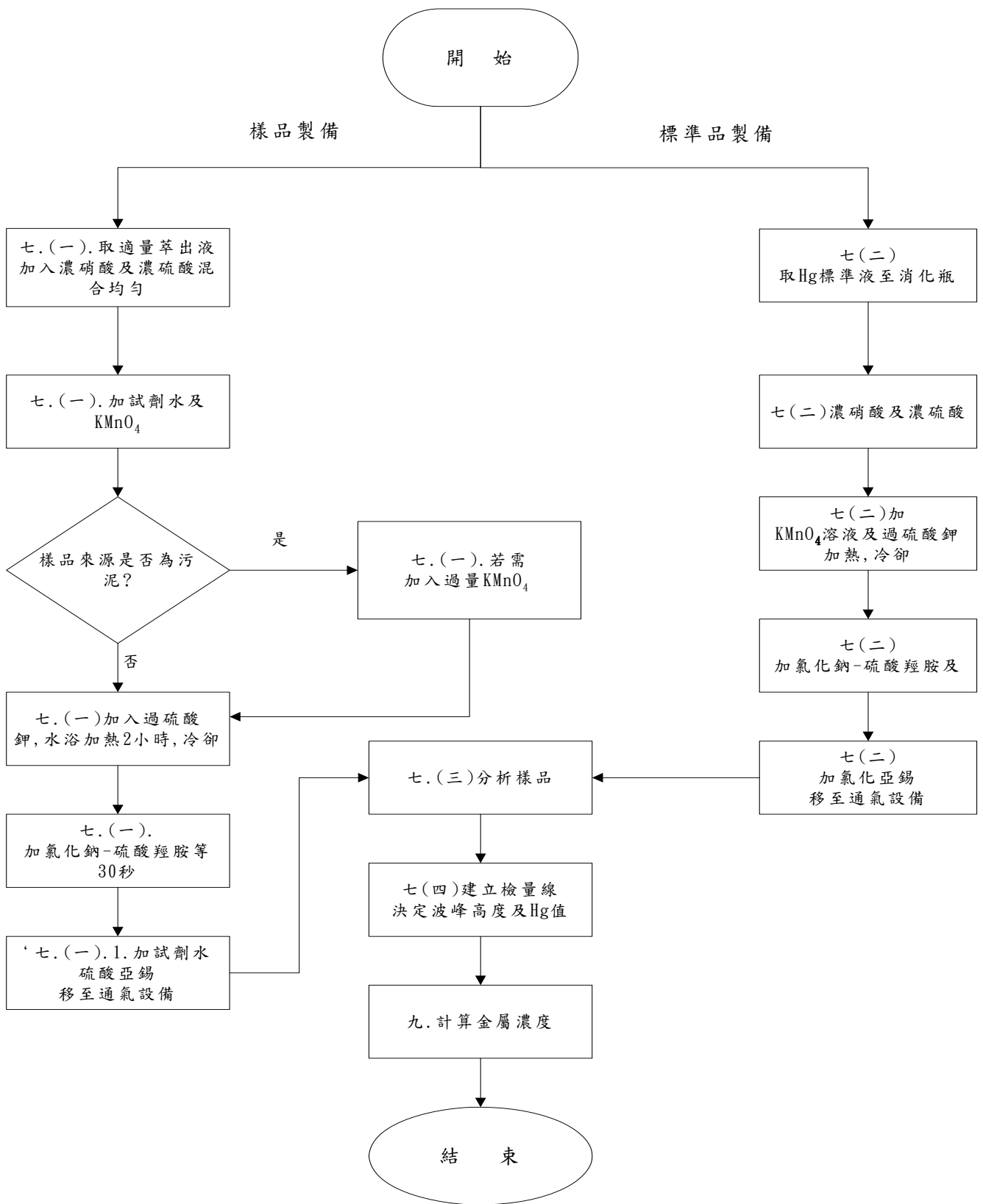
a



b

a：連續產生系統 b：流動注入系統

圖二、連續式汞冷蒸氣系統



圖三 事業廢棄物萃出液中汞檢測方法流程圖