

空氣中汞檢測方法—冷蒸氣原子螢光光譜儀法

中華民國 97 年 9 月 18 日環署檢字第 0970071971B 號公告
自中華民國 98 年 1 月 15 日起實施
NIEA A304.10C

一、方法概要

本方法主要係利用汞在金表面之汞齊化性質進行空氣中汞之捕集測定，方法中所使用之介質為塗覆金之玻璃珠(gold-coated glass beads)，其他具有相同效果如塗覆金之沙粒(gold-coated sand)及固態金介質(solid gold matrix)等均可使用。

- (一) 空氣中氣狀及粒狀汞之採集係利用塗覆金之玻璃珠吸附管及玻璃纖維濾紙。由於氣狀汞之汞齊化需要低採樣流率以利空氣中的汞吸附於金表面上，而粒狀汞則需大採樣流率以採集足量之粒狀物，故氣狀及粒狀汞應以獨立之系統分別採樣，二個採樣系統需精確的測定流率以得到準確的空氣中汞濃度。
- (二) 氣狀汞利用塗覆金之玻璃珠吸附管進行採集，吸附管前裝置一鐵氟龍濾紙匣，內裝玻璃纖維濾紙，以先濾除採樣時空氣中之粒狀物，使用真空泵將空氣吸引進入氣狀採樣系統。
- (三) 粒狀汞使用置於開放式鐵氟龍濾紙匣中之玻璃纖維濾紙採集，使用真空泵將空氣吸引進入粒狀採樣系統。
- (四) 使用雙金汞齊—冷蒸氣原子螢光光譜儀(cold vapor atomic fluorescence spectrometry, CVAFS)分別檢測空氣中氣狀及粒狀汞，氣狀汞以 CVAFS 直接測定吸附管採集的氣狀汞總量，檢測粒狀汞需先用酸萃取玻璃纖維濾紙，再以氯化亞錫還原為汞原子，以惰性氣體(N₂)吹萃取液釋放出汞原子並以塗覆金之玻璃珠吸附管收集，接著用雙金汞齊 CVAFS 測定收集在吸附管中汞的總量。

二、適用範圍

本方法適用於空氣中氣狀及粒狀汞之採樣及分析，使用本方法採樣 24 小時可得到的氣狀汞偵測極限為 45 pg/m³，粒狀汞為 30 pg/m³。

三、干擾

- (一) 干擾的型式及解決分析變異的步驟係取決於所使用分析儀器的製造商及型號。以 CVAFS 而言，使用 CVAFS 依據描述的步驟激發及測定汞原子發射的螢光在 253.7nm 並無已知之正干擾，可能之負干擾則包括多環碳氫化合物和水蒸氣，過量水蒸氣會抑制由吸附管所釋出汞的螢光訊號；鹵素會對吸附管造成危害，導致吸附管永久性破壞產生低測值或根本沒

有感應。

- (二) 測定空氣中的汞必須能夠準確的偵測非常微量(pg)的汞，樣品被污染之可能性不能忽略。
- (三) 在樣品採集、處理及分析階段皆必須使用乾淨的技術，維持可能的最乾淨狀況以獲得滿意的數據。
 1. Class 1000 無塵室：具 HEPA 淨氣系統，利用活性炭減少空氣中氣狀汞濃度。在無塵室中進行之程序包括樣品容器與相關設備之酸洗、粒狀汞樣品之萃取與分析、超純試劑之儲存。
 2. 降低採樣設備製備過程中之污染：所有會與樣品接觸之容器須加以酸洗。用來製備塗覆金之吸附管(採集氣狀汞)之設備及濾紙(採集粒狀汞)均須在使用前加熱、去除其中的汞。製備過程中需穿戴無粉手套。所有酸洗後之設備須放置於兩或三層可密封之聚乙烯袋中，塗覆金之吸附管和玻璃纖維濾紙之容器須以鐵氟龍帶和袋子加以密封。
 3. 減少採樣過程中之暴露：現場濾紙和吸附管之準備須由經訓練之人員進行，亦可在室內如 Class 1000 的環境中進行，在採樣組裝及取出的過程中，採樣人員必須穿戴無粉手套、並位於樣品之下風處，以避免由衣物及呼吸所帶來的可能污染。採樣後之濾紙及吸附管應再以鐵氟龍帶和可密封之聚乙烯袋加以密封。
 4. 減少樣品分析過程中之暴露：所有使用於汞分析過程之試劑必須為高純度級，必須確認試劑中汞含量為空白，並週期性更換試劑。分析過程中必須穿戴無粉手套。必須進行粒狀汞分析所使用萃取容器之空白試驗，並維持分析系統在低偵測極限之狀態。

四、設備及材料

- (一) 無塵室：具下吹、正壓通風及獨立更衣室之 Class 1000 無塵室；室內建構材料須為非金屬材質，最好為塑膠或塗漆木材附非金屬之固定扣件，無法取代之金屬部件必需塗油漆或密封，塗料或亮光漆須不含汞殺菌劑或添加劑。
 1. 粘性墊子，用於進入點及工作位置以移除無塵式的灰塵及污物。
 2. 層流排煙櫃作為準備乾淨試劑及粒狀汞處理及淨化。
 3. 無塵室衣服、帽子、靴及無粉手套。
- (二) Class 100 排煙櫃：實驗器皿清洗系統中丙酮和鹽酸浸泡步驟所需。
- (三) 清洗採樣及分析設備所需材料
 1. 水浴槽：可維持 80°C。

2. 不同尺寸附蓋子之聚乙烯或聚丙烯容器。
3. 附水龍頭之聚乙烯桶。
4. 全新可密封之聚乙烯袋。
5. 無粉塵之擦拭紙或布。

(四) 製備塗覆金之吸附管所需材料 (如使用市售之吸附管時不需要)

1. 24 k 金之塗佈機。
2. 噴燈。
3. 鎢桿：石英管凹縮用。
4. 經酸洗之硼矽玻璃珠(直徑 1 mm)。
5. 石英管(長 10 cm，外徑 7 mm、內徑 5 mm)。
6. 石英棉。
7. 鐵氟龍熱縮管。
8. 鐵氟龍塞。
9. 附蓋之硬質塑膠管：吸附管儲存用。
10. 鐵氟龍帶，1/2 英吋。
11. 聚乙烯管袋及加熱封口器。

(五) 製備玻璃纖維濾紙所需材料

1. 玻璃纖維濾紙，47 mm。
2. 陶瓷坩堝。
3. 儲存濾紙之鐵氟龍罐。
4. 鐵氟龍帶，1 英吋。

(六) 採樣所需材料

1. 47 mm 鐵氟龍濾紙匣：使用於粒狀汞採樣及氣狀汞預濾裝置，由有螺紋入口、有 1/4 英吋管螺帽套圈的濾紙支撐體及連結入口至濾紙支架之緊閉螺母 3 個主要部分組成，氣狀汞採樣部份，使用封閉進氣式濾紙匣並連接約 4 英吋長 1/4 英吋 鐵氟龍管，由採樣箱底部延伸數吋作為採集空氣入口；粒狀汞採樣部分，使用開放進氣式濾紙匣，在採樣時突出採樣箱數吋，並具塑膠快速接頭以連接出口和真空管。

2. 塑膠培養皿：50 mm，粒狀汞濾紙用。
3. 塑膠、可密封式之保存箱容器。
4. 外覆鐵氟龍之鑷子。
5. 無粉手套。
6. 全新可密封之聚乙烯袋。
7. 鐵氟龍帶，1 英吋及 1/2 英吋。
8. 鐵氟龍管，外徑 1/4 英吋。
9. 乳膠管，內徑 1/8 英吋。
10. 聚乙烯管，外徑 3/8 英吋。
11. 快速接頭。
12. 延長線。

