

排放管道中汞檢測方法

中華民國 93 年 6 月 10 日環署檢字第 0930041293 號公告
自中華民國 93 年 9 月 15 日起實施
NIEA A303.70C

一、方法概要

從排放管道中以等速吸引(Isokinetical withdrawn)方式，經由酸性高錳酸鉀 KMnO_4 (Acidic potassium permanganate) 吸收液，採集粒狀與氣狀汞污染物，收集到的汞經還原成元素態汞，並由氣體載送至吸收管，以冷蒸氣原子吸收光譜儀分析之。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道汞金屬之排放檢測。汞濃度適用範圍約介於 20 至 800 ng Hg/mL 之間，而分析之靈敏度則依據光譜儀與紀錄器而定。

三、干擾

- (一) 排放管道中廢氣若含過量可氧化有機物，會降低高錳酸鉀的吸收能力。
- (二) 分析儀器之光玻璃 (Optical cell windows)，因含凝結水而導致正偏差。

四、設備與材料

- (一) 樣品採集及回收：採樣管及其加熱系統（採樣管出口處至衝擊瓶之間的玻璃彎管需有加熱系統）、皮托管、衝擊瓶、濾紙固定器及其加熱系統（選擇性）、壓差計、吸引器、乾式流量計、小孔壓差計、玻璃回收瓶（100、1000 mL）、漏斗等。以上設備材質及規格請參照「排放管道中重金屬檢測方法」（NIEA A302）四、設備（一）採樣組裝。
- (二) 分析：量瓶、移液管 (Pipet)、蒸氣氈浴 (Steam bath)、原子吸收光譜儀、汞中空陰極燈管、冷蒸氣原子發生器、吸收管、吸收管的固定架、空氣幫浦、流量計、氣體產生管、反應瓶、乾燥管、連接管、水浴裝置等。

五、試劑

(一) 採樣與回收

1. 試劑水，需符合 ASTM Type I Reagent Water 之規定，電阻係數大於 16.67 MΩ-cm。
2. 50 % 低汞濃硝酸或超純濃硝酸，小心將濃硝酸緩慢加入已裝有試劑水的容器中。
3. 矽膠 6-16 篩目 (Mesh)，如有重複使用需乾燥 175°C 至少持續二小時。
4. 濾紙 (選擇性)，玻璃纖維材質，材質必須對 0.3 μm 微粒具 99.95 % 以上之收集效率。
5. 10 % 低汞濃硫酸或超純濃硫酸，小心將 100 mL 濃硫酸緩慢加入已裝有 900 mL 試劑水的容器中。
6. 4 % 高錳酸鉀 (KMnO₄) 吸收液，每批次採樣前準備，溶解 40 g 高錳酸鉀於 10 % 低汞含量硫酸或超純濃硫酸中定量至 1 L，並儲存於玻璃瓶內以防分解。(註：吸收液不要裝滿而且瓶蓋鑽小孔以釋放過多壓力，不過孔徑不可過大以免污染)
7. 8N 低汞鹽酸 (Hydrochloric acid HCl)，取 67 mL 濃鹽酸【稀有金屬等級，汞含量需小於 2 ng/mL】，以試劑水定量至 100 mL；注意：將 HCl 慢慢加入已裝有試劑水的容器中。

(二) 分析

1. 氯化亞錫 (II) 溶液，每日準備並密封之，溶解 20 g 結晶氯化亞錫 SnCl₂ (或 25 g 硫酸亞錫) 於 25 mL 濃鹽酸中並定量至 250 mL (不可使用其他酸液，如硝酸、硫酸或其他酸液)。
2. 氯化鈉—硫酸羥胺 (Sodium Chloride-Hydroxylamine)：溶解 12 克氯化鈉與 12 g 硫酸羥胺 (Hydroxylamine sulfate) 或 12 g 鹽酸羥胺 (Hydroxylamine hydrochloride) 於試劑水中並稀釋至 100 mL。
3. 8N 鹽酸，同五、(一) 7。
4. 15 % 低汞含量硝酸 (V/V)，小心取 15 mL 低汞濃硝酸加入裝有 85 mL 試劑水的容器中。
5. 汞儲備溶液，1 mg Hg/mL，完全溶解 0.1354 g 氯化汞於 75 mL 試劑水，加入 10 mL 濃硝酸，精準定量至 100 mL，此溶液至少可以維持一個月穩定。

