

固體與液體樣品中總汞檢測方法—熱分解汞齊原子吸收光譜法

中華民國101年7月30日環署檢字第1010064829號公告

自中華民國101年8月31日生效

NIEA M318.01C

一、方法概要

樣品置於可程式控制之氧氣分解爐（Oxygenated decomposition furnace）中，經乾燥及熱與化學分解，使汞從樣品中釋出，熱分解後之產物隨即被空氣或氧氣載送到含金之汞齊器（Amalgamator），其中汞即可被選擇性地捕集。此捕集系統續經氧氣流沖洗，去除殘留氣體或分解產物後，接著快速升溫，以使汞蒸氣釋出。攜帶汞蒸氣的氣流最後通過單一波長原子吸收光譜儀光徑上之吸收槽，由 253.7 nm 波長之吸收值(波峰高度或面積)與汞濃度之函數關係，求得樣品中汞的濃度。

二、適用範圍

本方法適用於土壤、底泥、廢棄物及生物組織中總汞(包括有機和無機)（註 1）的檢測。此方法總汞之儀器偵測極限約為 0.01 ng。

三、干擾

- （一）本方法在汞污染的環境中操作，儀器的背景值會明顯的增加。
- （二）當分析一個高濃度樣品(≥約 400 ng)後，再分析低濃度樣品(≤約 25 ng)時，可能會發生記憶效應。降低記憶效應之作法為在分析含有高、低濃度之批次樣品時，先分析低濃度之樣品。如果無法做到把批次之樣品高低濃度分開，必須在分析高濃度樣品後，進行空白分析且加長分解時間，以減少記憶效應。

四、設備與材料

- （一）木槌。
- （二）標準篩：2 mm（10 mesh）、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 0.150 mm，且容易清理者。
- （五）汞分析系統如圖一所示：樣品導入裝置包含裝載固體與液體樣品之

船形容器 (Sample boat)。樣品經手動或自動方式被裝入樣品之船形容器後，即可被自動化的機械裝置導入分解管。分解管是由兩個獨立溫控加熱分解爐與觸媒爐組成，每個爐可以至少維持到 750°C 的能力。光譜箱以汞燈作為光源，偵測器連接到電腦取得資料並作分析。

- (六) 汞齊器：系統由具有高表面積對體積比之含金顆粒組成，目的是用來吸收汞蒸氣。
- (七) 樣品船形容器 (Sample boat)：不會汞齊化且熱穩定性之容器，可用來裝載傳送固態或液態樣品。
- (八) 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) 氧氣或空氣：應不含任何干擾物與汞，假若可能受汞蒸氣污染，需在氣體鋼瓶與汞分析儀之間安裝一可以去除汞的過濾器（例如金或活性炭），以避免任何汞進入分析系統。
- (三) 汞儲備溶液，1000 mg/L：將 0.1354 g 的氯化汞溶於 75 mL 的試劑水，加 10 mL 的濃硝酸，再以試劑水定量至 100 mL (1.0 mL=1.0 mg)。亦可使用經確認之市售儲備溶液。
- (四) 汞標準溶液：由汞儲備溶液以 0.15 % 硝酸稀釋成 100 mg/L、10 mg/L 或其他更低的標準溶液。此標準溶液必須每日製備。
- (五) 參考標準樣品：經確認的汞含量之固體參考物質可作為檢量線校正用，代替汞標準溶液。

六、採樣及保存

- (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)」及其他相關規定執行，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，並儘速分析，最長保存 28 天。

七、步驟

(一) 樣品前處理：

1. 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 0.150 mm 篩網 (100 mesh)。廢棄物樣品混合使達到均勻（若有必要可減小粒徑使通 2 mm (10 mesh) 或更小孔徑篩網）。
2. 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。
3. 生物組織樣品切成 2~3 公分大小，置入冷凍乾燥瓶中並稱重，再進行冷凍乾燥，經冷凍乾燥後稱重，計算其含水率，將乾燥後之樣品放入磨碎機，將樣品磨碎成均勻粉末，儲存於棕色玻璃瓶。