(七) 微波消化系統

1. 附溫度及壓力控制系統之微波爐，粒狀汞樣品萃取用。
2. 鐵氟龍消化瓶。

(八) 高溫爐：烘烤玻璃纖維濾紙、石英棉及石英管用，可加熱至 700°C。

(九) 採樣設備

1. 採樣箱：塑膠或玻璃纖維材質外殼，供採樣時內置濾紙匣及吸附管，適合戶外環境，尺寸約 18×24 英吋（如圖一所示）。
2. 採樣箱桿：採樣箱以竿子或架子架高使其至少離地面 3 公尺，可使用 1-1/4 英吋鍍鋅鋼在強風時提供足夠的強度支撐樣品箱，而且可用乙烯膠帶將其纏繞包覆，以避免金屬表面的污染。
3. 乙烯膠帶：包覆鋼管及架設器。
4. 真空泵：用於採集空氣中汞樣品的泵必須特別設計作為微量污染物採樣用，必須使用高效率無油、無刷式泵而且受到保護避免惡劣天氣（幫浦室必須良好密封避免雨淋，冬天時隔熱及加熱，在夏天時有風扇冷卻），流率可為 30 Lpm 及 0.3 Lpm（具流量控制器），可使用有快速接頭聚乙烯管連接採樣箱和抽氣泵真空管。
5. 乾式流量計：用於粒狀汞採樣，使用乾式流量計連結採樣箱及泵之間的真空管之間，作為直接測量採集空氣量(L)。

6. 粒狀汞採樣部分：採樣箱內使用有快速接頭之可彎曲乳膠管，連接真空管至濾紙匣作為粒狀汞採樣用。
7. 氣狀汞採樣部分：在採樣時使用尾端有鐵氟龍管之可彎曲乳膠管連接吸附管。
8. 吸附管加熱器及變壓器：金表面之水蒸氣會干擾汞之汞齊化作用，因此在採集氣狀汞時必須防止冷凝，為防止採樣時在吸附管凝結，使用加熱管以保持吸附管高於大氣溫度；加熱管由加熱帶纏繞一金屬管組成，並以熱縮電氣管及電器膠帶包覆、絕緣，加熱設備連接至一可調電壓之變壓器，提供固定的低熱來加熱吸附管。
9. 0.3 及 30 Lpm 浮子流量計：用於最初分別調整氣狀及粒狀汞採樣速率，為避免浮子流量計對樣品可能造成的污染，在流量檢查時應使用專屬於浮子流量計的流量檢查濾紙匣；校正檢查濾紙匣為封閉進氣式，其進氣管有快速接頭以連接至浮子流量計。

(十) 冷凍保存箱：保存粒狀汞樣品至-40°C 以下。

(十一) 雙汞齊 CVAFS 分析系統：由 2 支串聯之吸附管、熱脫附系統、CVAFS 汞偵測器、記錄器及惰性載流氣體(Ar 或 He)所組成，由於分析氣狀及粒狀汞二種介質之標準步驟和分析濃度等級不同，故建議採用不同之 CVAFS 分析系統

1. 冷蒸氣原子螢光光譜儀。
2. 雙汞齊技術使用 2 支串聯之吸附管：樣品吸附管和分析吸附管，其優點有二：(1)降低樣品吸附管中有機物和 Cl_2 所造成之干擾，(2)所有的樣品均使用同一支分析吸附管(將汞導至偵測器)，可提供較高的分析精密度。
3. 熱脫附系統包括 2 個鎳鉻絲線圈(個別與變壓器連接以調節輸出)、2 個小軸扇(快速冷卻線圈及吸附管用)、1 個可程式電路控制器(調整吸附管之加熱及冷卻環環)。
4. 穩壓器：提供 CVAFS 穩定的電源，並穩定 UV 燈。
5. 積分儀。
6. 流量控制器：應使用流量控制器使載流氣體產生穩定的波峰反應，須使用超高純度之氣體，並在樣品及分析吸附管前使用之一吸附管以去除任何可能殘存於氣體中之汞。
7. 氣狀汞分析系統需要一注射口及 100 μL 氣密性注射器以導入汞標準品(可使用商品化之飽和汞蒸汽標準產生器)。

- (1) 將少量(2-3 mL)液態金屬汞置於一密封之 150 mL 燒瓶中，於液體表面所產生之飽和汞蒸汽足可使用於氣狀汞之分析。將此燒瓶浸泡於一恆溫($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)之水浴槽中；使用溫度計監測燒瓶中汞蒸氣之溫度，此溫度須維持在低於室溫的狀態下，否則汞將凝結於注射設備之器壁上。
- (2) 將 100 μL 氣密性注射器靠在燒瓶上方注射針穿過之 Minnert 閥進入燒瓶空氣，從燒瓶中將飽和汞蒸汽抽至注射器中並平衡之。
- (3) 使用一具有 Minnert 閥及塗鐵氟龍隔膜作為注射口，將飽和汞蒸汽注射入分析系統中之吸附管；此注射口於製備檢量線時設置於分析線上，完成後移除。
- (4) 氣狀汞之分析可於無塵室外進行。

8. 粒狀汞分析系統需要一溶液吹提系統，其組成包括：

- (1) 經酸洗且有鐵氟龍瓶塞之 30 mL 玻璃衝擊瓶及起泡系統。
- (2) 蘇打石灰吸附管：捕捉吹提溶液所產生之酸氣。
- (3) 吸附管：收集由萃取液所揮發之汞。
- (4) N_2 (載流氣體)。

(十二) 分析所需材料

1. 載流氣體：Ar 或 He，超高純度(99.999%)。
2. 吹提氣體： N_2 ，預淨化(99.998%)。
3. 氣密式注射器：100 μL 。
4. 注射口。
5. Minnert 閥及隔膜：注射口用。
6. 玻璃衝擊瓶及起泡器：30 mL。
7. 移液管：1000 μL 、500 μL 、250 μL 、100 μL 、50 μL 。
8. 玻璃或鐵氟龍管：外徑 1/2 英吋，長 6 英吋，蘇打石灰吸附管用。
9. 鐵氟龍轉接頭(1/2 英吋至 1/4 英吋)：連接蘇打石灰吸附管至起泡器出口及吸附管用。
10. 溫度計

五、試劑

- (一) 試劑水：18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ 以上(ASTM type I)。

(二) 清洗採樣及分析設備所需試劑

1. 丙酮：試藥級。
2. 鹼性洗劑。
3. 3M 微量金屬級鹽酸：250 mL 微量金屬級濃鹽酸加到含 500 mL 試劑水之 1000 mL 量瓶中，以試劑水定量至刻度。
4. 0.56M 微量金屬級硝酸：35 mL 微量金屬級濃硝酸稀加到含 750 mL 試劑水之 1000 mL 量瓶中，以試劑水定量至刻度。

