

乾電池汞、鎘、鉛含量檢測方法

中華民國 98 年 10 月 12 日環署檢字第 0980092514A 號公告
自中華民國 99 年 1 月 15 日起實施
NIEA R315.02B

一、方法概要

本方法為先將乾電池切割後，以 2:1 鹽酸/硝酸混合液萃取、消化 18 小時，經過濾及定量至一定體積後成為待測液，測定汞時，使用冷蒸氣原子吸收光譜法 (CVAA) 檢測，先將待測液稀釋 10 倍上機，如果超過檢量線線性範圍，必須以 2:1 之鹽酸/硝酸稀釋液稀釋，上述稀釋 10 倍之待測液吸收值低於檢量線的最低點時，則不考慮基質差異以原液直接測定；測定鎘、鉛時，使用火焰式原子吸收光譜法 (FLAA) 檢測。

二、適用範圍

本方法適用於以化學能直接轉換成電能，組裝前單只 (cell) 重量小於一公斤，密閉式之小型電池，包括一次 (primary) 電池及二次 (rechargeable) 電池，若以形狀區分，包括筒型 (圓筒及方筒)、鈕釦型 (button cell)、及組裝型 (battery pack) (但不包括鉛蓄電池及需另行添加電解液或其他物質始能產生電能者) 之乾電池中汞、鎘及鉛含量之檢驗。

三、干擾

- (一) 乾電池因種類型式廠牌不同，消化後含大量樣品基質。基質會影響檢量線之斜率，且基質濃度愈高干擾程度愈大。
- (二) 由於樣品消化萃取液中含大量氯離子，分析汞時須添加多量之高錳酸鉀，使氯離子經氧化後，轉變成游離氯，在 253.7 nm 亦有吸收。因此在汞被還原送入原子吸收光譜儀之前必須確定游離氯已不存在，利用過量之硫酸羥胺溶液可除去游離氯的干擾。
- (三) 鎘及鉛分析時的干擾效應，可參考原子吸收光譜法 (NIEA M111) 作適當校正。

四、設備

- (一) 火焰式原子吸收光譜儀：設備及功能需求，請參考「火焰式原子

吸收光譜法」(NIEA M111) 規定，附有汞冷蒸氣產生器者，請參考「土壤及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法」(NIEA M317) 規定。測定汞時波長建議選用 253.7 nm；測定鎘及鉛時波長建議分別選用 228.8 nm 及 283.3 nm。

- (二) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (三) 乾電池切割拆解工具：固定座、剪鉗、尖嘴鉗或其它適當工具。
- (四) 過濾設備。
- (五) 濾紙：Whatman 50 號濾紙或同級品。
- (六) 玻璃器皿：硼矽玻璃製品，包括燒杯、錶玻璃、定量瓶、定量吸管、量筒及漏斗等。

五、試劑

- (一) 試劑水：比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 以上不含待測元素之試劑水。
- (二) 濃鹽酸：低汞試藥級鹽酸。
- (三) 濃硝酸：低汞試藥級硝酸。
- (四) 2：1 鹽酸/硝酸混合液：二份體積濃鹽酸與一份體積濃硝酸之混合液，使用前配製。
- (五) 2：1 鹽酸/硝酸稀釋液：取 20 mL 濃鹽酸/10 mL 濃硝酸，以試劑水定量至 1,000 mL。
- (六) 高錳酸鉀：低汞試藥級。
- (七) 5% 高錳酸鉀溶液：取 50 g 低汞含量之高錳酸鉀溶解於試劑水中，稀釋定容至 1,000 mL。
- (八) 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。
- (九) 汞還原劑：依照使用之汞分析裝置不同而異，須依儀器操作手冊建議配製。

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。
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。

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。

(十) 汞、鎘、鉛儲備溶液：使用市售經確認濃度之 1,000 mg/L 標準溶液或依照下述方式配製。

1. 汞儲備溶液：精秤 1.3540 g 氯化汞 (HgCl_2) 於 0.15% 硝酸溶液，移入 1,000 mL 量瓶內，待其溶解後，再以此硝酸溶液定量至刻度(1.00 mL = 1.00 mg Hg)。
2. 鎘儲備溶液：溶解 1.000 g 鎘金屬 (純度大於 99.9%) 於最小體積之 1 + 1 鹽酸溶液，移入 1,000 mL 量瓶內，以試劑水稀釋至刻度(1.00 mL = 1.00 mg Cd)。
3. 鉛儲備溶液：溶解 1.598 g 硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 於約 200 mL 試劑水，加入 1.5 mL 濃硝酸，移入 1,000 mL 量瓶內，以試劑水稀釋至刻度(1.00 mL = 1.00 mg Pb)。