(二) 檢量線製備

1. 初始校正（不需每日建立）：儀器開始使用或者任何重要之儀器參數有所改變時必須執行，例如：當分解管、汞齊器或氧氣槽更換時，就應執行初始校正，分別依高、低濃度範圍以吸收值及汞的絕對重量 (ng)，並以線性迴歸方式建立檢量線。
2. 每日檢量線查核 (Daily calibration)：使用儀器廠商所建議的分析參數，至少使用涵蓋檢測範圍的高、低濃度標準品來確認初始校正之有效性。其測值與配製值的相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 內，則初始校正即被認定為有效。
3. 另亦可以使用參考標準樣品 (SRMs) (註 2) 來做初始及每日檢量線查核。在本方法中，稱取一定量的參考標準樣品 (精確至 ± 0.001 g 或更佳) 到樣品之船形容器。儘可能使用相似於欲分析物質基質的樣品，以土壤樣品為例，需依據土壤重量和所含之水分含量及

有機物質來選擇分析參數。重複分析 5 個不同重量之參考標準樣品，使汞濃度落在需要的工作範圍內（如圖三）。

(三) 樣品分析：依照汞分析儀器之使用手冊操作

取七、(一) 已均質化固體樣品秤重（準確到 0.001 g 或更佳）放入樣品船形容器。如為液態樣品或已消化樣品，則取已知之樣品體積加到樣品船形容器裡。依據樣品的重量、水分含量及有機物的含量設定溫度及時間參數。

八、結果處理

由樣品的波峰高度或面積，代入檢量線計算可求得汞的絕對重量。

$$(一) \text{土壤或底泥中總汞濃度}(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{A}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})}$$

A：檢量線求得之汞絕對重量（ng）

W：風乾土壤或底泥取樣量（mg）

W_{H_2O} ：土壤或底泥之水分含量（%）（水分含量以乾基為基準）

$$(二) \text{固體或半固體廢棄物中總汞濃度}(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{A}{W} \text{ (註3)}$$

A：檢量線求得之汞絕對重量（ng）

W：固體或半固體廢棄物取樣量（mg）

$$(三) \text{液體樣品中汞濃度}(\mu\text{g}/\text{L}) = \frac{A}{V}$$

A：由檢量線求得之汞絕對重量（ng）。

V：原液體樣品體積（mL）。

$$(四) \text{生物樣品中總汞濃度}(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{A(100 - D)}{W \times 100}$$

A：檢量線求得之汞絕對重量（ng）

W：生物樣品取樣量（mg）

D：生物樣品水分含量（%）= $\frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$ （%）（水分含量以濕基為基準）

W_1 ：冷凍乾燥前之樣品重

W_2 ：冷凍乾燥後之樣品重

九、品質管制

- (一) 檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度的標準溶液，建立檢量線之線性相關係數（ r 值）應大於或等於 0.995。檢量線製備完成應即以另一不同來源或不同批號之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。
- (二) 檢量線查核：每隔 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。
- (三) 土壤及底泥樣品
 1. 空白樣品分析：每 20 個樣品應至少執行 1 個方法空白樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個方法空白樣品分析，空白樣品分析值應小於二倍方法偵測極限。
 2. 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。
 3. 查核樣品分析（註 4）：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 80~120%。
 4. 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，則每批次仍應分析 1 個添加樣品，其回收率應在 80~120% 範圍內。
- (四) 廢棄物類、廢液及生物樣品
 1. 空白樣品分析：每 10 個樣品應執行 1 個方法空白樣品分析，若每批次樣品數少於 10 個，則每批次仍應執行 1 個方法空白樣品分析，每批次樣品應執行 1 個方法空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
 2. 重複樣品分析：每 10 個樣品應執行 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。
 3. 查核樣品分析：每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，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 80~120% 範圍內。