(三) 分析所需試劑

1. 濃硝酸，高純度。
2. 濃鹽酸：含低濃度汞，用來製備 BrCl 和 SnCl₂ 溶液，建議使用 EM Science SupraPur[®] 或相同等級。
3. Bromine Monochloride (BrCl)：以高純度溴化鉀及溴酸鉀(KBrO₃)製成，用經酸洗之秤舟及藥匙稱取 10.8 g 溴化鉀和 15.2 g 溴酸鉀，在無塵室層流排煙櫃中將經酸洗之磁石置入含 1 L 濃鹽酸之玻璃瓶中，以磁石攪拌板攪拌鹽酸並加入 KBr，持續攪拌至完全溶解(約 1 小時)，接著持續攪拌並緩緩加入溴酸鉀，當所有鹽類都加入後，溶液攪拌混合至所有可見的微粒完全溶解(約 1-2 小時)，溶液呈現深黃色，若溶液為無色或顏色非常淡表示 BrCl 已進行還原反應沒有足夠的能力將所有汞物種氧化為 Hg⁺²，須重新配製；BrCl 於室溫下儲存於無塵室之排煙櫃中(因為會產生毒性氣體氯氣，BrCl 之製備須於排煙櫃中進行)。
4. 鹽酸羥胺 NH₂OH·HCl：在一經酸洗之 250 mL 量瓶中，將 75.0 g NH₂OH·HCl 溶解於試劑水中；此溶液需保存於不透明之鐵氟龍瓶中，並置於保存箱。
5. 氯化亞錫 SnCl₂：在一經酸洗之 1000 mL 量瓶中置入 200.0 g SnCl₂·2H₂O，於無塵室之層流排煙櫃中緩緩加入 100 mL 濃鹽酸，當大部分氯化亞錫溶解後(無法完全溶解)，以試劑水定量至刻度；此溶液需保存於經酸洗不透光之鐵氟龍瓶中，不使用時需冷藏。
6. 汞標準品
 - (1) 1000 µg/mL 汞儲備溶液：市售汞儲備溶液。
 - (2) 1000 ng/mL 汞中間標準溶液：取 1000 µg/mL 汞儲備溶液 100 µL 及 5 mL BrCl 至 100 mL 量瓶中，以試劑水稀釋至刻度，保存期限一年。
 - (3) 2 ng/mL 汞工作標準溶液(1% BrCl)：取 1000 ng/mL 汞標準儲備溶液

200 μL 及 1000 μL BrCl 至 100 mL 量瓶中，以試劑水稀釋至刻度；所有標準溶液需在暗處 4°C 保存，保存期限一個月。

7. 10% 硝酸(1.6 M)萃取液：用來微波消化粒狀汞樣品。於無塵室層流排煙櫃中將 100 mL 濃硝酸(EM Science SupraPur[®] 或相同等級)緩緩加到含有 750 mL 試劑水之 1000 mL 量瓶中，混合及冷卻後，以試劑水定量至刻度。
8. 元素汞：液態，高純度。

六、採樣及保存

(一) 採樣設備、吸附介質及試劑之製備

1. 酸洗程序

所有會與樣品接觸之鐵氟龍和聚乙烯瓶、試劑瓶、分析設備均須進行以下之清洗步驟。所使用的酸可多次重複使用，可大量製備並儲存於聚乙烯桶中，但須確認其無污染、且須定期更換。

- (1) 以丙酮沖洗：採樣與分析設備先以試藥級丙酮沖洗，於排煙櫃中進行。
- (2) 洗潔劑清洗：設備以稀釋之洗潔劑溶液清洗，以冷的自來水沖洗 5 次，再以試劑水沖洗 3 次。
- (3) 熱鹽酸浸泡：以 3 M 微量金屬級鹽酸溶液充滿瓶子，將其浸泡於 80°C 水浴槽中 6 小時（於排煙櫃中進行）；冷卻至室溫，清空並以試劑水沖洗 3 次；小零件（如濾紙匣、石英管、鐵氟龍塞等）以附蓋子之聚乙烯或聚丙烯桶浸泡。
- (4) 硝酸浸泡（短時間）：以 0.56 M 微量金屬級硝酸溶液充滿瓶子和內裝小零件之聚乙烯桶，室溫下浸泡 72 小時，清空並以試劑水沖洗 3 次。
- (5) 硝酸浸泡（長時間）：將瓶子和內裝零件附蓋之聚乙烯桶移至 Class 1000 無塵室，以試劑水沖洗 3 次，充滿 0.56 M 微量金屬級硝酸溶液，室溫下浸泡 7 天，清空並以試劑水沖洗 5 次。
- (6) 乾燥：在無塵室或 Class 1000 壓力櫃中乾燥所有採樣及分析設備，並在儲存前以二或三層袋子加以密封。
- (7) 硝酸浸泡（整體）：針對無法以熱鹽酸溶液浸泡之設備，將其浸泡在另外配製之 0.56 M 硝酸溶液中（以附蓋之容器浸泡），室溫下浸泡 7 天，再依如上述之沖洗與乾燥步驟處理。

2. 塗覆金之吸附管製備(可採用市售之吸附管或製備吸附管之設備)

- (1) 準備塗覆金的小珠和吸附管

- a. 使用塗佈機在真空產生金電漿塗佈於硼矽玻璃珠（直徑 1 mm）塗佈的金厚度約為 300Å，塗佈機的操作需考慮適當的設定獲得這樣的厚度。
- b. 使用噴燈將石英管凹縮，於距離 10 cm 管一端 2.5 cm 處製造 3 個凹縮處。
- c. 在組裝吸附管前將所有組成吸附管之零件以高溫爐處理之方式去除所有的汞；塗覆金的小珠以 500°C 加熱 1 小時，石英棉以 600°C 加熱 1 小時，石英管以 700°C 加熱 1 小時。
- d. 將鐵氟龍熱縮管(熱縮後直徑約 0.25 英吋)切成 1.25 英吋之管段，再依步驟六、(一) 1.(7)浸泡大量硝酸加以清潔。

(2) 組裝吸附管

- a. 以少量石英棉捲成小球並置入石英管中，以至於停留在凹縮處上形成一短的(~0.25cm)堵塞物，加入約 0.7 g 之塗覆金的小珠於石英管的石英棉上，再置入第 2 個小球的石英棉於石英管上停留在小珠上，儘量將吸附管塞緊但不能破壞石英棉纖維，再於石英管 2 個石英棉堵塞物外製造 3 個凹縮處。
- b. 以鐵氟龍熱縮管連接吸附管兩端，並使約一半的管子超出吸附管；以鐵氟龍塞塞住鐵氟龍熱縮管。
- c. 以附有塞子之塑膠管作為個別吸附管之儲存容器。
- d. 將每個吸附管獨立編號，以區別及監控吸附管之性能。

(3) 調理及測試吸附管

- a. 吸附管使用前需進行調理，以 0.3 Lpm 之流率通過惰性氣體(如氮氣)同時於 500°C 加熱吸附管 5 分鐘，測試吸附管前須執行 2 次調理程序。
 - b. 新吸附管使用前須先評估其採集氣狀汞之再現性及空白值。
 - c. 用於氣狀汞樣品採集之吸附管需製備成空白吸附管，以鐵氟龍帶封住吸附管塞，將吸附管置於塑膠儲存管中，將儲存管熱封於聚乙烯袋中，將 2 支吸附管當作一個樣品置於一可密封之聚乙烯袋中。
3. 玻璃纖維濾紙製備(用於採集粒狀汞樣品之玻璃纖維濾紙在使用前須先加熱去除其濾紙介質中的汞)
- (1) 將玻璃纖維濾紙置於一附蓋乾淨的坩堝中，以 500°C 高溫爐加熱 1 小

時。

- (2) 在高溫爐中冷卻 1 小時(仍有熱度)，以酸洗過之鐵氟龍鑷子將濾紙由坩堝移至一酸洗過之鐵氟龍瓶(直徑 50 mm)中，鐵氟龍瓶蓋子以鐵氟龍帶密封，將瓶子裝入三層袋子並存放於無塵室直到需要使用時。
- (3) 用於粒狀汞樣品及空白之玻璃纖維濾紙每批次須保留 20%作為依步驟七、(四) 2.執行 CVAFS 儀器檢量線製備時之標準添加濾紙。

(二) 採樣

採樣過程中最重要的考量為可能的污染，故整個採樣過程須保持乾淨，包括：1.所有連接至樣品收集處之管件及盛裝容器均需酸洗清淨。2.採樣過程接觸到吸附或收集介質或盛裝容器時需使用無粉塵手套。3.採樣前後，所有樣品介質及容器須以可密封聚乙烯袋密封。4.在採樣組裝及取出的過程中，操作者需位於樣品下風處。