(十一) 汞中間溶液 10 mg/L：取 1.0 mL 汞儲備溶液，以 0.15% 硝酸溶液定量至 100 mL。

(十二) 汞標準溶液 0.1 mg/L：取 1.0 mL 汞中間溶液，以 0.15% 硝酸溶液定量至 100 mL，此標準溶液必須每日配製。

(十三) 鎘標準溶液 10 mg/L：取 1 mL 鎘儲備溶液，以 0.15% 硝酸溶液定量至 100 mL。

(十四) 鉛標準溶液 100 mg/L：取 10 mL 鉛儲備溶液，以 0.15% 硝酸溶液定量至 100 mL。

(十五) 汞查核樣品：取 10.0 mg/L 汞標準溶液 0.25 mL，加入 2:1 鹽酸/硝酸混合液 20 mL，消化後以試劑水定量至 50 mL，上機前

以 2 : 1 鹽酸/硝酸稀釋液稀釋 10 倍。

六、採樣與保存

採集具有代表性之樣品，並記錄所採取乾電池之廠牌、種類、型號，每一型號最少取得 5 顆樣品。樣品以室溫下乾燥保存，最長保存時間以樣品有效日期前一個月止。

七、步驟

所有儲存乾電池消化後樣品液之容器必須先用清潔劑、酸及試劑水洗淨後使用。

(一) 乾電池秤重及切割

1. 秤量並記錄整個乾電池重量。
2. 以剪鉗、斜口鉗及鑷子或其它適當工具將乾電池金屬外殼完全拆解，並將拆解後之塑膠外膜、金屬外殼及其內容物全部置於（依乾電池大小及消化液用量選用之）適當體積燒杯中。拆解時須小心避免樣品漏失及切割工具對樣品造成污染，且切割工具在每次使用前須以試劑水及紙巾清潔乾淨。
3. 部份鋰電池以金屬鋰作電極材料，會與無機酸發生劇烈反應，並產生著火，鋰二次電池可能含有機電解液，故拆解時可能產生火花及冒出煙霧狀異味氣體，均必須在抽氣櫃中操作，並遠離高溫、易燃物質之場所，以避免發生火災；拆解後，先在冰浴下添加少量試劑水，金屬鋰會與水反應產生氫氣，俟反應完後再緩慢加 2: 1 鹽酸/硝酸混合液。
4. 部分鹼錳電池在拆解時會噴、流出電解液，應在抽氣櫃中將乾電池以剪鉗或尖嘴拆解工具 1 至 2 小孔，並以燒杯小心接取由孔中噴、流出之電解液，以免樣品漏失，俟電解液不再噴、流出後以剪鉗或尖嘴鉗予以完全拆解。

(二) 乾電池之消化萃取：必須在抽氣櫃中操作

1. 2 : 1 鹽酸/硝酸混合液加入量及消化後體積定容方式依照下表執行，2 : 1 鹽酸/硝酸混合液須能蓋滿整個乾電池及內容物，併將乾電池金屬部分完全溶解（註 1）。

乾電池重量(g)	2:1 鹽酸/硝酸 混合液(mL)	消化後體積定容 (mL)	市售代表性 電池型號
> 150	a (註2)	a (註2)	a (註2)
80 ~ 150	400	1,000	D
35 ~ 80	200	500	C
15 ~ 35	100	250	AA
5 ~ 15	80	200	AAA
2 ~ 5	40	100	
< 2	20	50	

2. 蓋上錶玻璃在室溫下放置於抽氣櫃內 18 小時。

3. 以 Whatman 50 號濾紙過濾，將濾液收集於定量瓶中（定量瓶之體積如上表中消化後定容之體積）。取適量之試劑水洗滌燒杯、過濾器及濾紙，並將洗液併入定量瓶中，最後加試劑水至定量瓶刻度。此溶液即為電池待測液。

