

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 (草案)

NIEA M317.04B

一、方法概要

所採集樣品須經過適當的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

本方法適用於土壤、底泥、污泥及其他廢棄物中總汞含量（包括有機和無機汞）之檢驗。

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 Na_2S 計）高達 20 mg/kg 時，尚不致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/kg 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，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，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、設備與材料

- (一) 木槌。
- (二) 標準篩：2 mm (10 mesh)、0.250 mm (60 mesh) (必要時 0.150 mm (100 mesh))。
- (三) 乾燥設備：烘箱 (能控溫在 $30 \pm 4^\circ\text{C}$ 者) 或冷凍乾燥器。
- (四) 研磨器：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析的材質製成。可將乾燥土壤、底泥等樣品研磨至粒徑小於 0.250 mm (必要時 0.150 mm) 且容易清理者。
- (五) 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，惟在使用前須先確認檢測品質。
- (六) 汞中空陰極燈管或無電極放電燈管。
- (七) 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。
- (八) 吸收管：可使用 10 公分長，兩端含石英窗之標準分光光譜儀吸收管，亦可自行以外徑 2.5 cm，長 11.4 cm 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 2.5 cm，厚 0.15 cm) 封住封口。
- (九) 空氣泵：可傳送空氣流量 1 L/min 的蠕動泵，如使用電子式速度控制的 Masterflex 泵。
- (十) 流量計：可量測空氣流量 1 L/min。
- (十一) 導氣管線：惰性無汞的管子，用來導通從反應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，將反應瓶中的汞蒸氣吹出。
- (十二) 乾燥管：長約 15 cm，直徑約為 1.8 cm 的管子，內裝 20 g 之過氯酸鎂，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。
- (十三) 汞冷蒸氣產生器：
 1. 手動式汞冷蒸氣系統：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。連續式汞冷蒸氣系統之定量，係使用濃度對吸收度之檢量線，故在上機前，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，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)。

(十四) 加熱裝置：可調整和維持 $95 \pm 3^\circ\text{C}$ 溫度 (例如：水浴器、加熱板、塊狀消化器 (Block digester) 或微波等)。

(十五) 高壓滅菌鍋。

(十六) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

所有檢測使用的試劑除非另有說明，否則必須是分析試藥級以上之等級。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，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

(一) 試劑水：比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。

(二) 王水：以 3 倍體積濃鹽酸 (HCl) 小心加至 1 倍體積濃硝酸 (HNO_3) 中，使用前配製。

(三) 硫酸溶液，0.25 M：取 14.0 mL 濃硫酸稀釋至 1 L。

(四) 氯化鈉-硫酸羥胺溶液：以試劑水溶解 12 g 氯化鈉 (NaCl) 與 12 g 硫酸羥胺 ($(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$)，以試劑水稀釋至 100 mL。亦可使用鹽酸羥胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 取代硫酸羥胺。

(五) 還原劑

1. 硫酸亞錫溶液：加 25 g 硫酸亞錫於 250 mL 0.25 M 硫酸溶液，此為懸浮溶液，使用時應持續攪拌 (或依照儀器製造廠商建議配製)。

2. 氯化亞錫溶液：加 10 g 氯化亞錫於含 20 mL 濃鹽酸之試劑水中，以試劑水稀釋至 100 mL (或依照儀器製造廠商建議配製)。

3. 硼氫化鈉溶液：以試劑水溶解 3 g 硼氫化鈉與 3 g 氫氧化鈉，

以試劑水稀釋至 500 mL。或依照儀器製造廠商建議配製，僅用於連續式汞冷蒸氣系統。

- (六) 低汞高錳酸鉀溶液，5% (w/v)：溶解 5 g 低汞含量高錳酸鉀 (KMnO_4) 於試劑水中，以試劑水稀釋至 100 mL。
- (七) 汞儲備溶液：溶解 0.1354 g 氯化汞 (HgCl_2) 於 75 mL 試劑水，加入 10 mL 濃硝酸，以試劑水定容至 100 mL (1.0 mL = 1.0 mg Hg)。亦可使用經確認之市售儲備溶液。
- (八) 汞標準溶液：連續稀釋汞儲備溶液製備成 0.1 mg/L 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，硝酸應於加入任何汞溶液前加入量瓶中。