所有樣品捕集步驟(例如將濾紙裝入濾紙匣)必須在戶外執行(在此情形下現場不可能有 Class 1000 實驗室)，假如執行空氣中汞採樣是在極端惡劣天氣狀況下，需使用另外的方法提供乾淨的環境執行樣品裝卸，例如使用現場拖車上小的層流排煙櫃作為樣品濾紙設置及取出濾紙匣可得到滿意的結果。

1. 氣狀汞之採樣

空氣中氣狀汞的採集係利用其汞在金表面容易進行汞齊化的性質，其過程需要低流率以利汞吸附於金的表面上，一般使用流率為 0.3 Lpm 將氣狀汞收集在吸附管上。此外，採樣過程中須以流量控制器維持恆定之流量，並須於採樣前後使用浮子流量計檢查流率；採集空氣量則以所量測之平均流率乘以採樣時間計算；流率之檢查亦可測試真空管線是否有洩漏或堵塞之情形發生。

氣狀汞以 2 支串聯之吸附管收集，作為量測之品質控制。第 1 支吸附管(A 或樣品吸附管)之出口以鐵氟龍管連接第 2 支吸附管(B 或後段吸附管)之進口，第 1 支吸附管之破出由第 2 支吸附管收集；2 支吸附管前連接一內裝玻璃纖維濾紙之鐵氟龍濾紙匣，以避免粒狀物進入吸附管中。

(1) 流率校正步驟

- a. 通過吸附管之流率以流量計設定為 0.3 Lpm；為避免浮子流量計對樣品可能造成的污染，檢查流率時應使用另外的濾紙匣及吸附管連接浮子流量計，流率檢查用之玻璃纖維濾紙應定期更換但可多次使用。

- b. 在任何流率量測及調整前，採樣泵應熱機 15 分鐘。
- c. 將流率檢查用之濾紙匣及吸附管置於採樣箱中，並將真空管連接至吸附管，再將浮子流量計連接至濾紙匣之進口；當系統穩定後，將流率調整至 0.3 Lpm，並記錄於現場採樣紀錄表中。校正後由濾紙匣分開浮子流量計並由真空管線分開吸附管，將濾紙匣及吸附管由採樣箱中取出。

(2) 採樣組裝步驟

在採樣組裝及取出的過程中，操作者位於樣品之下風處，以避免由衣物掉落微粒等污染，另外裝卸吸附管及前置濾紙時必須戴無粉手套。

- a. 將一已經加熱處理之玻璃纖維濾紙裝入經酸洗之封閉進氣式濾紙匣，並置入採樣箱中。
- b. 將吸附管由塑膠儲存管中取出，並移除其管塞。
- c. 將 A 吸附管連接濾紙匣出口端之鐵氟龍管，再以一小段鐵氟龍管連接於 A 吸附管出口端，最後連接 B 吸附管。
- d. 放置加熱管裝置覆蓋 A 吸附管。
- e. 將位於真空管線末端之鐵氟龍管連接 B 吸附管之出口端，開始採樣。
- f. 於現場採樣紀錄表記錄以下參數：日期、採樣地點、時間、大氣溫度、大氣壓力、相對溼度、流量控制器讀值、流量計讀值、吸附管編號，圖二為現場採樣紀錄表範例。
- g. 採樣至預定時間。採樣終了時，記錄如六、(二)1.(2)f.所列之參數。若採樣前後之流率差異大於 10%，應於吸附管管匣標示註記有疑問。

(3) 樣品回收步驟(執行此步驟時需戴無粉手套)

- a. 由採樣箱中取出吸附管，放回吸附管塞，以鐵氟龍帶封住管塞，將吸附管放回其塑膠儲存管中並蓋上蓋子。
- b. 樣品標籤標示樣品識別編號貼在每個管子上，將管子以聚乙烯袋密封並送回實驗室進行分析。
- c. 在取出採樣之吸附管及濾紙匣後，須再以六、(二)1.(1)之步驟檢查流率，當取出樣品時流率及任何和標準操作程序之偏差均須記錄於現場採樣紀錄表。

2. 粒狀汞之採樣

由於空氣中之粒狀汞含量屬超微量級，且汞具有高蒸氣壓，故須仔細考量採樣流率及採樣時間；通常需要以 30 Lpm 之流率進行 12 至 24 小時之採樣，才能採得足量之粒狀汞進行分析。總採樣體積以乾式流量計計量；此外，在採樣前後均須以浮子流量計檢查其流率，並檢查真空管線是否有洩漏或堵塞。

(1) 流率校正步驟

- a. 每次採樣前以範圍 30 Lpm 浮子流量計檢查流率，為避免浮子流量計對樣品可能造成的污染，校正流率時應使用另外的濾紙匣連接浮子流量計，流率檢查用之玻璃纖維濾紙應定期更換但可多次使用。
- b. 在任何流率量測及調整前，採樣泵應熱機 15 分鐘。
- c. 將流率檢查用之濾紙匣及吸附管置於採樣箱中，並將真空管連接至吸附管，再將浮子流量計連接至濾紙匣之進口；當系統穩定後，將流率調整至 30 Lpm，並記錄於現場採樣紀錄表中。校正後由濾紙匣分開浮子流量計並由真空管線分開吸附管，將濾紙匣及吸附管由採樣箱中取出。

(2) 採樣組裝步驟

在採樣組裝及取出的過程中，操作者位於樣品之下風處，以避免由衣物掉落微粒等污染，另外裝卸濾紙時必須戴無粉手套。

- a. 使用酸洗過鐵氟龍鑷子並僅接觸濾紙邊緣，將一已烘過之玻璃纖維濾紙裝入經酸洗之開放進氣式濾紙匣，濾紙之纖維面朝上，置入採樣箱中。
- b. 將真空管線連接樣品濾紙匣之出口端，開始採樣。
- c. 於現場採樣紀錄表中記錄以下參數：日期、採樣地點、時間、大氣溫度、大氣壓力、相對溼度、乾式流量計讀值、浮子流量計讀值(若使用)、乾式流量計編號，圖二為現場採樣紀錄表範例。
- d. 採樣至預定時間。採樣終了時，記錄如六、(二)2.(2)c.所列之參數。若採樣前後之流率差異大於 10%，應於裝濾紙之培養皿註記有疑問。

(3) 樣品回收步驟(執行此步驟時需戴無粉手套)

- a. 使用酸洗過鐵氟龍鑷子並僅接觸濾紙邊緣，由濾紙匣中取出樣品濾紙，將其放置於一經酸洗之培養皿。

- b. 以鐵氟龍帶密封培養皿，樣品標籤標示樣品識別編號貼在培養皿蓋子上，將培養皿以雙層袋子密封，送回實驗室進行分析。
- c. 在取出樣品濾紙匣後，須再以六、(二)2.(1)之步驟檢查流率，當取出樣品時流率及任何和標準操作程序之偏差均須記錄於現場採樣紀錄表。

(三) 樣品儲存

1. 氣狀汞樣品須以 4°C 保存，保存期限為 14 天。
2. 粒狀汞分析前樣品濾紙須存放於-40°C 以下之保存箱。

七、步驟

(一) 本章節主要說明氣狀及粒狀汞的分析步驟，使用雙汞齊 CVAFS 檢測氣狀及粒狀樣品中汞總量。

(二) 雙金汞齊 CVAFS 分析程序摘要

以 CVAFS 分析汞包括 3 個主要步驟(1)將樣品吸附管置於分析系統中，加熱釋出所採集的汞，釋出的汞藉由氣流帶至分析吸附管在金的表面汞齊化(2)加熱分析吸附管以釋出其中的汞，汞被帶至 CVAFS 偵測器樣品槽(3)偵測器樣品槽中之汞吸收紫外光並產生螢光，藉由光電倍增管偵測轉換為與汞含量成正比的電壓訊號，再以積分儀將電壓轉換為波峰面積。

