

水中汞檢測方法——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0940097080號公告

自中華民國95年2月15日起實施

NIEA W330.52A

一、方法概要

水中的汞經硝酸、硫酸及高錳酸鉀及過硫酸鉀溶液氧化成為兩價汞離子後，以還原劑氯化亞錫或硫酸亞錫或氫硼化鈉還原成汞原子，經由氣體載送至吸收管，以原子吸收光譜儀在波長 253.7nm（或其他汞之特定波長）處之最大吸光度定量之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體、海域水質、放流水、地下水及廢（污）水中汞之分析，本方法以連續式汞冷蒸氣系統之偵測極限為 0.0005 mg/L。

三、干擾

- （一）分析海水、含鹽類水及高氯鹽放流水時，在氧化過程須加入較多量之高錳酸鉀溶液，因而可能導致水樣中氯離子氧化成自由氯，其在波長 253 nm 附近有吸收值，因此，會造成干擾。對於此類水樣，可使用過量的氯化鈉—硫酸羥胺溶液，並以空氣或其他氣體（使用之氣體種類可能因原子吸收光譜儀廠牌及機型而異，應依操作手冊之規定為之。）緩緩通入反應溶液中，以除去可能生成的自由氯；或改用其他汞之特定波長，以避免干擾。
- （二）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。
- （三）在連續式汞冷蒸氣系統中，當使用較強之還原劑(如氫硼化鈉)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

儘可能使用專屬水中汞檢驗之玻璃器皿。使用含汞試劑檢驗化學需氧量（COD）、總凱氏氮（TKN）及氯離子等項目時，所使用之玻璃器皿可能受高濃度汞污染，這些玻璃器皿應避免使用於水中汞之檢驗。

- (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(註 3)，或無電極放電式燈管及其電源供應器。
- (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) 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）。
- (五) 吸收管：為一直徑約 2.5 cm 的玻璃或塑膠管，其長度 11.4 cm 即可符合要求，但仍以長 15 cm 者較佳。兩端接有石英玻璃窗，垂直於軸心方向，距兩端各 1.3 cm 處各接有一直徑 0.64 cm 之玻璃支管，以做為氣體進出口。
- (六) 吸收管的固定：將吸收管架在燃燒頭或其他支撐工具上，再校正光徑以得到最大的穿透率。

- (七) 空氣幫浦：蠕動式幫浦，能以電子控制流速在 2 L/min 者。亦可使用一般空氣壓縮機或空氣鋼瓶，只要可控制速度在 2 L/min 者均適用。使用之載送氣體種類可能因原子吸收光譜儀之廠牌及機型而異，應依操作手冊之規定為之。
- (八) 流量計：能測量流量在 2 L/min 者。
- (九) 氣體產生管：長、直且中空之玻璃管，其前端接有一段曝氣玻璃管，可用於反應瓶。
- (十) 反應瓶：容積至少為 250 mL 之三角瓶或 BOD 瓶，可接上氣體產生管。
- (十一) 乾燥管：長約 150 cm，直徑約為 1.8 cm 之玻璃管，內裝 20 g 之過氯酸鎂 $Mg(ClO_4)_2$ ，或在吸收管上置一高瓦數（至少 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。
- (十二) 連接管：為一玻璃管，用以從反應瓶傳送汞蒸氣至吸收管，且用以連接其他部位；另外亦可以透明的聚乙烯塑膠管取代玻璃管。
- (十三) 水浴裝置：溫度能設定 95°C 者。
- (十四) 量瓶：200 mL。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含汞之去離子水。
- (二) 汞儲備溶液：溶解 0.1354 g 氯化汞 ($HgCl_2$) 於約 70 mL 試劑水，加入 1 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 100 mL (1.0 mL = 1.0 mg Hg)。使用市售經確認之標準溶液亦可。
- (三) 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，酸應於未加入任何溶液之前加入量瓶中。
- (四) 低汞含量濃硝酸或超純濃硝酸，1/100 (V/V) 硝酸溶液。
- (五) 低汞含量濃硫酸或超純濃硫酸。