4. 依消化萃取程序製備空白樣品分析，但不加乾電池。

(三) 檢量線製備：

1. 汞檢量線製備：精取適當量之汞標準溶液，由低濃度至高濃度序列，稀釋成至少五種不同濃度之檢量線溶液（不含空白），例如：取 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 汞標準溶液（0.1 mg/L）置入 100 mL 定量瓶中。再分別加入 2:1 之鹽酸/硝酸稀釋液，使每瓶溶液總體積約為 40 mL 之後，加入高錳酸鉀溶液至顏色不褪，再加入氯化鈉-硫酸羥胺溶液以還原過量之高錳酸鉀（註：因可能有氯氣會釋出，需在抽氣櫃中操作此步驟），以 2:1 之鹽酸/硝酸稀釋液定量至 100 mL。其濃度為 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ ，以冷蒸氣原子吸收光譜法測定，並製備檢量線。
2. 鎘檢量線製備：精取適當量之鎘標準溶液，由低濃度至高濃度序列，稀釋成至少五種不同濃度之檢量線製備用溶液（不含空

白)，例如：取 1.0、2.0、5.0、8.0、10.0 mL 鎘標準溶液 (10 mg/L) 置入 100 mL 定量瓶中，以 2 : 1 之鹽酸/硝酸稀釋液定量至 100 mL。最後濃度為 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 mg/L，以火焰式原子吸收光譜法測定，並製備檢量線。

3. 鉛檢量線製備：精取適當量之鉛標準溶液，由低濃度至高濃度序列，稀釋成至少五種不同濃度之檢量線製備用溶液 (不含空白)，例如：取 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 鉛標準溶液 (100 mg/L) 置入 100 mL 定量瓶中，以 2 : 1 之鹽酸/硝酸稀釋液定量至 100 mL。最後濃度為 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mg/L，以火焰式原子吸收光譜法測定，並製備檢量線。

(四) 樣品待測液之分析

1. 汞之分析 (儀器之設定參考 NIEA M317)：取 5 mL 樣品待測液至 50 mL 定量瓶，加入 2 : 1 之鹽酸/硝酸稀釋液約 20 mL，再加入 1 滴高錳酸鉀溶液，若褪色則繼續添加至有顏色為止，以氯化鈉-硫酸羥胺溶液以還原過量之高錳酸鉀(註：因可能有氯氣會釋出，需在抽氣櫃中操作此步驟)，最後以 2 : 1 之鹽酸-硝酸稀釋液定量至 50 mL。如果汞的濃度超過檢量線線性範圍，必須以 2 : 1 之鹽酸/硝酸稀釋液稀釋，依儀器操作說明，用氯化亞錫或硫酸亞錫或氫硼化鈉溶液將汞還原後，以冷蒸氣原子吸收光譜法於波長 253.7 nm 測定；如上述稀釋 10 倍之待測液吸收值低於檢量線的最低點，則以原液直接測定。
2. 鎘及鉛之分析(參考 NIEA M111)：取樣品待測液或經 2 : 1 之鹽酸/硝酸稀釋液稀釋之消化液，以火焰式原子吸收光譜儀分別以波長 228.8 nm 及 283.3 nm 測定樣品待測液中鎘及鉛濃度。

八、結果處理

乾電池中汞、鎘及鉛含量之檢驗數據可用電池重量百分比含量 (如，0.0001 %) 或 ppm 含量 (即待測物重/電池重， $\mu\text{g/g}$)，最多以三位有效數字，最小表示至小數點以下二位方式報告之。

$$1. \text{電池中汞含量 ppm}(\mu\text{g/g}) = \frac{C \times V \times F}{W}$$

其中 C = 由檢量線得到之汞濃度 ($\mu\text{g/L}$)。

V = 乾電池樣品待測液的定容體積 (L)。

F = 乾電池樣品待測液的稀釋倍數。

W = 乾電池重量 (g)。

$$2. \text{電池中鉛、鎘含量 ppm}(\mu\text{g/g}) = \frac{C \times V \times F \times 1000}{W}$$

其中 C = 由檢量線得到之鉛、鎘濃度 (mg/L)。

V = 乾電池樣品待測液的定容體積 (L)。

F = 乾電池樣品待測液的稀釋倍數。

W = 乾電池重量 (g)