(三) 分析氣狀汞樣品

1. 校正注射系統

(1) 每天進行分析前須先調理注射系統，以確保其精密度及再現性。主要步驟包括：

- a. 以飽和汞蒸汽填滿注射器，平衡 15 分鐘，沖洗注射器三次進行調理。
- b. 在注射口放置一新墊片，在製備檢量線前多次注射飽和汞蒸汽進行調理。

(2) 定期(約每月一次)以經預濾之氮氣沖洗燒瓶，以置換可能氧化液態汞表面之任何氧氣及防止揮發。如使用水浴槽，燒瓶上方供注射器用之 Minnert 閥須保持在水浴槽之水面上；若有任何水分進入量瓶，須進行如前述之沖洗步驟。

2. CVAFS 檢量線製備

(1) 每次分析前將不同體積之飽和汞蒸汽注入吸附管以製備檢量線，製備

檢量線所需之注入之汞蒸氣量，依分析樣品的汞預測濃度而定。表一為採樣 24 小時氣狀汞樣品之檢量線範例，包括 5 個不同汞注射量：0、0.2、0.4、0.8、1.6 ng 汞。

- (2) 製備檢量線時，將經過調理之注射口放置於分析系統吸附管前用來製備檢量線用稱為標準吸附管(standard trap)；由燒瓶中以氣密式注射器抽取一定量之飽和汞蒸汽，由注射口閥將其注射至空白標準吸附管；注射後，將注射器放回燒瓶上，並將其填滿，直到下次注射；每次注射時均須記錄燒瓶內氣體溫度，以計算所注射汞的實際量。
- (3) 檢量線由零點(0 μL)開始，再逐漸增加其含量至最高點。檢量線零點的製造方法同上，除了不注射飽和汞蒸汽；由針尖及注射設備釋出而由吸附管吸附的汞蒸氣量稱為零點，其值通常介於 1-5 pg 汞。
- (4) 由雙汞齊 CVAFS(如四、(十一)所述)獲得每個標準品注射的感應值。
- (5) 不同溫度之汞密度可利用理想氣體定律(Ideal Gas Law)和飽和汞蒸汽壓計算，蒸氣密度對溫度表用於決定每個標準注射體積之汞含量。表一所示為燒瓶溫度為 16.6°C 時依一般注射程序用於產生檢量線之汞釋放量。
- (6) 檢量線以線性迴歸的方式計算斜率，每個檢量線點均須扣除 0 μL 的感應值，CVAFS 分析系統為線性，其相關係數 r 應大於 0.995，且每個檢量線點之迴歸值與其配製值之差異需在 5% 以內，假如無法符合這些準則，必須重作偏離的點並重計算線性迴歸。
- (7) 完成檢量線後，由分析系統移除注射口及標準吸附管。

3. 樣品分析

- (1) 建立符合要求之 CVAFS 檢量線後，由四、(十一)所述之雙汞齊 CVAFS 分析樣品吸附管。
- (2) 分析樣品時，須週期性進行檢量線查核樣品，以確認其感應值是否有偏移及 CVAFS 儀器靈敏度是否改變，檢量線查核樣品以和上述檢量線製備相同的方式產生，檢量線查核注射之飽和汞蒸汽體積依所分析之樣品汞濃度而定。
- (3) 在繼續樣品的分析前，檢量線查核樣品配製值和檢量線迴歸值的差異需在 5% 之內；若之後的檢量線查核樣品和檢量線迴歸值的差異大於 5%，分析儀器之靈敏度有可能已改變，須重新製備檢量線，樣品之分析須在重新製備檢量線並符合七、(三) 2.(6)之規定後進行。

(四) 粒狀汞樣品分析

1. 微波消化系統

- (1) 使用微波消化在快速加熱及高壓下萃取分析之樣品，與傳統的程序相比，可在安全及條件較一致的狀況下，達到較短的製備時間。
- (2) 微波消化系統須使用鐵氟龍消化瓶，並須監控消化瓶內之溫度與壓力。
- (3) 微波消化系統須可程式控制溫度及壓力，並能在該條件下維持特定的時間。

2. 製備萃取用之標準添加及樣品濾紙

所有粒狀汞分析之濾紙製備均須在 Class 1000 無塵室內進行；濾紙由-40°C 保存箱中取出，須在無塵室中靜置平衡至室溫；濾紙製備之鐵氟龍微波消化瓶及鐵氟龍鑷子需要經酸洗，檢量線使用之濾紙和分析樣品之濾紙同時準備；每個消化瓶均須適當標示，以清楚區別每個消化瓶內容物。

- (1) 玻璃纖維濾紙依六、(一)3.所述樣品濾紙加熱及儲存作為 CVAFS 儀器檢量線標準添加濾紙，在無塵室以經酸洗之鐵氟龍鑷子將標準濾紙置入經酸洗之消化瓶中，再在每張濾紙上添加適當體積之 2 ng/mL 汞工作標準液以製備檢量線。表二所示為採樣 24 小時粒狀汞樣品添加到消化瓶內濾紙上產生代表性檢量線之汞標準品體積，汞工作標準液直接添加到濾紙上並吸附在濾紙。
- (2) 所有將進行分析之樣品濾紙均須同時製備，並依下列程序進行相同的處理，將含有一樣品濾紙之培養皿由密封的聚乙烯袋中取出，拆掉並丟棄環繞培養皿之鐵氟龍帶；以經酸洗之鐵氟龍鑷子在僅接觸邊緣，避免接觸中間區域採集之粒狀物下將濾紙取出，以兩支鑷子將濾紙摺疊至四分之一大小、置入已適當標示之消化瓶中，在接觸每個樣品濾紙後以經酸洗玻璃燒杯內之 10% 硝酸萃取液及試劑水淋洗鑷子尖端以清潔鑷子。

3. 用微波消化萃取濾紙(標準添加及樣品濾紙同樣使用下列微波消化萃取程序處理)

- (1) 在無塵室排煙櫃，以移液管將 20 mL 萃取液(10%硝酸，1.6M)加至每個消化瓶中。
- (2) 消化瓶在微波消化前後均須稱重，消化前後稱重差值應在 0.1 g 以內，以確認過程中樣品萃取液並無漏失。
- (3) 已製備之消化瓶可離開無塵室並置入微波消化爐消化，接上適當的壓力及溫度監控感應器並開始控制程式，分析汞時玻璃纖維濾紙可在加

熱至 160°C、70 psi、20 分鐘之條件下得到最佳的消化結果。

- (4) 消化程序結束後，須待消化瓶冷卻至控制瓶壓力為約 1 至 2 psi；由微波消化爐取出消化瓶並返回無塵室。

4. 消化濾紙之氧化

- (1) 在無塵室排煙櫃中小心打開消化瓶，在每個消化瓶萃取液中加入 0.5 mL BrCl，將溶液中所有的汞氧化為 Hg^{+2} 。
- (2) 將覆蓋之消化瓶輕輕搖晃混合消化瓶內容物，靜置使其反應至少 1 小時。