6. 汞中間標準溶液，10 µg /mL，每週準備，取 5.0 mL 汞儲備溶液至 500 mL 量瓶中，再添加 20 mL 15% 低汞硝酸，精準定量至 500 mL。
7. 汞工作標準液，200 ng Hg/mL，需每日配置，取 5.0 mL 汞中間標準溶液至 250 mL 量瓶中，再添加 5 mL 4% 高錳酸鉀及 5 mL 15% 低汞硝酸，精準定量至 250 mL。
8. 5 % 高錳酸鉀 (KMnO₄)：溶解 5 g 高錳酸鉀至試劑水中並稀釋至 100 mL。
9. 濾紙：Whatman No. 40 或規格品質相近的濾紙。
10. 5%，過硫酸鉀(K₂S₂O₈)溶液，(w/v)：溶解 50 g 過硫酸鉀於試劑水中，並稀釋至 1 L。

六、採樣及保存

(一) 採樣

1. 每一批次樣品一般建議採樣時間二小時，為確保 4% 高錳酸鉀不變色或者煙道氣含水率過高，可視實際情況將採樣時間分為二段採樣或者多加一瓶含 4% 高錳酸鉀吸收液之衝擊瓶。
2. 採樣前將所有玻璃器材以 50 % 硝酸、試劑水、8 N 低汞鹽酸、試劑水的順序清洗，最後再以試劑水潤洗之。倒入 50 mL 吸收液於第一瓶衝擊瓶中，各 100 mL 吸收液於第二、三瓶衝擊瓶中。
3. 採樣系統操作：等速吸引方式請參照排放管道中重金屬檢測方法 (NIEA A302) 辦理，採樣過程中需同時記錄採樣點數、採樣時間、排氣溫度、排氣壓差、小孔流量計壓差、流量計讀值及最後一瓶衝擊瓶出口溫度等；如使用濾紙需保持烘箱溫度於 120 ±14°C。
4. 為預防煙道氣含水率過高，可於第三瓶與第四瓶衝擊瓶（內裝約 200-300 g 矽膠）之間插入空衝擊瓶，以利於採樣期間捕集過多水分。

(二) 樣品回收

當採樣結束時，儘速將採樣管自排放管道內移出，俟採樣管冷卻後清除管外四周任何污物，並將吸氣嘴蓋上，注意勿蓋太緊以免採樣管冷卻後，因拔除吸氣嘴蓋，而導致內在多餘真空壓將瓶內吸收液倒抽出。將所有採樣設備移至乾淨地區（避免有風及任何外在汞污染），拆卸採樣管，勿遺漏任何冷凝物，並擦拭衝擊瓶口上之矽膠油脂（在使用情況下），再將所有玻璃瓶開口（衝擊瓶與 L 型連接彎管）及採樣管兩側，以玻璃蓋或其他功能相同之蓋子鎖上。

1. 回收瓶 1 號（衝擊瓶、採樣管、濾紙承接器【如果有使用】）及

回收瓶 1A 號 (HCl 清洗液)

