

公告修訂「水中汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法」

發文機關：行政院環境保護署

發文字號：行政院環境保護署 92.02.13. 環署檢字第0920011262號

發文日期：民國92年2月13日

主旨：公告修訂「水中汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法（NIEA W330.51A）」，並自公告日起三個月後施行。

依據：「水污染防治法」第六十八條、「土壤及地下水污染整治法」第十條第四項、「飲用水管理條例」第十二條之一第三項及「海洋污染防治法」第九條第三項。

公告事項：

一、方法內容詳如附件。

二、本署中華民國八十三年二月十五日（88）環署檢字第 00531 號公告「水中汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法（NIEA W330.51A）」，自本公告施行日停止適用。

附件：水中汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法

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 0.0005mg/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，亦可使用市售專門為檢驗汞而設計之同等級儀器。

（二）汞中空陰極燈管（註 1），或無電極放電式燈管及其電源供應器。（三）冷蒸氣原子發生器：配合原子吸收光譜儀廠牌及機型，使用連續式、批次式或自

行組裝含氣液分離裝置及封閉式石英槽。以氮氣輔助攜帶汞蒸氣至石英吸收管。

- (四) 吸收管：為一直徑約 2.5cm 的玻璃或塑膠管，其長度 11.4cm 即可符合要求，但仍以長 15cm 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 0.64cm 之玻璃支管，以做為氣體進出口。
- (五) 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。
- (六) 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 2L / 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。
- (七) 流量計：能測量流量在 2 L/min 者。
- (八) 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。
- (九) 反應瓶：容積至少為 250mL 之三角瓶或 BOD 瓶，可接上氣體產生管。
 - (一〇) 乾燥管：長約 150 cm，直徑約為 1.8 cm 之玻璃管，內裝 20g 之過氯酸鎂 $Mg(ClO_4)_2$ ，或在吸收管上置一高瓦數（至少 60W）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。
 - (一一) 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。
 - (一二) 水浴裝置：溫度能設定 95 °C 者。
 - (一三) 量瓶：200mL。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含汞之去離子水。
- (二) 汞儲備溶液：溶解 0.1354g 氯化汞於約 70mL 試劑水，加入 1mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 100mL（1.00mL = 1mg 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 50g 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 20g 重鉻酸鉀（ $K_2Cr_2O_7$ ）於硝酸溶液（1：1）中，並以該溶液稀釋至 100mL。
- (八) 過硫酸鉀溶液，5 %（w/v）：溶解 50g 過硫酸鉀（ $K_2S_2O_8$ ）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（ $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ ）於試劑水中，並稀釋至 1L。亦可以 10 % 的氯化氫羥胺（ $(NH_2OH)_2 \cdot HCl$ ）代替。
 - (一〇) 氫氧化鈉溶液，0.1M：溶解 4g 氫氧化鈉於試劑水中，並定量至 1L。
 - (一一) 還原劑
 - 1. 氫硼化鈉溶液 0.5 %（w/v）：溶解 5g 氫硼化鈉於 1L 0.1 M 氫氧化鈉溶液，使用前配製（註 2）。
 - 2. 氯化亞錫溶液：溶解 10g 氯化亞錫於含 20mL 濃鹽酸之試劑水中，稀釋至

100mL (註 2) 。

3. 硫酸亞錫溶液：溶解 11g 硫酸亞錫於含 7mL 濃硫酸之試劑水中，稀釋至 100mL。

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 5mL 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 Subboil-ing) 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℃，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 2mL 含 20 % (W/V) 重鉻酸鉀之硝酸溶液 (1 : 1)，並置於無污染之冷藏庫 (4℃) 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

1. 精取 100.0mL 水樣置於容積至少為 250mL 之反應瓶中。
 2. 添加 5mL 濃硫酸與 2.5mL 濃硝酸於每個反應瓶。
 3. 添加 15 mL 高錳酸鉀溶液於每個反應瓶，靜置至少 15 分鐘。4 添加 8mL 過硫酸鉀溶液於每個反應瓶，置於 95℃ 之水浴中加熱 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。
 6. 使用連續式汞冷蒸氣系統：將溶液移入 200mL 量瓶中，加試劑水至標線後，依據儀器操作說明上機分析。
 7. 使用手動式汞冷蒸氣系統：於溶液中分別加入 5mL 氯化亞錫或硫酸亞錫溶液於反應瓶 (註 2) 並定容至 200ml，並迅速連接樣品瓶至通氣裝置。
- 注意事項：
1. 當水樣中汞濃度小於 0.005mg/L 時，可直接取 100mL 水樣置於反應瓶供檢驗，否則應取適當體積之水樣，以試劑水稀釋至 100mL。檢驗步驟同七 (一)。
 2. 分析海水、含鹽類水及高氯鹽放流水時，在氧化過程須使用 25mL 高錳酸鉀溶液，此類水樣並應使用 25mL 的氯化鈉—硫酸羥胺溶液，以克服自由氯之干擾。
 3. 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。

4. 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 4) 。
5. 分析水樣時，應同時以試劑水作空白試驗。

(二) 儀器操作：依據儀器操作使用說明

使用原子吸收光譜儀於波長 253.7nm (或其他汞之特定波長) 處測定汞的最大吸光度。

1. 使用手動式汞冷蒸氣系統：當汞蒸氣產生並被攜帶至吸收管時，在數秒鐘內吸收值將增至最大。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。以吸光度對應汞濃度 (mg/L) ，繪製檢量線圖。
2. 使用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，並由檢量線求得汞濃度。

(三) 檢量線製備

1. 精取適當量之標準溶液，由高濃度至低濃度序列稀釋成六組不同度 (含空白液) 之檢量線製備用溶液，分別置於容積至少為 250mL 之反應瓶中，繼依七 (一) 之步驟進行前處理。
2. 依步驟七 (二) 之儀器測定程序分別測定標準液之吸光度，以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線圖八、結果處理
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：
水樣中汞濃度 (mg/L) = $A \times V_1 / V$

A. : 由檢量線求得之汞濃度 (mg/L) 。

V. : 前處理之原水樣體積 (mL) 。

V₁ : 水樣經處理後最終定容體積，200.0mL 。

九、品質管制

- (一) 檢量線：每批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 。
- (二) 空白分析：每 10 個或每批次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。
- (三) 重複分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析。
- (五) 添加標準品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析。

一〇、精密度與準確度

表一：實驗室間比測之精密度與準確度

* 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不同濃度品管樣品進行重複分析之結果

* 資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所

註 1：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 2：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 3：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 4：分析後之廢液應集中處理或回收，不可任意棄置，以避免汞之污染。

一一、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 3312 Metals By Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry, pp. 3-22 ~ 3-24. APHA, Washington, DC., USA, 1998.