六、採樣與保存

- (一) 樣品採集必須視樣品種類，分別依據「事業廢棄物採樣方法 NIEA R118」、「土壤採樣方法 NIEA S102」、「底泥採樣方法 NIEA S104」或其他相關規定執行，所採集樣品必須具有代表性。
- (二) 土壤樣品預處理方式除依照「土壤採樣方法 NIEA S102」外，亦可參考「土壤檢測方法總則 NIEA S103」，使樣品全部通過 2 mm (10 mesh) 標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶中。
- (三) 底泥樣品之預處理方式係將樣品放置於乾淨器皿中，以自然風乾 (約需 7 至 10 天)、 $30 \pm 4^\circ\text{C}$ 之烘箱烘乾或冷凍乾燥等方式乾燥。乾燥過程視需要偶而將團粒剝散，以免底泥因脫水而緊密膠結。乾燥完成後，以木鎚打碎，使其全部通過 2 mm (10 mesh) 標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶中。
- (四) 樣品瓶必須先用清潔劑、酸及試劑水洗淨，使用塑膠或玻璃容器均可。樣品須在 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏，最長保存期限 28 天。

七、步驟

- (一) 土壤及底泥樣品，為使其均勻化、增加表面積及提高反應效率應再研磨樣品使通過 0.250 mm 篩網 (60 mesh) (必要時可使通過 0.150 mm (100 mesh) 篩網)。廢棄物樣品混合使達到均勻 (若有必要可減少粒徑使通過 2 mm (10 mesh) 或更小孔徑篩網)。
- (二) 廢棄物樣品一般以總量樣品進行消化，無需計算含水率，如有

測定含水率需要，可使用「事業廢棄物水分測定方法－間接測定法 NIEA R203」；土壤或底泥樣品依照「土壤及底泥水分含量測定方法－重量法 NIEA S280」測定樣品中水分含量，以備乾基表示濃度之計算。

(三) 檢量線製備

1. 配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，其含量範圍如 0.0 至 1.0 μg ，或其他適當範圍之汞標準溶液置入反應瓶（如 BOD 瓶），依照七、（四）選擇消化方法一或消化方法二進行消化處理。使用消化方法一步驟為：加入 5 mL 王水於 $95 \pm 3^\circ\text{C}$ 加熱 2 分鐘，冷卻後每一反應瓶再加入 50 mL 試劑水和 15 mL 高錳酸鉀溶液，於 $95 \pm 3^\circ\text{C}$ 加熱 30 分鐘。待冷卻後加入 6 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液以還原過量之高錳酸鉀（註 1）。

使用連續式汞冷蒸氣系統必須先行定容後上機；若使用手動式汞冷蒸氣系統，在上機前先加入 50 mL 試劑水，再加入 5 mL 硫酸亞錫或氯化亞錫溶液，並迅速連接反應瓶至通氣裝置，接至七、（五）執行。

2. 手動式汞冷蒸氣系統以汞含量（ μg ）對吸收度，連續式汞冷蒸氣系統以汞濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）對吸收度建立檢量線，利用未知樣品的吸收度代入檢量線以求取汞之含量或濃度。

(四) 樣品製備：下列二種消化方法可擇一使用

1. 消化方法一：稱取 0.5 至 0.6 g 均質化樣品至反應瓶（如 BOD 瓶）。加入 5 mL 試劑水和 5 mL 王水。於 $95 \pm 3^\circ\text{C}$ 加熱 2 分鐘，冷卻後每一反應瓶中加入 50 mL 試劑水和 15 mL 高錳酸鉀溶液，充分混合後靜置 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，置於 $95 \pm 3^\circ\text{C}$ 加熱 30 分鐘。待冷卻後加入足夠的氯化鈉-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 1）。