4. 添加樣品分析：每 10 個樣品應執行 1 個添加樣品分析，若每批次樣品數少於 10 個，則每批次仍應分析 1 個添加樣品，其回收率應在 80~120% 範圍內。

十、精密度與準確度

使用某家儀器直接分析與消化後分析不同的 NIST SRMs 之實驗分析結果如表一，國內單一實驗室對不同濃度標準樣品以汞齊法品管分析之結果如表二，國內單一實驗室對真實樣品以消化後分析法(NIEA M317) 及本方法直接分析結果如表三。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Mercury in Solid and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry Method 7473, Revision 0, February 2007.
- (二) U.S.EPA, Microwave Assisted Acid Digestion Of Siliceous And Organically Based Matrices Method 3052, Revision0, December1996.
- (三) 行政院環境保護署，環境檢驗檢量線製備及查核指引 (NIEA PA-103)，中華民國 93 年。

註 1：當汞與矽酸鹽或一些難以熱分解之物質鍵結之特殊情況下，必須以消化法分析來做進一步確認。

註 2：因汞具熱不穩定性，乾燥可能造成汞的損失。除非是 SRM 有註明乾燥不影響汞分析，否則依證明書指示不可乾燥標準參考物質再來分析。在分析的同時必須測定樣品的水分，要以水分含量來做校正。

註 3：若有需要以乾基表示濃度，則以下列公式計算

$$\text{固體或半固體廢棄物中總汞濃度(mg/kg)} = \frac{A}{W(100 - D)/100}$$

A：檢量線求得之汞絕對重量 (ng)

W：固體或半固體廢棄物取樣量 (mg)

D：固體或半固體廢棄物之水分含量 (%) (水分含量以濕基為基準)

註 4：執行查核樣品分析時，得以 40 個樣品數為一個分析批次，不足 40 個樣品則仍以 1 個批次計。

註 5：本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

表一 以本方法直接分析與U. S. EPA Method 3052 方法消化後分析不同的 NIST SRMs 之實驗分析結果(平均±95 %可信賴範圍)

標準參考物質名稱	本方法分析值 (ng/g) n≥3	消化方法分 析值 (ng/g)	確認值 (ng/g)
蘋果葉子 NIST SRM 1515	48.3±2.4	—	44±4
柑橘葉子 NIST SRM 1572	100±12	97±9	80±20
海口底泥 NIST SRM 1646	63 ±12	75.2±4.9	65.7±8.7
牡蠣組織 NIST SRM 1566a	67.1±3.2	—	64.2±6.7
煤飛灰 NIST SRM 1633b	139±6	132±12	141±19
水牛城河川底泥 NIST SRM 2704	1,450±24	1,450±26	1,440±70
美國蒙大拿州高污染土壤 NIST SRM 2710	33,100±310	33,400±230	32,600±1,800

—: 未分析

資料來源:詳十一、參考資料(一)

