

行政院環境保護署公告

中華民國 108 年 11 月 15 日

環署授檢字第 1080006962 號

主 旨：預告訂定「煤炭中含汞量檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法（NIEA M355.00C）」草案。

依 據：行政程序法第 154 條第 1 項。

公告事項：

- 一、訂定機關：行政院環境保護署。
- 二、訂定依據：空氣污染防制法第 49 條第 3 項。
- 三、草案如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站（<https://www.epa.gov.tw/niea/C79C6CF22A0FE69D>）「草案預告」網頁及公共政策網路參與平台之眾開講（<https://join.gov.tw/policies/>）。
- 四、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起 60 日內陳述意見或洽詢：
 - (一) 承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所
 - (二) 地址：桃園市中壢區民族路 3 段 260 號
 - (三) 電話：(03)4915818 分機 2117
 - (四) 傳真號碼：(03)4910419
 - (五) 電子郵件：tjlin@epa.gov.tw

署 長 張子敬

煤炭中含汞量檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法（NIEA M355.00C）草案總說明

為執行煤炭中含汞量之檢測，參考行政院環境保護署「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 NIEA M317（NIEA M317.04B）」及美國材料與試驗協會方法(ASTM D6414：Standard Test Methods for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Acid Extraction or Wet Oxidation/Cold Vapor Atomic Absorption, 2014)，爰依空氣污染防治法第四十九條第三項，擬具「煤炭中含汞量檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法（NIEA M355.00C）」草案，其要點如下：

- 一、 本方法將樣品加入鹽酸與硝酸，經水浴加熱消化使樣品中汞溶解於酸液，冷卻後，再將汞還原成元素態汞，經由氣體載送進入冷蒸氣原子吸收光譜儀測定含汞量。
- 二、 加入鹽酸與硝酸消化後，分為批次式及連續式汞冷蒸氣系統上機，並分別計算煤炭中含汞量。

煤炭中含汞量檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法（NIEA M355.00C）草案

| 公 告 | 說明 |
|---|------------|
| 主旨：公告「煤炭中含汞量檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法（NIEA M355.00C）」，並自中華民國一百零九年七月十五日生效。 | 方法名稱及生效日期。 |
| 依據：空氣污染防制法第四十九條第三項。 | 法源依據。 |
| 公告事項：方法內容詳如附件。 | 方法內容。 |

煤炭中含汞量檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法草案

NIEA M355.00C

一、方法概要

取經研磨及通過 0.250 mm 篩網 (60 mesh) 前處理後之風乾煤炭樣品，加入鹽酸與硝酸，經 80°C 水浴加熱消化使樣品中汞溶解於酸液，冷卻後，再將汞還原成元素態汞，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

本方法適用於煤炭中含汞量之檢測。

三、干擾

略

四、設備與材料

(一) 冷蒸氣原子吸收光譜儀，下列兩種系統皆可使用：

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，裝置可依儀器操作說明書組合。
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。(註 1)

(二) 消化瓶：容積 100 mL 至 250 mL，具有 O 型環密封與螺旋蓋之容器，適合使用於王水，材質為聚碳酸酯與高密度聚乙烯 (HDPE) 或其他可適用於 80°C 王水之材質。消化瓶與蓋在使用前須以 1+1 鹽酸清洗與乾燥。

(三) 加熱裝置：可維持溫度 80°C 之水浴槽。

(四) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

檢測時使用的試劑除非另有說明，否則必須是試藥級。

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

- (二) 濃硝酸：試藥級低汞含量。
- (三) 濃鹽酸：試藥級低汞含量。
- (四) 鹽酸，1+1：取 1 倍體積濃鹽酸加入 1 倍體積之試劑水中。
- (五) 汞儲備溶液，1000 mg/L：使用經確認之市售儲備溶液。亦可取 0.1354 g 氯化汞溶於 75 mL 試劑水，加 10 mL 濃硝酸，再以試劑水定容至 100 mL。
- (六) 汞標準溶液，0.1 mg/L：取 1 mL 汞儲備溶液以 0.15% 硝酸定容至 100 mL，再取此中間溶液 1 mL 以 0.15% 硝酸定容至 100 mL。此標準溶液須每日製備
- (七) 氯化鈉-硫酸羥胺溶液：溶解 12 g 氯化鈉 (NaCl) 與 12 g 硫酸羥胺 ((NH₂OH)₂·H₂SO₄) 於試劑水，以試劑水定容至 100 mL。
- (八) 高錳酸鉀溶液，5%(w/v)：溶解 5 g 低汞含量高錳酸鉀 (KMnO₄) 於試劑水中，以試劑水定容至 100 mL。
- (九) 氯化亞錫溶液，100 g/L：溶解 100 g 二水氯化亞錫 (SnCl₂·2H₂O) 於 300 mL 濃鹽酸，以試劑水定容至 1L，溶液冰存約可穩定一周（或依照儀器製造廠商建議配製）。
- (十) 煤驗證參考物質 (CRM)：附成分證明，最大粒徑 0.250 mm (60 mesh)，含汞量以乾基表示。(註 2)