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次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。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，汞的相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內；鎘、鉛的相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每批次或每 10 個樣品分析結束時，再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，汞的相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內，鎘、鉛的相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至再少執行一次以 2:1 之鹽酸/硝酸稀釋液製備之空白樣品分析，空白樣品分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少再執行一個同類型不同類樣品之重複樣品分析，其相對差異百分比應在 30 % 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少再執行一次以 2 : 1 之鹽酸/硝酸混合液作為基質，製備與樣品相同前處理程序之查核樣品分析，其回收率應在 80~120% 範圍內。

- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品的待測液至少再執行一個添加樣品分析，添加分析為單個電池消化定容後，取部分待測液添加已知量重金屬，再測定其添加回收率，其添加回收率應在 75 ~125% 範圍內。(電池待測液原液中汞，因酸度與檢量線不同，吸收值會受到抑制，所以添加汞標準液後，上機前以 2：1 之鹽酸-硝酸稀釋液稀釋 10 倍)

十、精密度與準確度

電池個體間汞、鎘、鉛含量的一致性會受到製程中添加濃度及原料的均勻性影響，重複分析結果僅能供參考，表一為單一實驗室對真實電池樣品同類型不同顆之分析結果。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，「乾電池汞、鎘、鉛含量標準檢驗方法建立及檢驗專案工作計畫期末報告」，1999，EPA-88-HA21-03-G6。
- (二) Rastogi, S.C.1989. Determination of cadmium and mercury in dry batteries. Atomic Spectroscopy, 10:144~147.
- (三) Rastogi, S.C.1990. A method for the determination of cadmium and mercury in dry batteries – a Nordic Collaborative Study. A Report for the Nordic Council of Ministers, 1990.2.28, No. 0-0850. pp. 22.
- (四) EPBA, BAT and NEMA. 1998. Battery Industry standard analytical method for the determination of mercury, cadmium and lead in alkaline manganese cells using AAS, ICP-AES and "cold vapor." European Portable Battery Association (EPBA), Battery Association of Japan (BAT) and National Electrical Manufacturers Association (NEMA, USA) .
- (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，原子吸收光譜法，NIEA M111。
- (七) 行政院環境保護署，土壤及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法，NIEA M317。

表一 單一實驗室電池同類型不同顆數之分析結果表

電池種類	汞(Hg)			鉛(Pb)			鎘(Cd)		
	平均值 (μg/g)	精密度%	消化液添加回收率%	平均值 (μg/g)	精密度%	消化液添加回收率%	平均值 (μg/g)	精密度%	消化液添加回收率%
氧化銀電池 (GP-357)	6190(n=3)	15.1	—	34.1(n=3)	13.3	90(n=1)	N.D	—	105(n=2)
鈕鈷鹼錳電池(LR-54)	3490(n=3)	5.4	—	54.5(n=3)	3.8	85(n=1)	N.D	—	109(n=2)
鈕鈷鹼錳電池 (G3-A)	3690(n=3)	1.3	—	39.9(n=3)	0.1	89(n=1)	N.D	—	102(n=2)
鈕鈷鋰電池 (CR-1220)	N.D(n=6)	—	111(n=3)	N.D(n=6)	—	88(n=3)	N.D(n=6)	—	91 (n=3)
鈕鈷鋰電池 (CR-1616)	N.D(n=6)	—	110(n=3)	N.D(n=6)	—	89(n=3)	N.D(n=6)	—	91(n=3)
鈕鈷鋰電池 (CR-2025)	N.D(n=6)	—	113(n=3)	N.D(n=6)	—	89(n=3)	N.D(n=6)	—	89(n=3)

註 1.： 2:1 鹽酸/硝酸混合液酸加至電池時，立即會有猛烈反應，應避免反應溫度過高 (> 90 °C)，造成汞氣化逸失。加酸方式應在冰浴下先一滴一滴加入至反應泡沫停止後，再加入剩餘酸量。

註 2.a：電池重量大於 150 g 者，依比例添加 2:1 鹽酸/硝酸混合液消化液，最後以試劑水並稀釋至定量體積。

註 3. 濃硝酸及濃鹽酸具有中度的毒性，且極容易刺激皮膚與黏膜。盡可能在抽氣櫃中使用，若眼睛或皮膚接觸到這些試劑，則以大量水沖洗。操作這些試劑時，隨時戴著安全眼鏡或眼睛防護罩。