表二 國內單一實驗室對不同濃度標準樣品以汞齊法品管分析之結果

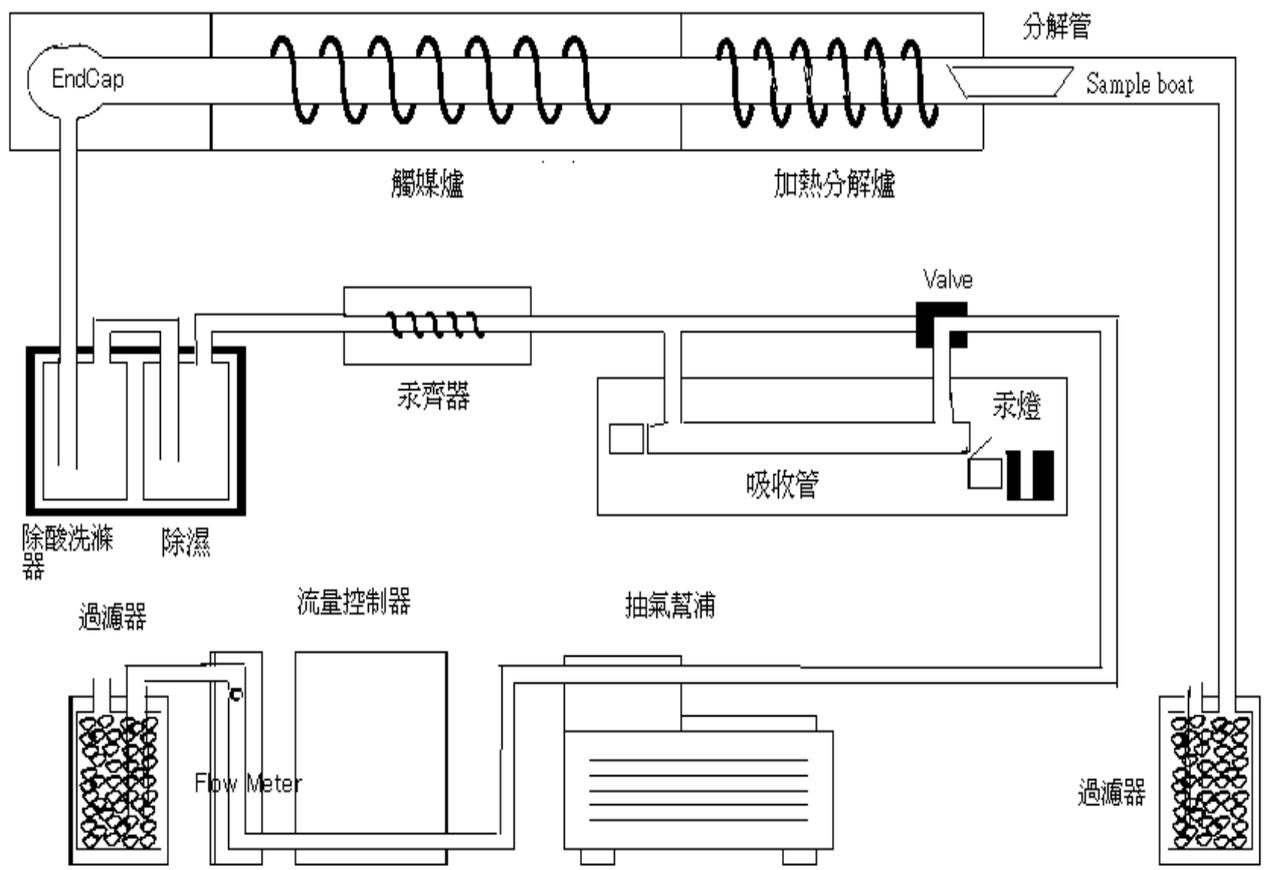
參考標準品 名稱	確認值 (mg/kg)	測值平均值 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	準確度 %	精密度 (RSD) %
BCR 141R (土壤)	0.25±0.02	0.243	0.0044	97	1.8
BCR 146R (污泥)	8.39±0.25	8.93	0.47	106	5.3
SRM 2709 (土壤)	1.4±0.08	1.51	0.049	108	3.2
CRM 7001 (土壤)	0.087±0.006	0.098	0.0035	113	3.5
CRM 7003 (土壤)	0.096±0.014	0.09	0.00058	94	0.64
RTH 946 (土壤)	1.05±0.4	1.06	0.026	101	2.47
RTH 907 (土壤)	1.13±0.26	1.23	0.031	109	2.48
DOLT 2(狗魚的肝)	2.14±0.28	2.18	0.067	102	3.06
DORM 2 (狗魚的肌肉)	4.64±0.26	4.04	0.039	87	0.97