5. 溶液吹提(purging)系統

在無塵室排煙櫃的溶液吹提系統係用於將濾紙萃取液中之 Hg^0 揮發至吸附管再以 CVAFS 定量；通過吹提系統之載流氣體流率須維持在 0.5 Lpm。

- (1) 利用經酸洗之硼矽玻璃管(長 15 cm，外徑 15 mm)或相似尺寸之鐵氟龍管製造蘇打石灰吸附管，酸洗過的鐵氟龍管及配件用於將吸附管連接至衝擊瓶出口。
- (2) 開始分析前，以高純度級蘇打石灰充填吸附管，並以少量玻璃棉(1/2 英寸)作為封塞；蘇打石灰吸附管接著以 20 mL 5% 鹽酸溶液(0.3 M)吹提 30 分鐘進行調理。
- (3) 起泡器內加入 1 mL 氯化亞錫至 20 mL 試劑水中製備吹提液，吹提 15 分鐘以去除吹提溶液或吹提系統中可能存在的汞。

6. 揮發及再捕捉程序

揮發及再捕捉程序係將經氧化濾紙萃取液中之 Hg^0 釋出，並以吸附管捕集再以 CVAFS 定量。

- (1) 由鐵氟龍消化瓶中取出 5 mL 經氧化濾紙萃取液至上述 20 mL 吹提溶液中。
- (2) 加入 0.1 mL $NH_2OH \cdot HCl$ 至起泡器以減少萃取液中的鹵素；輕輕搖晃起泡器使溶液混合，反應 5 分鐘。
- (3) 將一空白吸附管裝至蘇打石灰吸附管末端連接衝擊瓶，以捕集由吹提溶液吹提出之汞。
- (4) 為還原溶液中之氧化態汞為揮發的 Hg^0 ，加入 0.5 mL 氯化亞錫至起泡器中，立刻連至衝擊瓶吹提 7 分鐘至吸附管。

7. 以標準品添加至濾紙製備 CVAFS 檢量線

- (1) 在樣品分析前，須以標準添加濾紙萃取液製備檢量線，檢量線由試劑空白(未添加任何汞標準品至濾紙)開始，再逐漸增加其含量至最高點。
- (2) 依七、(四)6.揮發及再捕捉程序收集每個標準添加濾紙溶液的汞到吸附管上，再以步驟七、(二)雙汞齊 CVAFS 分析吸附管測定由萃取液揮發汞含量。
- (3) 每個標準添加濾紙之萃取液中之汞濃度由添加到濾紙之 2 ng/mL 汞標準液的量、加入試劑的總體積、分析的溶液體積而定，表二列出 5 mL 標準濾紙萃取液的汞實際含量。
- (4) 檢量線以線性迴歸的方式計算斜率，每個檢量線點均須扣除試劑空白的感應值。CVAFS 的分析結果可呈線性，其相關係數 r 應大於 0.995，且每個檢量線點之迴歸值與其配製值之差異應在 10% 以內，假如無法符合這些準則，必須重作偏離的點並重計算線性迴歸。

8. 樣品分析

- (1) 以標準添加濾紙萃取液建立符合要求之 CVAFS 檢量線後，依步驟七、(四)2.將每個樣品濾紙萃取的汞進行揮發及再捕捉程序。
- (2) 依步驟七、(二)以雙汞齊 CVAFS 分析吸附管定量樣品濾紙萃取液汞含量。
- (3) 分析樣品時，須週期性進行檢量線查核樣品，以確認其感應值是否有偏移及 CVAFS 儀器靈敏度是否改變，檢量線查核樣品以和上述檢量線製備相同的方式產生，檢量線查核樣品使用標準添加濾紙依所分析之樣品汞濃度而定應具代表性。
- (4) 在繼續樣品的分析前，檢量線查核樣品預估值和檢量線迴歸值的差異在 10% 之內；若之後的檢量線查核樣品和檢量線迴歸值的差異大於 10%，分析儀器之靈敏度有可能已改變，須重新製備檢量線，樣品之分析須在重新製備檢量線後進行。

八、結果處理

(一) 氣狀汞採氣量

氣狀汞平均流率

$$Q_a = \frac{Q_1 + Q_2}{N}$$

Q_a = 平均氣流率，L/min

Q_1, Q_2 = 採樣前後測定之流率

N = 計算平均之數據數

流經吸附管之總採氣量

$$V_m = \frac{(T)(Q_a)}{1000}$$

V_m = 總採氣量， m^3

T = 採樣時間 = $T_2 - T_1$ ，min

T_2 = 採樣終了時間

T_1 = 採樣開始時間

標準狀態(25°C, 760 mmHg)之總採氣量(採氣量換算之標準狀態需依法令規定辦理)

$$V_s = V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{298}{273 + t_A}$$

V_s = 標準狀態(25°C 和 760mmHg)下之總採氣量， m^3

P_A = 平均大氣壓力，mmHg

t_A = 平均大氣溫度，°C

(二) 粒狀汞採氣量

流經濾紙匣之總採氣量：經過樣品濾紙之採氣量(m^3)由用於量測樣品體積之乾式流量計(DTM)在開始和停止時的讀值差並經乾式氣體流量計校正因子計算得出

採氣量 = (停止－開始之乾式流量計讀值) × 乾式氣體流量計校正因子

標準狀態(25°C, 760 mmHg)之總採氣量(採氣量換算之標準狀態需依法令規定辦理)

$$V_s = V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{298}{273 + t_A}$$

V_s = 標準狀態(25°C, 760 mmHg)下之總採氣量， m^3

P_A = 平均大氣壓力，mmHg

t_A = 平均大氣溫度，°C

(三) 氣狀汞濃度計算

1. 將氣狀汞分析結果轉換為空氣中濃度需要分析結果(樣品、空白樣品和

檢量線)、由現場記錄之流率及採樣時間,計算範例參照八、(三)2。

- (1) 空氣中氣狀汞濃度表示單位: ng/m^3 。
- (2) 捕集在塗覆金之玻璃珠採樣吸附管上汞含量(ng)由樣品之感應值[波峰面積單位 (Peak Area Units, PAU)]乘以檢量線斜率(單位: ng 汞/PAU)。
- (3) 捕集在塗覆金之玻璃珠採樣吸附管上汞含量(ng)需扣除現場空白吸附管之汞平均含量,作為空白校正。現場空白樣品說明如九、(二)2。
- (4) 氣狀汞樣品通常係使用 2 支吸附管串聯(第一吸附管出口連接第二吸附管入口,樣品捕集之總汞含量之計算僅需將 2 支吸附管經空白校正之汞含量相加即可。
- (5) 採氣量(m^3)為流經樣品吸附管之流率(cm^3/min)乘以採樣時間(min)並乘以 cm^3 至 m^3 之轉換係數。
- (6) 空氣中氣狀汞濃度(ng 汞/ m^3)由樣品吸附管經空白校正之總汞除以採氣量(m^3)。

2. 空氣中氣狀汞濃度計算範例

- (1) 表三所示為氣狀汞檢量線範例並詳述於七、(三)2。
- (2) 計算由 2 支串聯之樣品吸附管獲得之汞含量:

獲得之汞含量 = 感應值 \times 檢量線斜率

$$7,135,900 \text{ PAU} \times 1.0585\text{E-}7 \text{ ng 汞/PAU} = 0.755 \text{ ng 汞}$$

$$236,183 \text{ PAU} \times 1.0585\text{E-}7 \text{ ng 汞/PAU} = 0.025 \text{ ng 汞}$$

- (3) 計算樣品中汞總含量(ng):

樣品中汞總含量 = Σ (樣品, ng 汞 - 現場空白平均值, ng 汞)

$$(0.755 \text{ ng 汞} - 0.015 \text{ ng 汞}) + (0.025 \text{ ng 汞} - 0.015 \text{ ng 汞}) = 0.750 \text{ ng 汞}$$

- (4) 計算流率 0.3 Lpm、採樣 24 小時、平均大氣溫度 28°C 、平均大氣壓力 750 mmHg 之採氣量:

採氣量 = 流率 \times 採樣時間

$$(0.3 \text{ Lpm}) (24\text{hr.}) (1,440 \text{ min./}24 \text{ hr.}) (10^{-3} \text{ m}^3/\text{L}) = 0.432 \text{ m}^3$$

- (5) 將總採氣量修正為 25°C 、760 mmHg 之標準狀態:

$$\begin{aligned}
 V_s &= V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{298}{273 + t_A} \\
 &= (0.432 \text{ m}^3) \left(\frac{750}{760} \right) \left(\frac{298}{301} \right) \\
 &= (0.432) (0.9868) (0.9900) \\
 &= 0.422 \text{ m}^3 \text{ (在標準溫度及壓力)}
 \end{aligned}$$

(6) 計算空氣樣品在標準溫度及壓力之氣狀汞濃度($\text{ng 汞}/\text{m}^3$):

濃度 = 樣品中汞總含量 / 空氣樣品標準狀態下採氣量

$$0.750 \text{ ng 汞} / 0.422 \text{ m}^3 = 1.77 \text{ ng 汞}/\text{m}^3 \text{ (在標準溫度及壓力)}$$

(四) 粒狀汞濃度計算

1. 將粒狀汞分析結果轉換為空氣中濃度需要分析結果(樣品、空白樣品和檢量線)、由現場記錄之流率及採樣時間。

(1) 空氣中粒狀汞濃度表示單位為 pg/m^3 。

(2) 樣品分析之汞含量由樣品及試劑空白積分器感應值(PAU)計算，以樣品及試劑空白感應值之差乘以檢量線斜率($\text{pg 汞}/\text{PAU}$)。

(3) 捕集在整張樣品濾紙上汞含量由分取汞含量乘以總萃取體積 20.5 mL (20 mL 萃取液及 0.5 mL BrCl)對分取體積之比(5 mL)計算得出。

(4) 經過樣品濾紙之採氣量(m^3)由用於量測樣品體積之乾式流量計(DTM)在開始和停止時的讀值差並經 DTM 計校正因子計算得出。

(5) 空氣中粒狀汞濃度(pg/m^3)之計算由樣品濾紙捕集汞含量除以採氣量(m^3)得出。

2. 空氣中粒狀汞濃度計算範例

(1) 表四所示為粒狀汞檢量線範例並詳述於七、(四)7。

(2) 計算分取測得汞含量(pg):

分取測得汞含量 = (樣品 - 試劑空白感應值) × 檢量線斜率

$$(7,135,900 \text{ PAU} - 168,320 \text{ PAU}) (9.1091\text{E-}5 \text{ pg 汞}/\text{PAU}) = 635 \text{ pg 汞}$$

(3) 整張樣品濾紙上汞含量計算:

樣品濾紙汞含量 = (分取汞含量) (萃取液體積 / 分取體積)

$$(635 \text{ pg 汞}) (20.5 \text{ mL}) / (5 \text{ mL}) = 2604 \text{ pg 汞}$$

(4) 採樣時平均大氣溫度 28°C、平均大氣壓力 750 mmHg 由乾式流量計讀值計算採氣量：

$$\text{採氣量} = (\text{停止} - \text{開始之乾式流量計讀值}) \times \text{乾式氣體流量計校正因子}$$
$$(1075.6 \text{ m}^3 - 1031.3 \text{ m}^3) \times 0.975 = 43.2 \text{ m}^3$$

(5) 將總採氣量修正為 25°C、760 mmHg 之標準狀態：

$$V_s = V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{298}{273 + t_A}$$
$$= (43.2 \text{ m}^3) \left(\frac{750}{760} \right) \left(\frac{298}{301} \right)$$
$$= (43.2) (0.9868) (0.9900)$$
$$= 42.2 \text{ m}^3 \text{ (在標準溫度及壓力)}$$

(6) 計算空氣樣品在標準溫度及壓力之粒狀汞濃度(pg 汞/m³)：

濃度 = (樣品濾紙汞含量 - 現場空白平均值) / 空氣樣品標準狀態下採氣量

$$2604 \text{ pg 汞} / 42.2 \text{ m}^3 = 61.70 \text{ pg 汞/m}^3$$

九、品質管制

(一) 人員資格

1. 現場人員須經如步驟六、所述之空氣採樣訓練。
2. 現場人員須定期進行現場空白及運送空白樣品之採樣，以確認其操作程序不受污染。
3. 實驗室分析人員須經如如步驟七、所述之空氣樣品分析訓練。

(二) 品保品管樣品

1. 試劑空白樣品用來監測在實驗室分析程序中可能帶來的背景污染的程度。以氣狀和粒狀汞分析而言，此空白樣品即檢量線之零點，且須在開始分析樣品前先進行。
2. 現場空白樣品
 - (1) 現場空白樣品用來確認在樣品處理的過程中可能污染的程度，包括：
 - a. 現場樣品收集及處理
 - b. 運送

c. 儲存

d. 實驗室樣品處理及分析

- (2) 每種採樣介質通常至少每 10 個樣品應執行 1 個現場空白樣品的採樣與分析，使用本方法所描述之步驟，現場空白樣品之標準應可低於 2% 所採集樣品平均汞捕集量。
- (3) 氣狀汞現場空白樣品係將濾紙匣及連接之塗覆金吸附管樣如同樣品一樣放置於採樣箱中，在不連接真空管線的狀況下，置於箱中 2 分鐘；將空白樣品如同樣品一樣由採樣箱中取出並貼上適當標籤。
- (4) 粒狀汞現場空白樣品係將玻璃纖維濾紙如同樣品一樣置入開放式濾紙匣中，在不連接真空管線的狀況下，置於採樣箱中 2 分鐘；將粒狀汞現場空白樣品如同樣品一樣由採樣匣中取出並貼上適當標籤。

3. 運送空白樣品

- (1) 運送空白樣品用來確認運送與樣品儲存過程中可能污染的程度，因此只需要將設備及樣品從實驗室運送到現場。
 - (2) 每種採樣介質當樣品運送到現場時，通常至少每 10 個樣品應執行 1 個運送空白樣品。
 - (3) 使用本方法所描述之步驟，運送空白樣品之標準應可低於 1% 所採集樣品平均汞捕集量。
 - (4) 氣狀汞運送空白樣品係將吸附管運送至現場然後送回實驗室進行分析，在現場不須打開。
 - (5) 粒狀汞運送空白樣品係將玻璃纖維濾紙由鐵氟龍儲存容器中取出直接放至塑膠培養皿中，已包裝的濾紙運送至現場然後送回實驗室進行分析，在現場不須打開。
4. 粒狀汞樣品重複分析：粒狀汞每 10 個樣品或每一批次（當每批次樣品少於 10 個時）至少執行一個樣品重複分析，並求其相對差異百分比。差異百分比應在 10% 以內。
5. 以氣狀汞而言，由於樣品無法進行重複分析，可利用重複注射汞標準品的方式來評估分析程序，每 10 個樣品或每一批次（當每批次樣品少於 10 個時）至少執行一個重複注射汞標準品分析，並求其相對差異百分比。差異百分比應在 5% 以內。

(三) 校正

1. 溫度計：每 6 個月使用參考溫度計校正 0°C（冰點）、室溫。

2. 浮子流量計：每次使用前校正。
3. 乾式氣體流量計：每 6 個月以一級標準流量計校正乾式氣體流量計，求出乾式氣體流量計校正因子。

十、精密度及準確度

(一) 精密度

重複採樣樣品可用來評估本方法的整體精密度(採樣及分析)，空氣中氣狀汞和粒狀汞的使用本方法所描述之步驟檢測，精密度應可低於 15%。

(二) 準確度

1. 可利用標準參考物質(SRM)來評估準確度，其處理及分析程序與現場樣品完全相同；惟目前並無針對空氣中氣狀及粒狀汞之 SRM 可應用。
2. 樣品分析之準確度可利用與其他分析方法之比較或實驗室間之比對來評估準確度。

