

# 利用原子吸收光譜儀、原子螢光吸收光譜儀於煤樣中微量汞砷定量分析技術

## The Determination of Trace Elements of Hg, As in Coal by Atomic Absorption Spectrometry and Atomic Fluorescence Spectrometry

鄭涵文、余慶聰

Han Wen Cheng, Ching Tsung Yu

燃煤過程排放大量氣體如汞、砷屬於 ppm 至 ppb 等級的微量元素，惟有透過準確的定量技術才能精確評估其對環境之衝擊。本研究目的在建立原子吸收光譜分析技術，以獲得微量汞、砷最佳分析條件。利用 NIST、ERA 已知濃度標準品測試，可獲得汞濃度在 4.7–1557 ppb 之間相對標準偏差 < 5%，砷濃度在 10–352 ppb 之間相對標準偏差 < 10%，另以原子螢光吸收光譜法定量砷元素，在 10–352 ppb 之間相對標準偏差 < 3%。使用微波消化真實煤樣品定量汞砷等微量元素成分，回收率落在 86–97% 之間。

Trace elements (ppm–ppb) of mercury (Hg) and arsenic (As) in flue gas from coal-fired process should be accurately determination in view of environmental impact in the future. This study was aimed to develop the analytical technique for trace elements by using several certified materials from NIST, ERA. Mercury and arsenic in aqueous solution by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS) was obtained less than 5% of relative standard deviation (RSD) located at 4.7–1557 ppb for Hg analysis and was less than 10% of RSD at 10–352 ppb for As analysis, respectively. The RSD was future improved to less than 3% for 10–352 ppb As by using atomic fluorescence spectrometry (AFS). Besides, the recovery of trace elements of mercury and arsenic in real coal samples via microwave digestion was between 86 to 97%.

### 一、前言

燃煤時排放氣體內含有大量的微量元素 (濃度小於 100 ppm) 氣體，據估算占了大氣中 80% 以上的微量元素貢獻<sup>(1)</sup>，故使得淨煤技術中的微

量元素與永續能源發展相關的議題受到重視。在各種微量元素中與永續能源發展相關的議題最為密切應為淨煤技術中的汞與砷元素。例如聯合國公約 (UN-ECE)、歐盟法規導則 (EC-Directive 2000/76/EC、2001/80/EC) 與 1990 年美國 Clean

Air Act Amendments (CAAA) 正式將汞、砷與硒等污染物列於電廠 HAPs 的管制名單，並於 2005 年公告燃煤電廠汞管制標準 Clean Air Mercury Rule (CAMR)，有關管制環境中有毒污染物的法規自 1970 年後逐年呈倍數成長，未來對燃煤電廠排放的空氣污染物將進行更高規格之管制措施。

世界上煤炭中汞平均含量為  $0.2 \mu\text{g/g}$ <sup>(2)</sup>，而世界上煤炭中砷平均含量在煙煤 (bituminous coals) 中為  $9.0 \pm 0.8 \text{ ppm}$ ，在褐煤 (lignites) 中為  $7.4 \pm 1.4 \text{ ppm}$ <sup>(3)</sup>，依煤礦所開採地點而有所差異。煤炭中的微量元素藉由燃煤過程排放於大氣環境中，遷移散布傳遞至空氣、水體與水中生物中，與人類生活將產生密不可分的關係，且汞、砷等此類環境毒性物質介於 ppm 至 ppb 等級的微量含量，惟有透過靈敏度、準確性好的定量分析技術，才能確實評估其對環境之衝擊。

汞在無機狀態時並不具備生物累積性，但受到周遭環境的影響，會迅速轉化成具備神經毒性的甲基汞 ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ )，此離子會隨著食物鏈傳遞慢慢被濃縮，在人體迅速累積，達到會危害人體的程度。在我國訂定的飲用水汞含量標準上限值為  $0.002 \text{ ppm}$ <sup>(4)</sup>，而放流水標準為  $0.005 \text{ ppm}$ ；美國環境保護局 (USEPA) 亦規定飲用水標準最大可容許污染程度 (MCL) 為  $0.002 \text{ ppm}$ <sup>(5)</sup>。