- (1) 使用量瓶 (亦須經七、(一) 2. 清洗) 量測第 1 至 3 瓶衝擊瓶內之液體體積，精準至 1 mL (如果有使用第 4 瓶衝擊瓶亦需納入量測)，以計算排氣中含水率，亦可以使用天平量測前後重量。將三瓶衝擊瓶內吸收液 (如果有使用第 4 瓶衝擊瓶亦需倒入) 全部倒入 1000 mL 樣品瓶內，標註回收瓶 1 號。註：為避免高錳酸鉀與酸強烈反應，瓶內勿盛裝全滿，同時回收瓶應附 70-72 號洞之瓶蓋，內襯鐵弗龍墊片以策安全。
 - (2) 取約 400 mL 之吸收液 (4 % 高錳酸鉀) 清洗吸氣嘴、採樣管、配件、濾紙固定器前半部 (在使用情況下) 及衝擊瓶，將所有清洗液置入 1000 mL 玻璃回收瓶 (1 號) 內。為洗淨瓶內棕色之沉澱物，使用約 100 mL 試劑水清洗瓶內，再倒入回收瓶 1 號，如果沒有任何可見之沉澱物則無需進一步清洗；如果有則再以 25 mL 8 N HCl 清洗衝擊瓶內壁與瓶桿 (stem)，轉動並搖晃洗液，確保接觸瓶內玻璃表面，依序清洗 1 號至 3 號衝擊瓶，將回收液倒入回收瓶 1A 號。該瓶內預先注入 200 mL 試劑水，再小心倒入回收液。
 - (3) 所有回收瓶必須標示高度及貼上樣品標籤，以防運送至實驗室途中外漏。
2. 回收瓶 2 號 (矽膠)：檢視矽膠變色程度，以評估其有效程度並記錄之，秤重瓶內矽膠至 0.5 g，以計算含水率。
 3. 回收瓶 3 號 (濾紙) (如有使用)：小心移至 100 mL 玻璃樣品容器瓶內，並加入 20 至 40 mL 吸收液，如有需要對折濾紙，要確認粒狀污染物被收集於濾紙內側。如有任何粒狀物質或濾紙纖維附著於濾紙承接器上，可使用耐龍材質刷子及小刀收集，樣品運送時，需標示液體高度及貼上樣品標籤。
 4. 回收瓶 4 號 (濾紙空白)，從採樣濾紙群中抽出一張當為濾紙空白，製成回收瓶 4 號濾紙空白，其製備過程與六、(二)、3. 一致。
 5. 回收瓶 5 號 (吸收液空白)，準備 500 mL 吸收液 (4% 高錳酸鉀) 倒入 1000 mL 樣品瓶中並密封。
 6. 回收瓶 6 號 (鹽酸空白)，於 1000 mL 樣品瓶中先置入 200 mL 試劑水，再小心加入 25 mL 8N HCl 並密封。

七、步驟

- (一) 樣品準備：檢查所有回收瓶內溶液高度與標示高度，如有顯著體積變化，本批次樣品作廢或報告採樣負責人或品保負責人計算遺失量。
1. 回收瓶 3 號與 4 號（濾紙及濾紙空白），如果有使用濾紙，分別置入 250 mL 之燒杯內，以蒸汽浴加熱燒杯直至大部分液體蒸發（切記勿乾）。加入 20 mL 低汞濃硝酸並蓋以錶玻璃置於加熱板上，杯內溫度 70°C (160°F) 持續 2 小時，再從加熱板上移除。燒杯冷卻後以 Whatman No.40 濾紙過濾之，而濾液倒入回收瓶 1 號（內裝衝擊瓶、採樣管、濾紙承接器之回收液），而空白濾紙同七、(一)、1. 程序，濾液倒入回收瓶 5 號（吸收液空白），過濾後之所有濾紙全部丟棄。
 2. 回收瓶 1 號：以 Whatman No.40 濾紙過濾回收瓶 1 號內之回收液，以去除棕色 MnO_2 沉澱物，濾液倒入 1 L 量瓶內，保留此一濾紙，以利後續消化 MnO_2 。再將回收瓶 3 號之過濾液一齊倒入 1 L 量瓶內，以試劑水稀釋至 1 L；如果結合濾液超過 1000 mL，需決定真正體積至 mL，同時正確執行空白扣除之修正，將此樣品瓶稱之為分析樣品 A1 (Analysis sample No.A.1.)，該樣品需於 48 小時內完成汞分析。另外將上述已過濾的濾紙（去除 MnO_2 ）置入適當大小之排氣容器內（如實驗室排氣櫃），以排除消化過程中所產生之氣型態之氣體，添加 25 mL 8 N HCl 在濾紙內，於室溫下消化至少 24 小時。
 3. 回收瓶 1A 號（HCl 回收液）：以 Whatman No.40 濾紙過濾回收瓶 1A 號內之回收液（HCl）至 500 mL 量瓶中，再將上述濾紙（過濾 MnO_2 沉澱物）之消化液以 Whatman No.40 濾紙過濾後，再一齊倒入，混合均勻後再以試劑水稀釋至 500 mL，所有濾紙丟棄並將此樣品瓶稱之為分析樣品 HCl A2 (Analysis sample No. HCl A.2.)。
 4. 回收瓶 5 號（吸收液空白）及回收瓶 6 號（鹽酸空白）：回收瓶 5 號前處理程序依照七、(一) 2.，將此樣品瓶稱之為分析樣品 A1 空白 (Analysis sample No.A. 1. Blank)。回收瓶 6 號（鹽酸空白）依照七、(一) 3.，將此樣品瓶稱之為分析樣品 A2 空白 (Analysis sample No. A. 2. Blank)。