六、採樣與保存

- (一) 於進入燃燒設備前適當位置採集足夠煤炭樣品(依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 中表一)，如有混燒煤炭以外之其他燃料，則在煤炭堆置場採集煤炭樣品(靜態堆置煤炭會有粒度偏析現象，取樣位置數可酌予增加)。如混燒不同來源煤炭，則分別採不同來源煤炭樣品。
- (二) 採集之煤炭樣品，全部帶回檢驗室進行後續破碎、過篩與縮分。
- (三) 採集後之樣品，以不透氣的密封袋或罐密封保存，並盡量避免樣品暴露於雨、雪、風和陽光下或接觸吸水材料，以避免樣品中水分變化。

七、步驟

(一) 樣品消化前處理

1. 本法使用煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 七、(一) 2. 前處理之 0.250 mm 風乾細煤炭樣品，前處理後之樣品必須儘速進

行含汞量及水分測定。

2. 稱取約 1 g 煤炭樣品放入消化瓶，紀錄樣品重量至 0.1 mg。
3. 於消化瓶添加 2 mL 濃硝酸和 6 mL 濃鹽酸並旋緊瓶蓋。
4. 將消化瓶置入已加溫到 80°C 的水浴槽加熱 1 小時，加熱過程中，消化瓶內容物要保持於水浴槽液面下。
5. 冷卻至室溫後旋鬆瓶蓋，加入約 30 mL 試劑水和 5 mL 5% 高錳酸鉀溶液，充分混合後靜置 10 分鐘。（註 3）
6. 加入 0.5 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液，加入時輕搖反應瓶使完全反應，等候至少 30 秒直至顏色消失為止，如果粉紅色維持超過 1 分鐘，再額外加入 0.5 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液還原過量高錳酸鉀。
7. 使用連續式汞冷蒸氣系統必須先行定容後上機；若使用批次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 氯化亞錫溶液，並迅速連接反應瓶至通氣裝置，接續至七、（三）進行分析。

（二）檢量線製備

1. 配製 1 個空白和至少 5 種不同濃度的檢量線標準溶液，汞濃度範圍例如 0 µg/L 至 10 µg/L，或其他適當範圍之汞標準溶液置入消化瓶，依照七、（一）消化處理後，接續至七、（三）進行分析。
2. 批次式汞冷蒸氣系統以含汞量 (µg) 對吸收度，連續式汞冷蒸氣系統以汞濃度 (µg/L) 對吸收度建立檢量線。
3. 檢量線製作完成後應即以第二來源標準品，接近檢量線中點濃度進行確認。

（三）樣品分析

1. 批次式汞冷蒸氣系統：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。
2. 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) 批次式汞冷蒸氣系統

$$\text{煤炭含汞量 (乾基)} (\mu\text{g/g}) = \frac{A}{W} \times \frac{100}{(100-R)}$$

A：檢量線求得之含汞量 (μg)

W：煤炭樣品取樣量 (風乾基) (g)

R：樣品水分含量%，依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208)

(二) 連續式汞冷蒸氣系統

$$\text{煤炭含汞量 (乾基)} (\mu\text{g/g}) = \frac{B}{W} \times F \times V \times \frac{100}{(100-R)}$$

B：檢量線求得之汞濃度 ($\mu\text{g/L}$)

F：樣品消化液稀釋倍數

V：消化液定容體積 (L)

W：煤炭樣品取樣量 (風乾基) (g)

R：樣品水分含量%，依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208)

九、品質管制

- (一) 檢量線：每日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。第二來源標準品確認，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 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) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品應至少執行 1 個空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個煤驗證參考物質分析，其回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個重複樣品分析，兩次測值差異應小於 $0.012+0.11X$ (X 為單一樣品兩次測試結果平均值)。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品應執行 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

相同試驗室、不同實驗室間之重複性及再現性如表一，準確度如表二

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，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 NIEA M317.04B，中華民國 105 年。
- (二) Standard Test Methods for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Acid Extraction or Wet Oxidation/Cold Vapor Atomic Absorption, ASTM D6414, 2014.