使用連續式汞冷蒸氣系統必須先行定容後上機；若使用手動式汞冷蒸氣系統，在上機前先加入 55 mL 試劑水，再加入 5 mL 硫酸亞錫或氯化亞錫溶液，並迅速連接反應瓶至通氣裝置（如預估樣品濃度過大時，先行稀釋定容後上機分析），接

至七、(五)執行。

2.消化方法二：使用高壓滅菌鍋進行消化步驟。稱取 0.5 至 0.6 g 的樣品加入 5 mL 濃硫酸和 2 mL 濃硝酸，加 5 mL 的飽和高錳酸鉀溶液，充分混合後靜置 15 分鐘，若紫色褪去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，並以鋁箔覆蓋瓶子。在 $121 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 和 15 lb/in^2 壓力下加熱 15 分鐘。冷卻後加入 50 mL 試劑水，待冷卻後再加入足夠的氯化鈉-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 1）。

使用連續式汞冷蒸氣系統必須先行定容後上機；若使用手動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 硫酸亞錫或氯化亞錫溶液，並迅速連接反應瓶至通氣裝置，接至七、(五)執行。

(五)儀器分析：依照汞分析儀器之使用手冊操作

手動式汞冷蒸氣系統：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。

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)手動式汞冷蒸氣系統上機

$$\text{土壤或底泥中總汞濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f}{W \times 100 / (100 + W_{\text{H}_2\text{O}})} \dots \dots \dots (1)$$

A：檢量線求得之汞絕對量 (μg)

f：上機測試時之稀釋倍數

W：風乾土壤或底泥取樣量 (g)

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ ：土壤或底泥之水分含量 (%) (水分含量以乾基為基準)

$$\text{廢棄物中總汞濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f}{W} \quad (\text{註 2}) \dots\dots\dots(2)$$

A：檢量線求得之汞絕對量 (μg)

f：上機測試時之稀釋倍數

W：廢棄物取樣量 (g)

(二) 連續式汞冷蒸氣系統上機

$$\text{土壤或底泥中總汞濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f \times V}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})} \quad \dots\dots(3)$$

A：檢量線求得之汞絕對量 (μg/L)

f：上機測試時之稀釋倍數

V：定容體積 (L)

W：風乾土壤或底泥取樣量 (g)

W_{H_2O} ：土壤或底泥之水分含量 (%) (水分含量以乾基為基準)

$$\text{廢棄物中總汞濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f \times V}{W} \quad (\text{註 2}) \dots\dots\dots(4)$$

A：檢量線求得之汞絕對量 (μg/L)

f：上機測試時之稀釋倍數

V：定容體積(L)

W：廢棄物取樣量 (g)

九、品質管制

(一) 土壤及底泥樣品規定如下

1. 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，其相對誤差值應在 ±20% 以內。
2. 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 ±20% 以內。

3. 空白樣品分析：每 20 個樣品應至少執行 1 個空白樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
4. 重複樣品分析：每 20 個樣品應至少執行 1 個重複樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
5. 查核樣品分析：每 40 個樣品應至少執行 1 個參考標準樣品（至少為 CRM 等級）分析，若每批次樣品數少於 40 個，則每批次仍應執行 1 個參考標準樣品分析，其回收率應在 80 至 120% 範圍內。
6. 添加樣品分析：每 20 個樣品應執行 1 個添加樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個添加樣品分析，其回收率應在 75 至 125% 範圍內。