(二) 樣品分析

1. 分析汞樣品：

- (1) 精取 100.0 mL 水樣置於容積至少為 250 mL 之反應瓶中。
- (2) 添加 5 mL 低汞濃硫酸與 2.5 mL 低汞濃硝酸於每個反應瓶。
- (3) 添加 15 mL 高錳酸鉀溶液於每個反應瓶，靜置至少 15 分鐘。
- (4) 添加 8 mL 過硫酸鉀溶液於每個反應瓶，置於 95 °C 之水浴中加熱 2 小時後，取出並冷卻至室溫。
- (5) 添加足夠的氯化鈉—硫酸羥胺溶液於各個反應瓶，以還原過剩的高錳酸鉀，直到顏色消失為止，每次加入時輕搖反應瓶，使完全反應均勻。
- (6) 使用連續式汞冷蒸氣系統：將溶液移入 200 mL 量瓶中，加試劑水至標線後，依據儀器操作說明上機分析。
- (7) 使用手動式汞冷蒸氣系統：於溶液中分別加入 5 mL 氯化亞錫或硫酸亞錫溶液於反應瓶，並定容至 200 mL，並迅速連接樣品瓶至通氣裝置。

2. 檢量線製備：以汞工作標準液配製至少五種濃度之標準溶液，利用儀器測定其最大吸光度，其製備詳細步驟請依七、(二) 1. 進行。以標準溶液汞含量($\mu\text{g/L}$) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線圖。

3. 儀器操作：依據儀器操作使用說明。使用原子吸收光譜儀於波長 253.7 nm(或其他汞之特定波長)處，測定汞的最大吸光度。

(1) 使用手動式汞冷蒸氣系統：當汞蒸氣產生，並被攜帶至吸收管時，在數秒鐘內吸收值將增至最大。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)低汞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。以吸光度對應汞濃度($\mu\text{g/L}$)，繪製檢量線圖。

(2) 使用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，並由檢量線求得汞濃度。

八、結果處理

(一) 基本計算：包括平均乾式流量計溫度、平均小孔壓差、乾基體積、含水率、等速吸引率與煙囪排氣流速等，可參照「排放管道中重金屬檢測方法」(NIEA A302.71C) 八、(一) 或其他功能相同適當之方法。

(二) 總汞量計算：

$$m_{(HCl)Hg} = \left(\frac{C_{(HCl)Hg} \times DF}{S} - \frac{C_{(HCl,blk)Hg} \times DF_{blk}}{S_{blk}} \right) \times V_{f(HCl)} (10^{-3})$$

$$m_{(fltr)Hg} = \frac{(C_{(fltr)Hg} \times DF \times V_{f(fltr)})}{S} - \frac{(C_{(fltr,blk)Hg} \times DF_{blk} \times V_{f(blk)})}{S_{blk}} (10^{-3})$$

$$m_{Hg} = m_{(HCl)Hg} + m_{(fltr)Hg}$$

(三) 名詞解釋

1. $C_{(fltr)Hg}$ = 分析樣品 A1 總汞量 (ng)
2. $C_{(fltr,blk)Hg}$ = 分析樣品 A1 空白總汞量 (ng)
3. $C_{(HCl,blk)Hg}$ = 分析樣品 A2 空白總汞量 (ng)
4. $C_{(HCl)Hg}$ = 分析樣品 A2 總汞量 (ng)
5. DF = 稀釋因子
6. DF_{blk} = 空白樣品稀釋因子
7. $m_{(fltr)Hg}$ = 濾紙補集汞之含量 (μg)
8. $m_{(HCl)Hg}$ = 以氯化氫吸收汞之含量 (μg)
9. m_{Hg} = 汞總含量 (μg)
10. S = 分析儀器樣品注入曝氣管使用量 (mL)
11. S_{blk} = 分析儀器空白樣品注入曝氣管使用量 (mL)
12. $V_{f(blk)}$ = 空白樣品體積 (mL)
13. $V_{f(fltr)}$ = 濾紙樣品體積 (mL)

$$14. V_{f(\text{HCl})} = \text{樣品體積 (mL)}$$

(四) 排放管道中汞濃度

$$C_s = \frac{m_{\text{Hg}}}{V_{m(\text{std})}} \times 10^{-3} \text{ (mg/dscm)}$$