- (六) 高錳酸鉀溶液，5%(w/v)：溶解 50 g 高錳酸鉀 (KMnO_4) 於試劑水中，並稀釋至 1L。
- (七) 重鉻酸鉀之硝酸溶液(1:1)，20%：溶解 20 g 重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 於硝酸溶液(1:1)中，並以該溶液稀釋至 100 mL。
- (八) 過硫酸鉀溶液，5%(w/v)：溶解 50 g 過硫酸鉀 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 於試劑水中，並稀釋至 1L。
- (九) 氯化鈉—硫酸羥胺溶液：溶解 120g 氯化鈉(NaCl)與 120g 硫酸羥胺 ($(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 於試劑水中，並稀釋至 1 L。亦可以 10%的氯化氫羥胺 ($(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{HCl}$) 代替。
- (十) 氫氧化鈉溶液，0.1 M：溶解 4 g 氫氧化鈉於試劑水中，並定至 1L。
- (十一) 還原劑(註 4)
1. 氫硼化鈉溶液 0.5%(w/v)：溶解 5 g 氫硼化鈉於 1 L 0.1 M 氫氧化鈉溶液，使用前配製。
 2. 氯化亞錫溶液：溶解 10 g 氯化亞錫於含 20mL 濃鹽酸之試劑水中，稀釋至 100 mL。
 3. 硫酸亞錫溶液：溶解 11 g 硫酸亞錫於含 7mL 濃硫酸之試劑水中，稀釋至 100 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、採樣與保存

- (一) 採樣容器之材質以石英或鐵氟龍(TFE)最佳，但因其昂貴，故亦可以下列材質之容器代替：1. 聚丙烯或聚乙烯材質且具聚乙烯蓋之容器。2. 硼矽玻璃材質之容器。採樣容器於使用前應預先以 硝酸(1+1)溶液洗淨。

- (二) 水樣於採集後應添加濃硝酸使水樣之 pH 值小於 2。一般而言，每 1L 水樣中添加 1.5 mL 濃硝酸或 3mL 硝酸溶液(1:1)已足夠水樣短期貯藏之所需。但若水樣具高緩衝容量時，應適當增加硝酸之體積（某些鹼性或緩衝容量高之水樣可能須使用 5 mL 或更多之濃硝酸）。應使用市售之超純濃硝酸或自行以次沸騰 (Subboiling) 蒸餾方式取得高純度之濃硝酸。加酸後之水樣宜貯藏於約 4 °C，以避免因水份蒸發而改變水樣體積。此外，水樣之保存方式亦可於每 1L 水樣中添加 2 mL 含 20% (W/V) 重鉻酸鉀之硝酸溶液(1:1)，並置於無汙染之冷藏庫 (4 °C) 中保存(註 3)。若水樣中含數 mg/L 濃度之汞時，其保持穩定之期限為五個星期，但當水樣中汞濃度僅為 0.001mg/L 範圍時，應於採樣後儘速分析，以避免被管壁或懸浮顆粒吸收造成誤差。

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 50.0 mL 或適量 水樣置於容積至少為 250 mL 之反應瓶中。
- (2) 加入 2.5 mL 濃硫酸與 1.3 mL 濃硝酸於每個反應瓶並混合均勻。
- (3) 添加 7.5 mL 或適量 高錳酸鉀溶液於每個反應瓶，靜置至少 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) 添加 4 mL 過硫酸鉀溶液於每個反應瓶，置於 95°C 之水中加熱 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。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 100.0 mL 或適量 水樣置於容積至少為 250 mL 之反應瓶中。
- (2) 加入 5 mL 濃硫酸與 2.5 mL 濃硝酸於每個反應瓶並混合均勻。
- (3) 添加 14 mL 或適量 高錳酸鉀溶液於每個反應瓶，靜置至少 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) 添加 8 mL 過硫酸鉀溶液於每個反應瓶，置於 95°C 之水中加熱 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。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（註 4）並迅速連接樣品瓶至通氣裝置。

注意事項：

1. 分析海水、含鹽類水及高氯鹽放流水時，在氧化過程須使用 12.5 mL 高錳酸鉀溶液，此類水樣並應使用 12.5 mL 的氯化鈉—硫酸羥胺溶液，以克服自由氯之干擾。
2. 冷蒸氣原子吸收光譜儀分析樣品時，樣品序列間殘餘的氯化亞錫會導致次一樣品中汞的還原及流失，所以應更換導管及玻璃濾板。
3. 每一水樣測定完成後，應以盛裝 1/100 (V/V) 硝酸溶液之反應瓶更替，清洗系統數秒鐘，再繼續測定其他水樣（註 5）。
4. 分析水樣時，應同時以試劑水作空白分析。

（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），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。依下式計算水樣中汞濃度：