而砷可分為有機砷與無機砷兩大類，無機砷還可分為不帶價砷、三價砷及五價砷等三種形式，其中以三價砷的毒性最高，過量的砷會對皮膚產生病變，除了皮膚癌之外，還有愈來愈多研究發現砷也與人體內臟的癌症有關。在我國訂定的砷含量標準上限值規定飲用水為  $0.01 \text{ ppm}$ <sup>(4)</sup>，而放流水標準為  $0.5 \text{ ppm}$ ；USEPA 亦規定飲用水標準最大可容許污染程度 (MCL) 為  $0.01 \text{ ppm}$ <sup>(5)</sup>。

## 二、汞砷分析技術簡介

水溶液中微量汞、砷之定量分析技術概分為四種，即冷蒸氣原子吸收光譜法 (cold-vapor atomic absorption spectroscopy, CVAAS)、原子螢光吸收光譜法 (atomic fluorescence spectroscopy, AFS)、感應耦合電漿原子吸收光譜法 (inductively coupled

表 1. 各種水溶液中汞、砷分析技術適用範圍比較表<sup>(6)</sup>。

分析技術	適用範圍	砷／汞偵測極限 (IDL, ppb)
CVAAS	ppb - %	0.3 / 0.2
AFS	ppt - sub ppb	0.001 / 0.0005
ICP	sub ppb - ppb	1.2 / -
ICP-MS	ppt - sub ppb	0.02 / 0.008

plasma, ICP) 與感應耦合電漿質譜法 (inductively coupled plasma-mass spectroscopy, ICP-MS)。對於微量元素分析技術開發而言，至少需考慮量測原理不同、儀器對於待測元素感度、分析成本 (包括時間與適用性) 等因素，上述各種分析方法基本上皆能符合微量汞、砷定量之需求。

ICP-MS 靈敏度高、可偵測濃度低，但價格高昂不易取得，本實驗使用偵測範圍在 ppb 至 % 等級的冷蒸氣原子吸收光譜法，搭配上偵測範圍在 ppm 到低濃度 ppb 等級的原子螢光吸收光譜法，便可包含幾乎任何濃度汞砷分析範圍。各分析技術適用範圍如表 1。

## 三、水溶液中汞檢測

本實驗使用 Perkin Elmer PC-5100 AA system (Norwalk, CT, USA) 原子吸收光譜儀以及連接 FIAS 400 (Norwalk, CT, USA) 自動化連續流動式氫化物產生裝置。

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，以還原劑氯化亞錫還原成汞原子 ( $\text{SnCl}_2 + \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg}^0$ )，經由氣體載送至吸收管，以原子吸收光譜儀在波長  $253.7 \text{ nm}$  處之最大吸光值定量之<sup>(7)</sup>，如圖 1 所示。

$\text{SnCl}_2$  在 HCl 存在的環境下為強還原劑，與二價汞反應之方程式為  $\text{SnCl}_2 + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg}^0$ ，使二價汞還原成汞原子，因氯化亞錫的水溶液能夠從空氣中吸收氧氣，很容易被氧化，使用時應新鮮配製。我們改變  $\text{SnCl}_2$  濃度，在  $\text{SnCl}_2$  0.3% (w/v) 條件下，相對標準偏差為 5.31%，而在  $\text{SnCl}_2$  0.75% (w/v)、1.1% (w/v)、2.0% (w/v) 濃度下相對