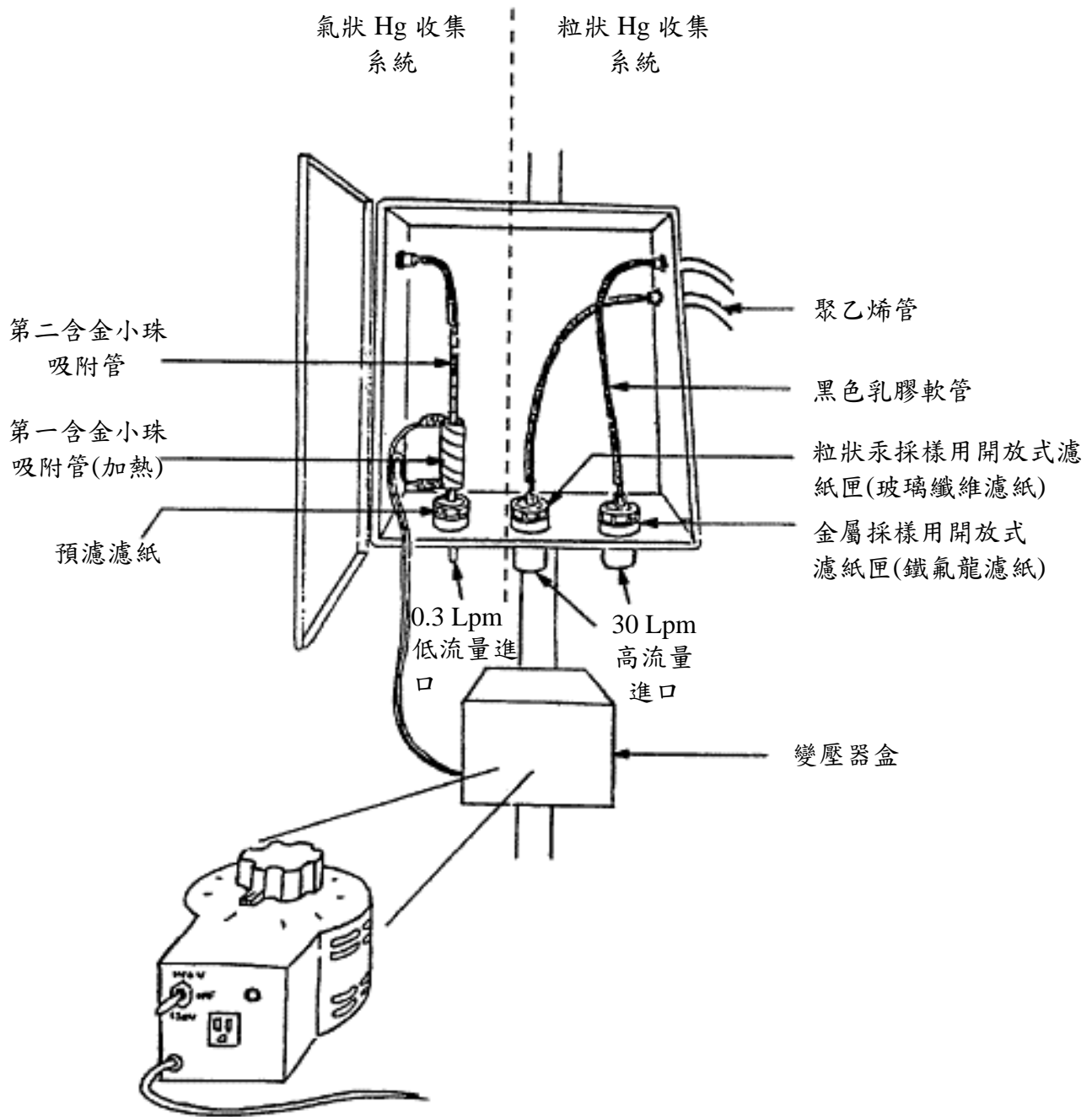
十一、參考資料

U.S. EPA, Sampling and Analysis for Vapor and Particle Phase Mercury in Ambient Air Utilizing Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (CVAFS), Compendium Method IO-5, 1999.

註 1：本方法中所使用之試劑並未完全建立其毒性或致癌性資料，故每一種化合物均應被視為可能之健康危害物，並儘量降低其曝露量。每個實驗室有責任去規定實驗室應遵守之規則，且這些規定須放置於實驗室中明顯且容易引人注目的地方。

註 2：汞及其化合物具有高度的毒性，會經由吸入、吞食、及皮膚接觸吸收進入體內，故實驗室人員在取用含有汞之標準品時，須小心並配戴手套。

註 3：藥品配製及吸附介質樣品回收須於排煙櫃中進行。



圖一 空氣中捕集氣狀及粒狀汞採樣系統範例

空氣中氣狀及粒狀汞採樣

計畫	<hr/>				
位址	<hr/>		採樣前	採樣後	
位置	<hr/>	大氣壓力(mmHg)			
日期	<hr/>	大氣溫度(°C)			
離地高度	<hr/>	下雨(Y/N)			
採樣人員	<hr/>	相對溼度(%)			

採樣介質資料

氣狀汞系統

第 1 支吸附管 (A) 編號

第 2 支吸附管 (B) 編號

第 1 支吸附管加熱溫度(°C)

粒狀汞系統

濾紙匣編號

現場數據資料

時間 (24 hr)	流率確認(√)		氣狀系統					粒狀系統				
			流量控 制器設 定	流率(Q) (Lpm)		總樣品 採樣時 間 (min)	總採氣 量(L)	流率(Q) (Lpm)		乾式流量計 讀值		
	前	後		前	後			前	後	前	後	

備註

圖二 空氣中氣狀及粒狀汞採樣現場採樣紀錄表範例

表一 氣狀汞檢量線之汞注射量範例

飽和汞蒸汽注射體積 (μL)	所注射之汞含量 (ng)
0	0
20	0.198
40	0.396
80	0.793
160	1.586

註：燒瓶溫度 = 16.6°C

蒸氣密度 = $9.912 \text{ ng}/\text{cm}^3$

$1 \text{ cm}^3 = 1000 \mu\text{L}$

表二 粒狀汞檢量線之汞含量範例

2 ng/mL 汞標準溶液添加量 (μL)	5 mL 分析樣品消化液中汞 含量(pg)
0	0
200	97
400	191
1000	465
2000	889

表三 氣狀汞檢量線範例

汞標準品 配製濃度 (pg 汞)	感應值, 波 峰面積 (PAU)	感應值—零 點(PAU)	迴歸值 (pg 汞)	與配製值相 對差異百分 比(%)
0	41,193	0	0	
198	1,866,300	1,825,107	193	-3
396	3,729,482	3,688,289	390	-2
793	7,451,226	7,410,033	784	-1
1,586	15,083,592	15,042,399	1,592	0

斜率 = $1.0585\text{E}-7 \text{ ng 汞}/\text{PAU}$

$r = 0.99998$

表四 粒狀汞檢量線範例

汞標準品 配製濃度 (pg 汞)	感應值, 波 峰面積 (PAU)	感應值-零 點(PAU)	迴歸值 (pg 汞)	與配製值相 對差異百分 比(%)
0	168,320	0	0	0
97	1,144,900	976,580	89	-8
191	2,158,900	1,990,580	181	-5
465	5,204,200	5,035,880	459	-1
889	9,993,400	9,825,080	895	1

斜率 = $9.1091E-5$ pg 汞/PAU

$r=0.9997$