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所

表三：國內單一實驗室對真實樣品以消化後分析 (NIEA M317) 及本方法直接分析結果

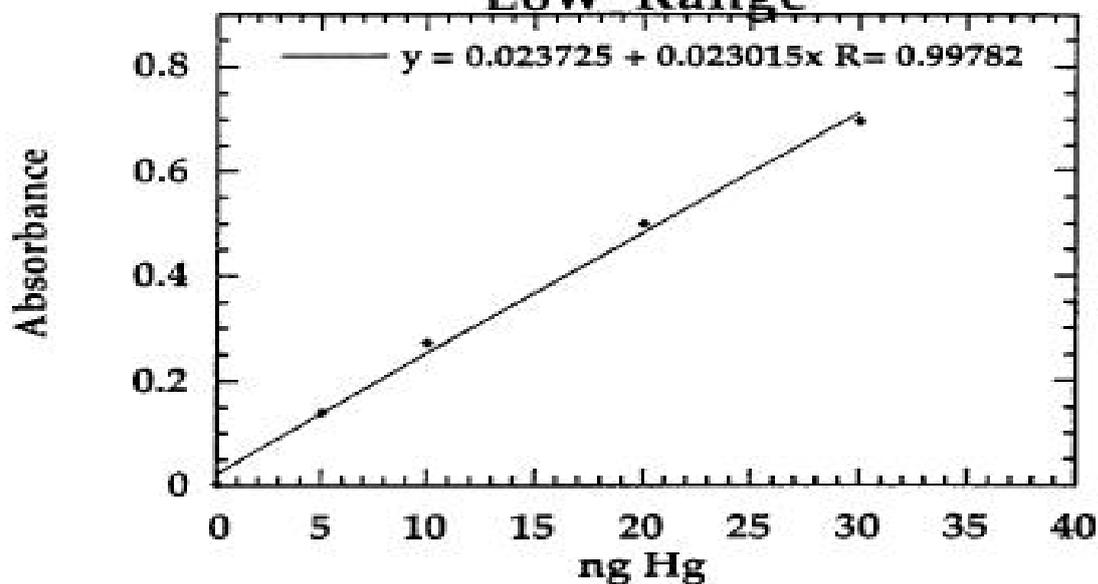
	消化分析法測值 (mg/kg)	本方法分析測值 (mg/kg)	相對差異 %
土壤樣品 1	0.13 (n=1)	0.12 (n=1)	8
土壤樣品 2	0.09 (n=1)	0.09 (n=1)	0
土壤樣品 3	0.21 (n=1)	0.23 (n=1)	9
土壤樣品 4	0.07 (n=1)	0.07 (n=1)	0
土壤樣品 5	0.05 (n=1)	0.07 (n=1)	33
土壤樣品 6	0.1 (n=1)	0.07 (n=1)	35
生物樣品 7*	1.99 (n=3)	2.18 (n=3)	9
土壤樣品 8*	1.43 (n=3)	1.51 (n=3)	5
土壤樣品 9*	0.22 (n=4)	0.243 (n=3)	10