註 1：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之吸收物質內。

- (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)。

註 2：因汞具熱不穩定性，乾燥可能造成汞的損失，故含汞量測定須於風乾基進行，不得使用經水分測定之煤標準品，參考煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 另取 1 份煤標準品進行水分測定，再進行風乾基與乾基間含汞量之轉換。

註 3：旋鬆瓶蓋時，要小心地慢慢釋放消化瓶壓力。

註 4：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新者為準。

註 5：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。

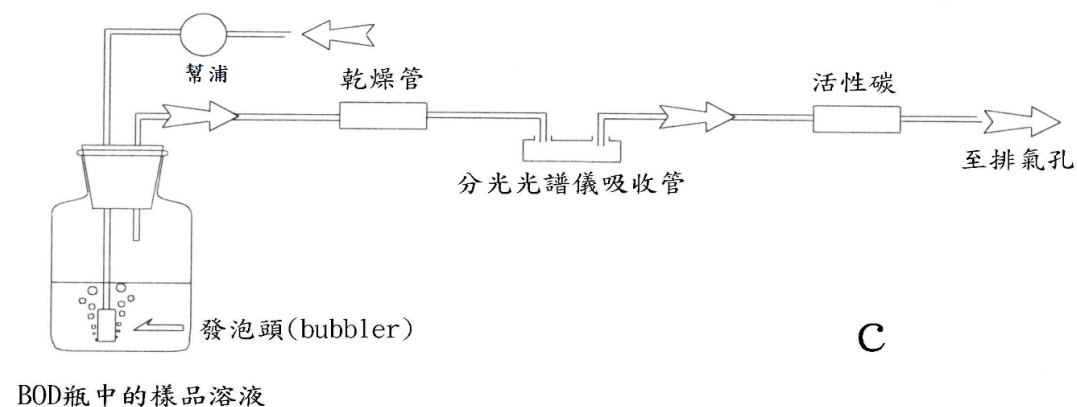
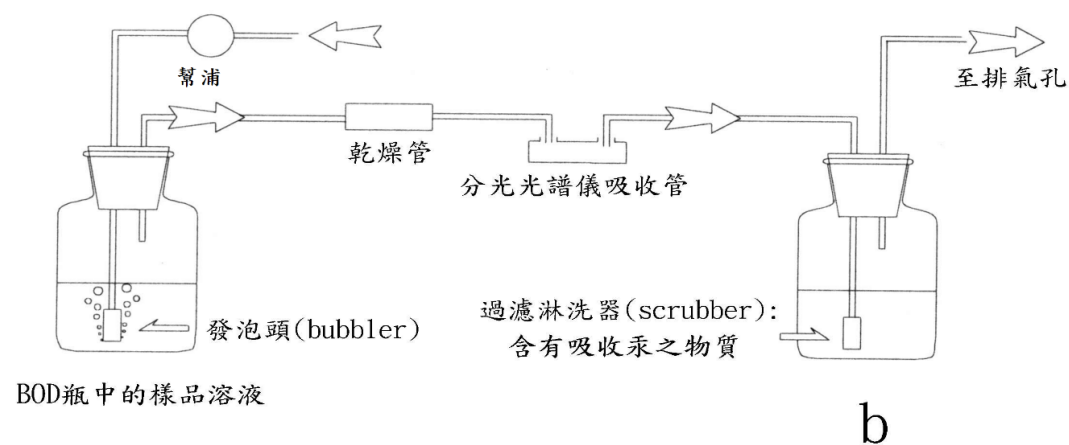
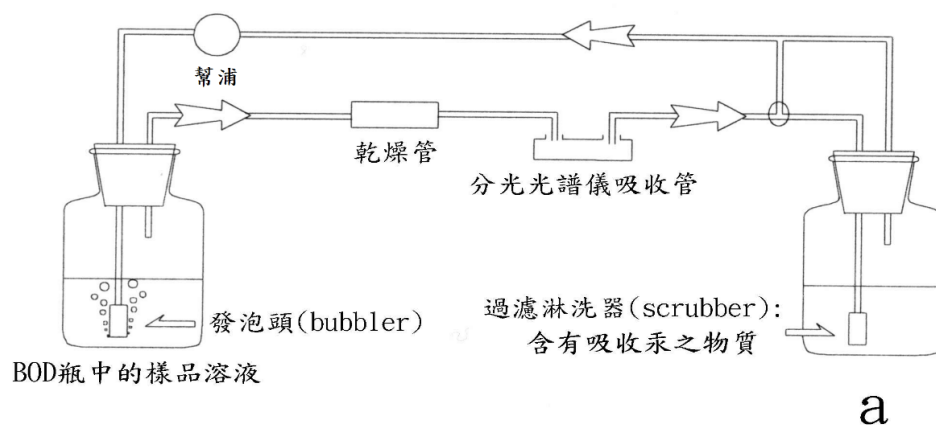
表一 本方法檢測煤炭含汞量重複性與再現性

| 含汞量($\mu\text{g/g}$) | 重複性 (r) | 再現性 (R) |
|------------------------|---------------|---------------|
| 0.032 ~ 0.585 | $0.012+0.11X$ | $0.003+0.25X$ |