(二) 廢棄物樣品規定如下

1. 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，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。
2. 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。
3. 空白樣品分析：每 10 個樣品應至少執行 1 個空白樣品分析，若每批次樣品數少於 10 個，則每批次仍應執行 1 個空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
4. 重複樣品分析：每 10 個樣品應至少執行 1 個重複樣品分析，若每批次樣品數少於 10 個，則每批次仍應執行 1 個重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
5. 查核樣品分析：每 10 個樣品應至少執行 1 個查核樣品分析，若每批次樣品數少於 10 個，則每批次仍應執行 1 個查核樣品分析，其回收率應在 80 至 120% 範圍內。
6. 添加樣品分析：每 10 個樣品應至少執行 1 個添加樣品分析，若每批次樣品數少於 10 個，則每批次仍應執行 1 個添加樣品分析，其回收率應在 75 至 125% 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 國外實驗室分析底泥重複樣品的標準偏差為 0.29 ± 0.02 mg/kg 和 0.82 ± 0.03 mg/kg。以氯化甲基汞形式添加時汞的回收率分別為 97% 和 94% (詳參考資料 (二))。表一為參考資料 (一) 所列由合約實驗室記錄中取得，此資料值包含樣品製備和分析方法的精密度。
- (二) 國內單一實驗室參考標準樣品之重複分析及添加分析回收率如表二。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique) , Test Methods for Solid Waste, Method 7471B, 2007.
- (二) U.S.EPA, Mercury in Sediment by Cold Vapor, Method 245.5, 1991.

註 1：此步驟因可能有氯氣釋出，需在抽氣櫃中操作。

註 2：廢棄物中總汞濃度若有需要以乾基表示濃度，則以下列公式計算：

- (一) 手動式汞冷蒸氣系統上機

$$\text{廢棄物中總汞濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f}{W \times (100 - D) / 100}$$

A：檢量線求得之汞絕對量 (μg)

f：上機測試時之稀釋倍數

W：廢棄物取樣量 (g)

D：廢棄物之水分含量 (%) (水分含量以濕基為基準)

- (二) 連續式汞冷蒸氣系統上機

$$\text{廢棄物中總汞濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f \times V}{W \times (100 - D) / 100}$$

A：檢量線求得之汞絕對量 ($\mu\text{g/L}$)

f：上機測試時之稀釋倍數

V：定容體積(L)