* : 測值為平均值

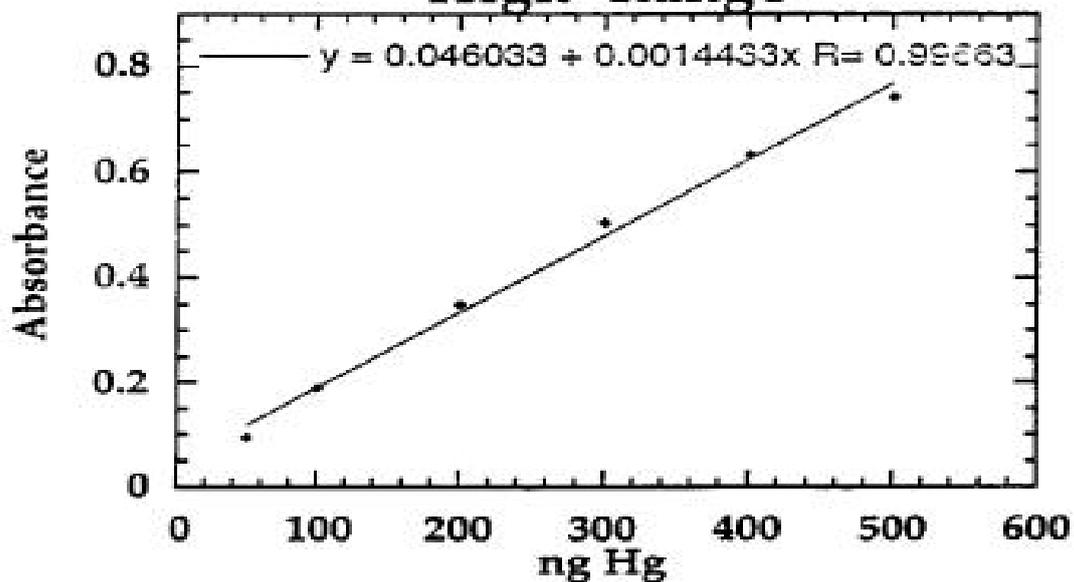


圖一、汞分析系統參考圖解

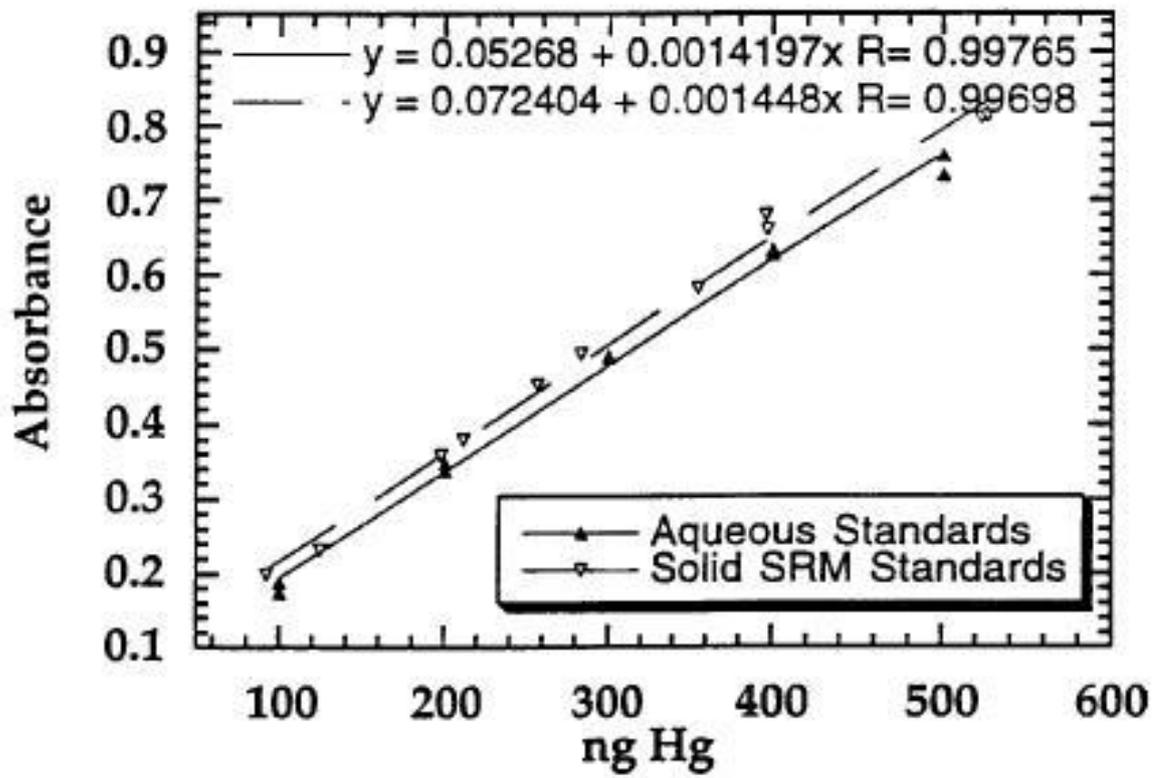
Primary Calibration Curve Low Range



Primary Calibration Curve High Range



圖二、某廠牌同類型儀器之初始校正檢量線



圖三、使用某廠牌同類型儀器分析液體標準品和 NIST 2704 固體標準品的檢量線對照圖