註：X 是單一樣品兩次測試結果平均值

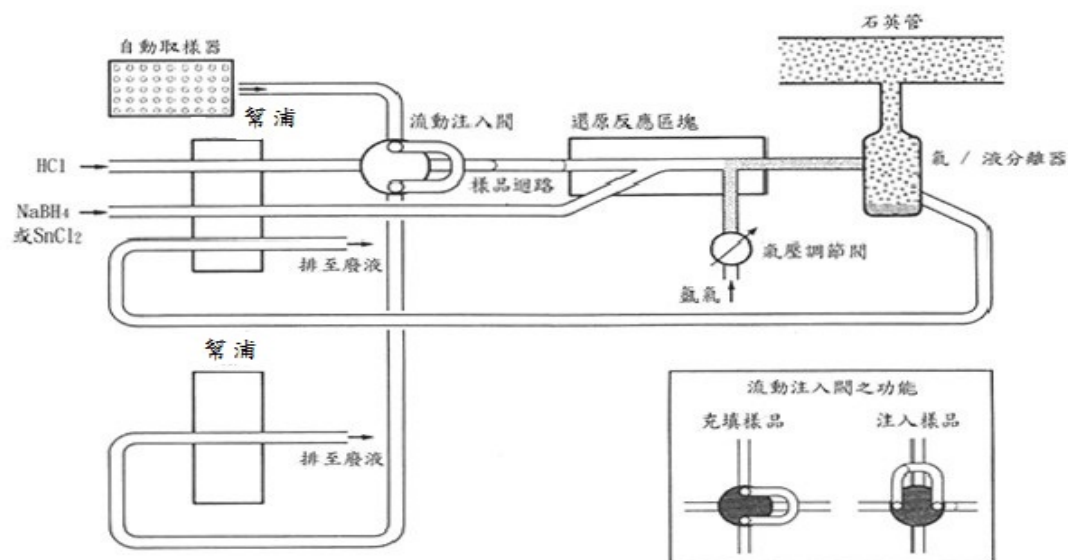
表二 依本方法檢測煤炭 CRM 之準確度與偏差

| 參考物質含汞量 ($\mu\text{g/g}$) | 分析值 | CRM 驗證值 | 偏差 |
|--------------------------------|--------|---------|---------|
| NIST 1630a | 0.0947 | 0.0938 | 0.009 |
| NIST 2692b | 0.1187 | 0.1333 | -0.0146 |
| SARM 20 | 0.22 | 0.25 | -0.03 |

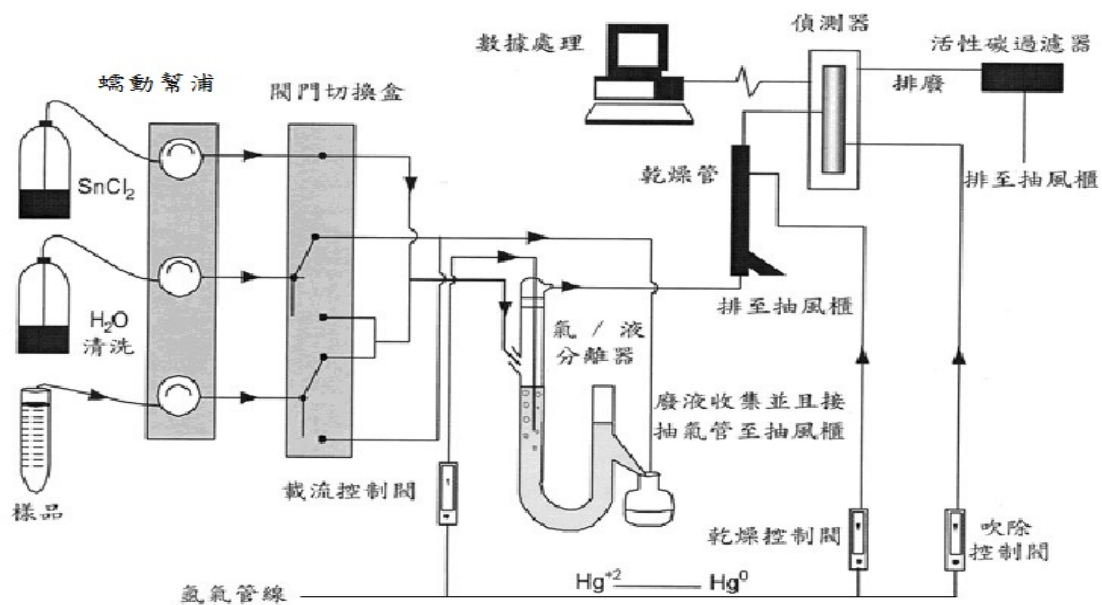


a：密閉系統 b、c：開放系統

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)