W：廢棄物取樣量（g）

註3：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，依汞系重金屬廢液處理原則處理。

表一 重複分析的結果

樣品基質	實驗室重複分析
空氣污染控制設備之 集塵灰	12、12 mg/kg
廢水處理廠污泥	0.4、0.28 mg/kg

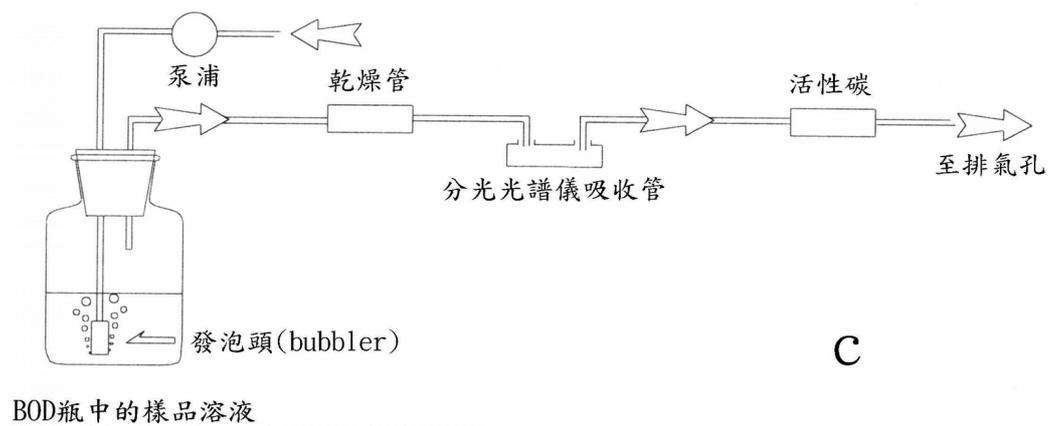
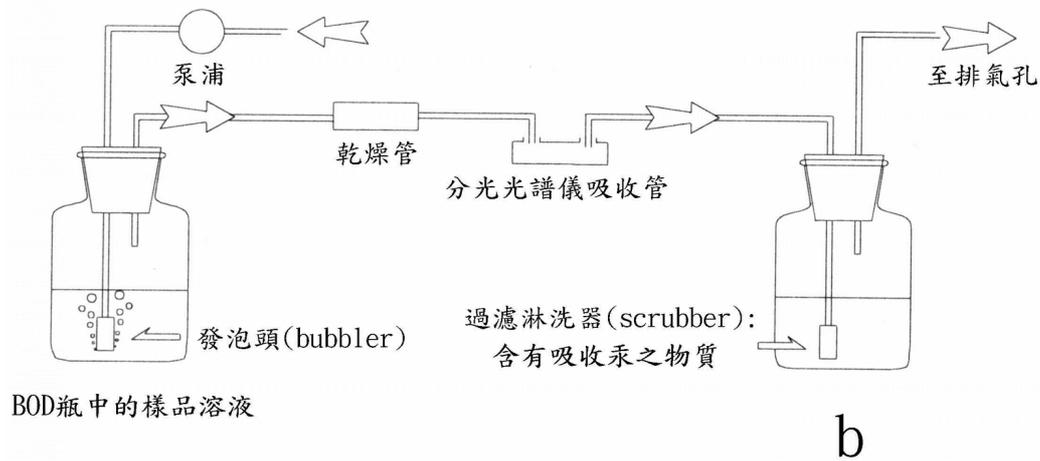
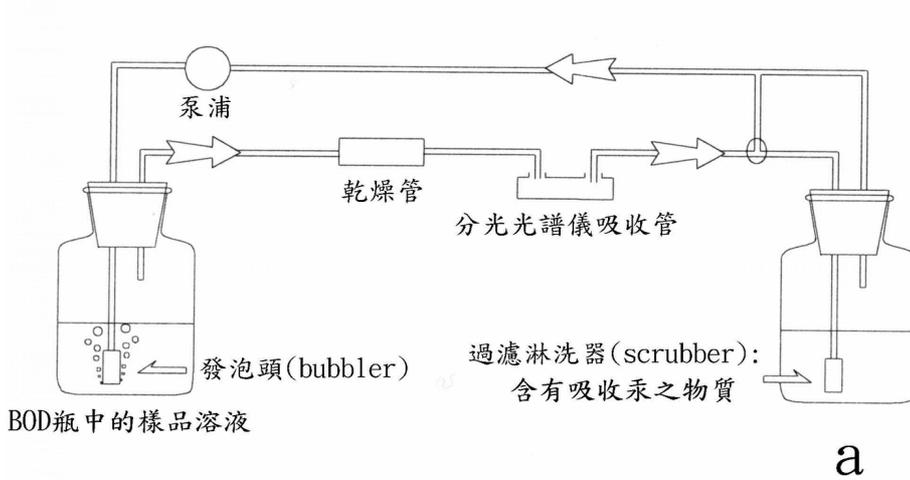
資料來源：美國環保署 SW-846 Method 7471B (1998/01 版)。