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

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 6)

- (一) 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 ±20 % 以內。
- (二) 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。
- (三) 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。空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- (四) 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。
- (五) 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 ~ 120 % 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應在 75 ~ 125 % 範圍內。

十、精密度與準確度

表一：實驗室間比測之精密度與準確度

汞型式	測得之濃度 (μg/L)	標準偏差 (μg/L)	相對標準偏差 (%)	相對誤差 (%)	實驗室數目
無機汞	0.34	0.077	22.6	21.0	23
無機汞	4.2	0.56	13.3	14.4	21

有機汞	4.2	0.36	8.6	8.4	21
-----	-----	------	-----	-----	----

*資料來源：同本文之參考資料

*使用氯化亞錫當還原劑

表二：國內某單一實驗室對查核樣品之品管分析結果

查核樣品濃度 ($\mu\text{g/L}$)	測得之濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相對標準偏差 (%)	回收率±標準偏差 (%)	分析次數	還原劑
2.00	2.16	0.18	8.4	107.9±9.1	7	氯化亞錫
4.00	3.89	0.33	8.4	97.3±8.2	7	
6.00	6.09	0.21	3.5	101.4±3.5	7	
1.00	0.98	0.04	4.1	97.9±4.0	7	氫硼化鈉
3.00	2.88	0.10	3.4	96.1±3.3	6	
4.00	3.97	0.30	7.4	99.3±7.4	4	

*資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所

十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination water and wastewater, 20th ed., Method 3112 Metals By Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry, pp. 3-22 ~3-24. APHA, Washington, DC., USA, 1998.

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。

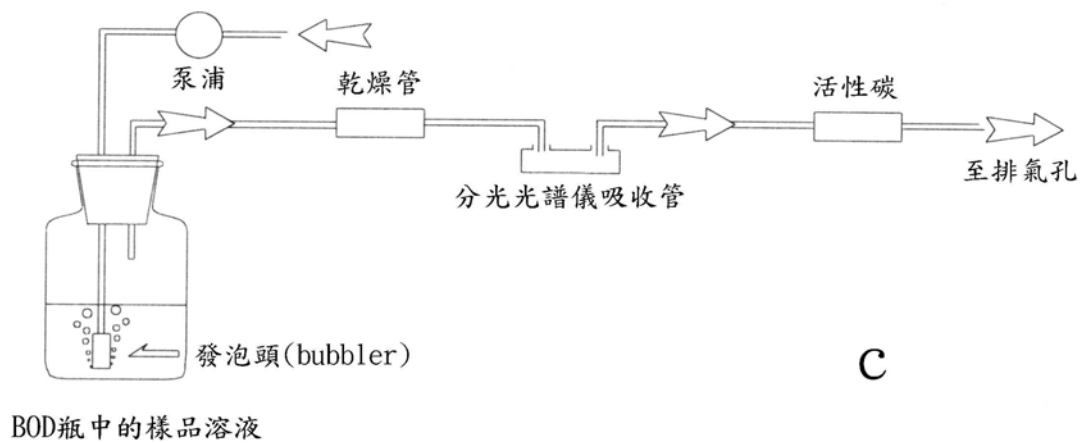
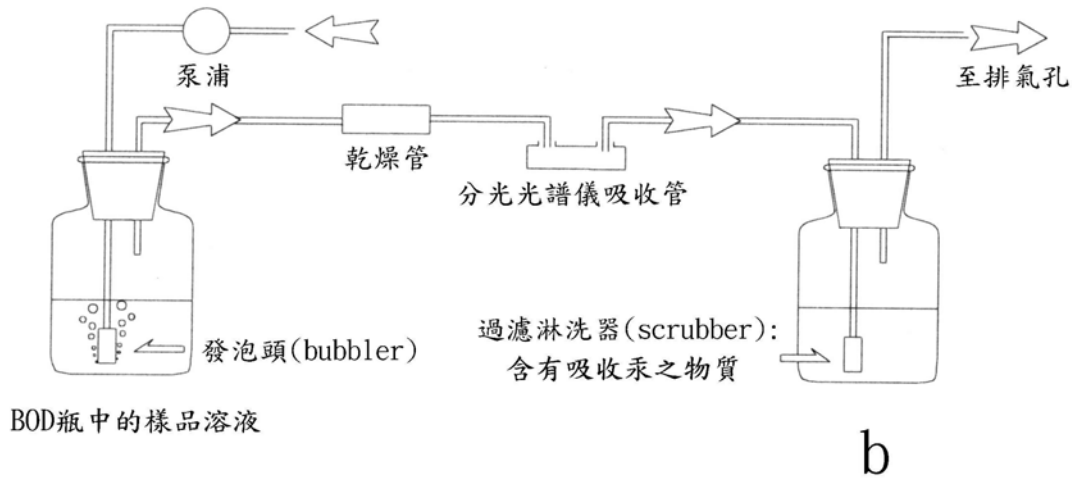
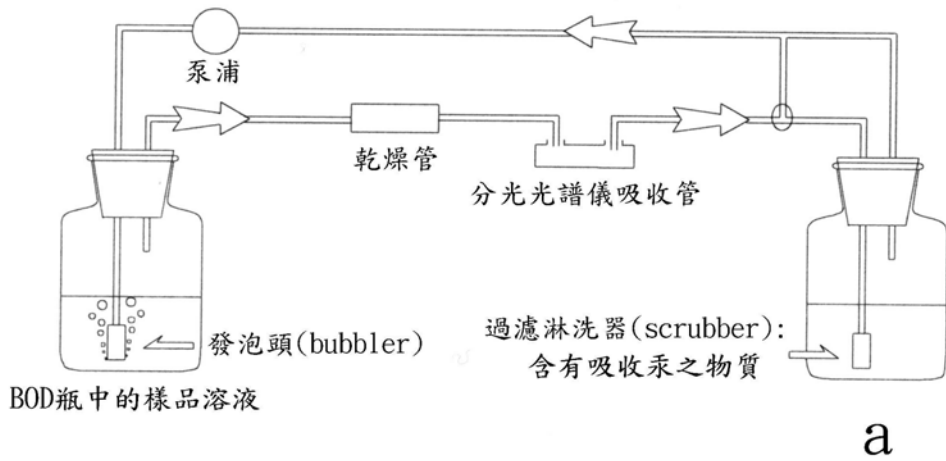
註 2：本方法引用之行政院環境保護署公告方法之內容及編碼，以最新公告者為準。