$V_{m(\text{std})}$ = 經換算後（乾基及標準狀態下）樣品體積，dscm（dry standard cubic meter）

九、品質管制：

- (一) 檢量線：每批次樣品應重新製作檢量線，其線性相關係數（R 值） ≥ 0.995 。
- (二) 空白樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析。空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- (三) 重複分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析。
- (五) 添加分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析。

十、精密度與準確度

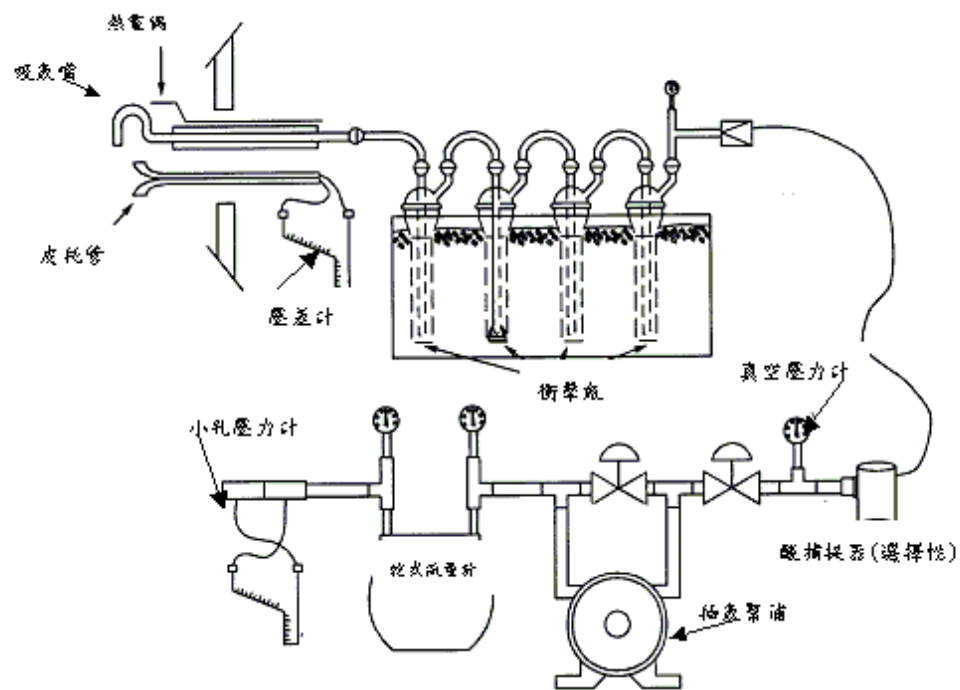
- (一) 精密度：在濃度範圍 50 至 130 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ 之間，內部實驗室標準偏差估計為 4.8 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 。
- (二) 範圍：經最初稀釋後本方法分析範圍大約為 20 至 800 ng Hg/mL，而樣品再度稀釋會提高分析範圍。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emission from Sewage Incinerators, Method 101A, 2000.
- (二) U.S.EPA, Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emission From Chlor-Alkali Plants, Method 101, 2000.
- (三) U.S.EPA, Metals Emissions from Stationary Sources, Method29, 2000.
- (四) U.S.EPA, Particulate Matter(PM),Method5, 2000.
- (五) 行政院環境保護署環境檢驗所，空氣檢測方法，排放管道中重金屬檢測方法，NIEA A302.
- (六) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中汞檢測方法-冷蒸氣原子吸收光譜法，NIEA W330.

註 1：廢液分類處理原則一本檢測廢液依一般無機廢液處理。

註 2：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。



圖、採樣組裝圖