表二 國內單一實驗室參考標準樣品之重複分析及添加分析回收率

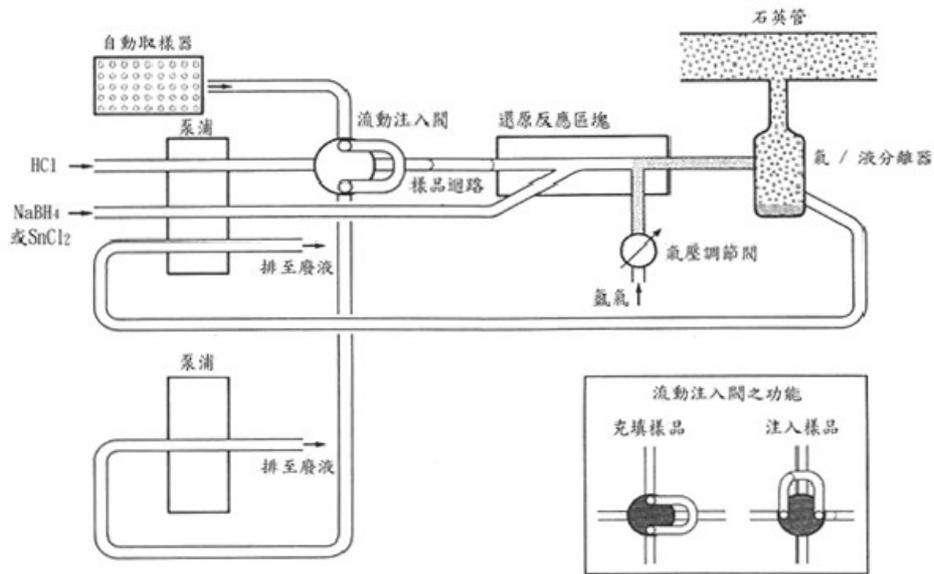
	土壤參考樣品 SRM 2709	土壤參考樣品 CRM 141R	底泥參考樣品 CRM320	污泥參考樣品 CRM144R	污泥參考樣品 CRM146R
重複分析 次數	4	4	4	2	2
分析平均值 mg/kg	1.42	0.22	0.995	2.30	0.225
Hg 確認值 mg/kg	1.40	0.25 ± 0.02	1.03 ± 0.13	3.14 ± 0.23	8.62 ± 0.33
添加量 mg/kg	2.00	1.00	1.00	3.00	8.00
添加回收率 (%)	91	95	87	54 [※]	1.6 [※]
Cu 確認值 mg/kg	34.6	46.4 ± 1.8	44.1 ± 1.0	308 ± 7.0	838 ± 16

資料來源：行政院環保署環境檢驗所。樣品前處理採用消化方法一，儀器使用連續式汞冷蒸氣系統、還原劑為硼氫化鈉。

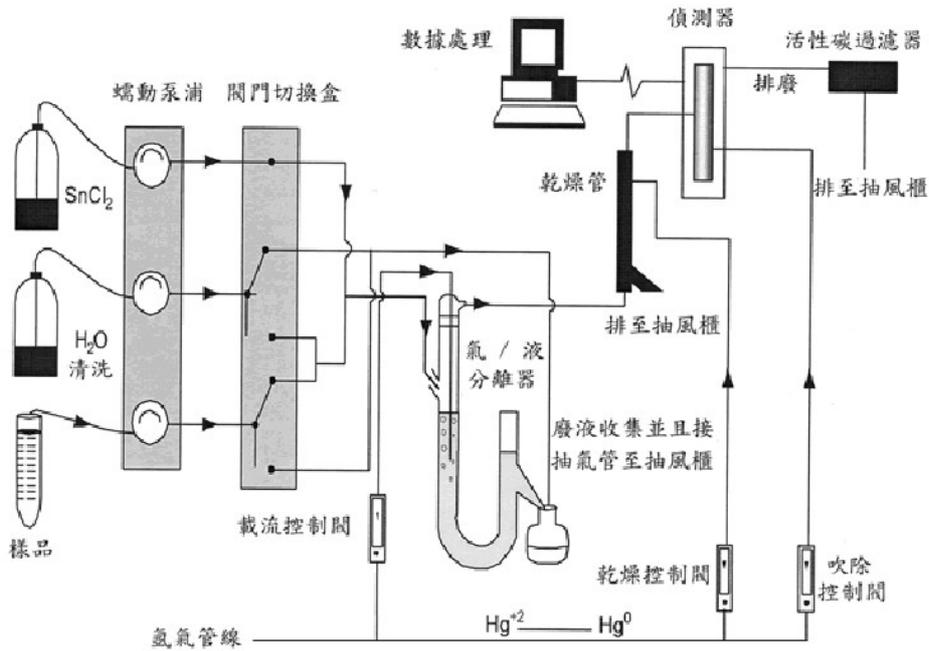
※ 銅含量超過 (50 mg/kg) 時，銅會還原並污染管線，致使樣品中汞測定值及添加回收率偏低。



a: 密閉系統 b、c: 開放系統
圖一 批次式汞冷蒸氣系統 (參考圖)



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(參考圖)