註 3：燈管有其使用壽命，使用時應留意，可以取檢量線終點之汞標準溶液，建立其吸光值資料，以為日後查核燈管老化之參考資料。

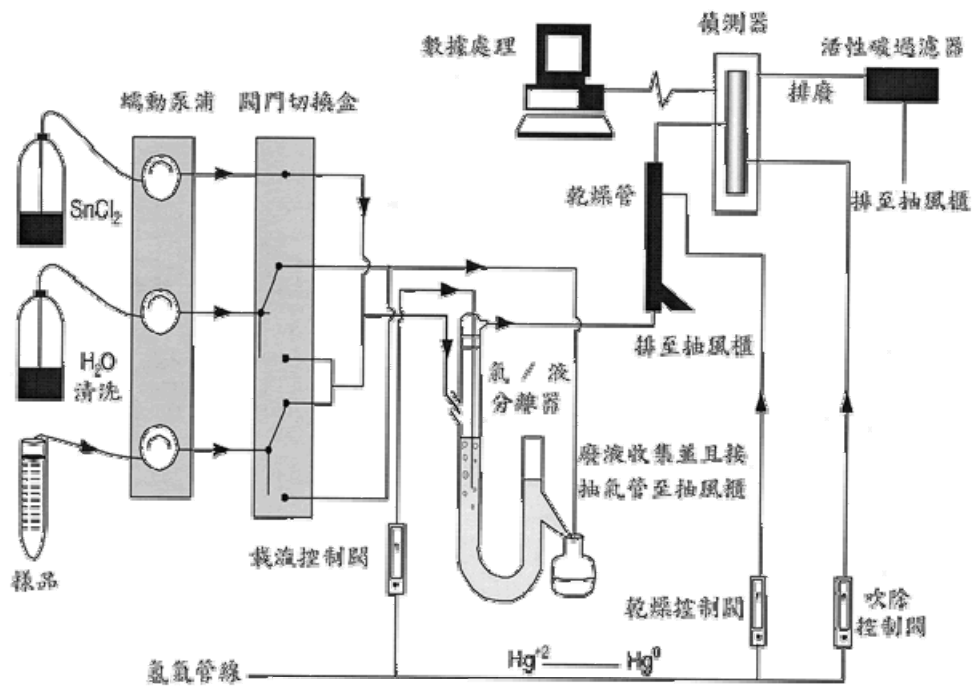
註 4：氯化亞錫或硫酸亞錫，或氫硼化鈉之添加方式、使用體積及氣體種類，可依個別儀器之操作手冊規定為之。

註 5：若水樣以塑膠瓶盛裝，且保存於受汞污染之檢驗室時，則水樣中汞之濃度將會增加。

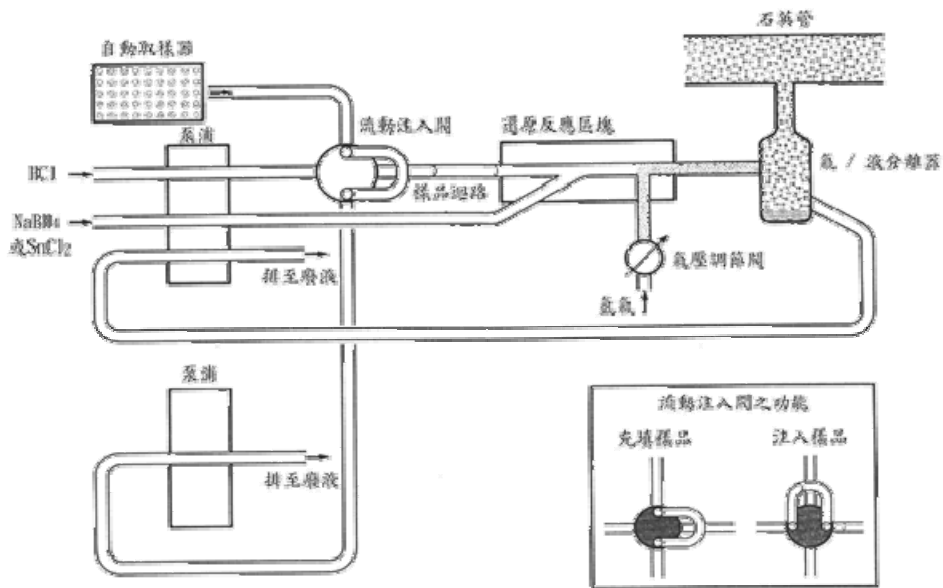
註 6：環境檢驗室品質管制指引(NIEA PA101~107)。



a 為密閉系統 b、c 為開放系統
圖一、批次式汞冷蒸氣系統



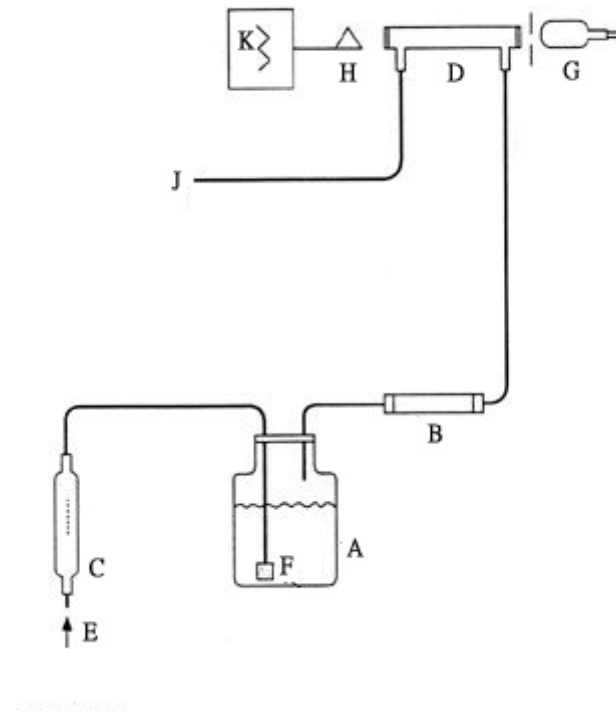
b



a

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)



- A：反應瓶
 B：內裝過氯酸鎂之乾燥管
 C：可測量氣體流量 2 L/min 之流量計
 D：附石英玻璃窗之吸收管
 E：壓縮空氣或其他載送氣體，氣體流量為 2 L/min
 F：玻璃濾板
 G：汞中空陰極燈管
 H：原子吸收光譜偵測器
 J：汞吸收瓶(內裝酸化之稀高錳酸鉀溶液)
 K：記錄器

圖三、測定汞之冷蒸氣原子吸收光譜法裝置參考簡圖