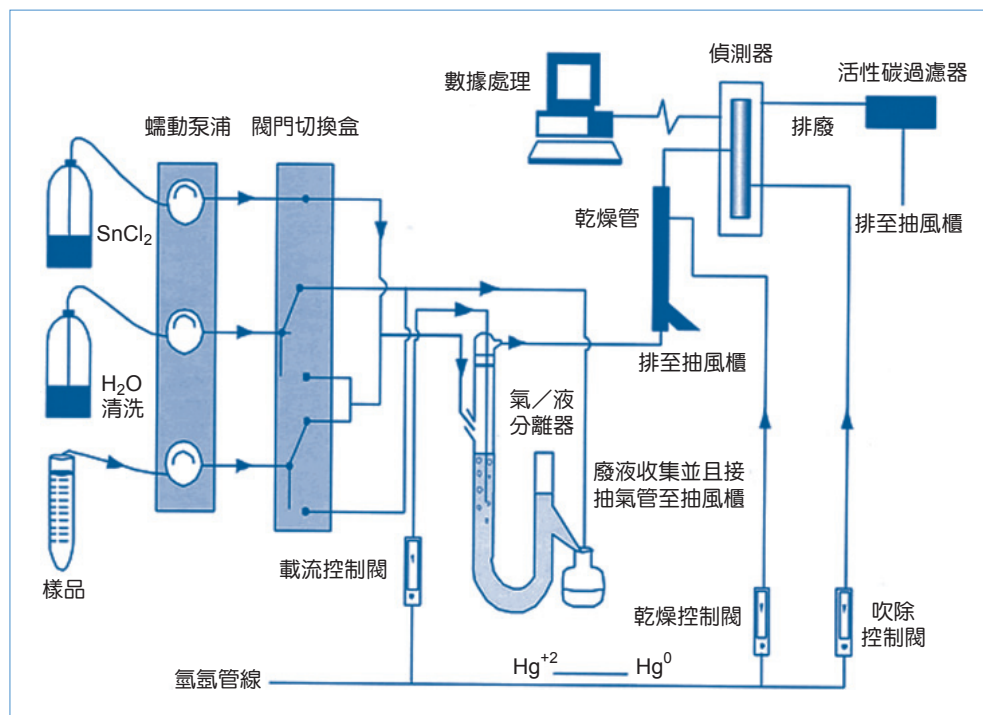


圖 1. 自動化連續流動式氫化物產生裝置連接原子吸收光譜儀系統圖<sup>(8)</sup>。

標準偏差分別為 3.01%、3.43% 與 3.31%，可知在冷蒸氣原子吸收光譜分析汞元素中， $\text{SnCl}_2$  最適濃度為 0.75% (w/v)。

利用兩種已知汞濃度標準品，包括 NIST SRM<sup>®</sup> 1641d 水中汞查核樣品、ERA WasteWatR<sup>™</sup> Lot NO.P165-154 水中汞品管樣品，在  $\text{SnCl}_2$  0.75% (w/v)、載氣流速 100 mL/min 條件下每個樣品均進行三重複分析，算出平均值與標準偏差，若水溶液中汞濃度在 4.7–1557 ppb 之間時，相對標準偏差均 < 5%，如表 2 所示。

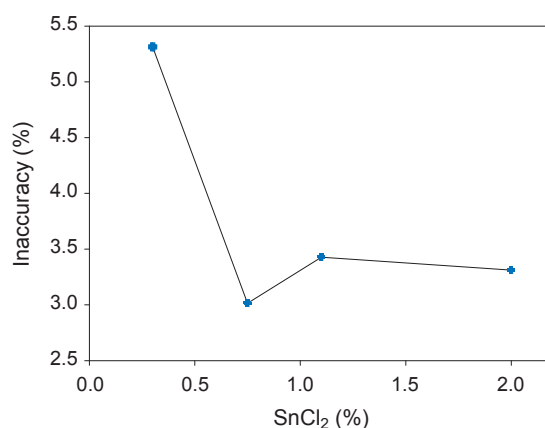


圖 2. 不同  $\text{SnCl}_2$  濃度對原子吸收光譜法汞分析相對標準偏差關係圖。

## 四、水溶液中砷檢測

### 1. 冷蒸氣原子吸收光譜法

裝置同汞冷蒸氣原子吸收光譜法，含砷及砷化物之水樣，經硫酸及過硫酸鉀溶液消化後，使其中

砷先轉變成為五價砷，續以碘化鉀試劑將其還原為三價砷。經由自動化連續流動式氫化物產生裝置，使三價砷與鹽酸及硼氫化鈉試劑進行氫化反應，生

表 2. 汞分析與查核樣品之相對標準偏差。

標準液廠牌、濃度	樣品濃度 (ppb)	平均濃度 (ppb)	與標準品差異 (%)	相對標準偏差 (%)
Merck 25 ppb	25.0	25.97 ± 0.38	3.88	1.24
ERA P165-154	4.70	4.66 ± 0.09	0.85	2.10
NIST SRM 1641d	1557	1608.6 ± 27.85	3.31	1.73

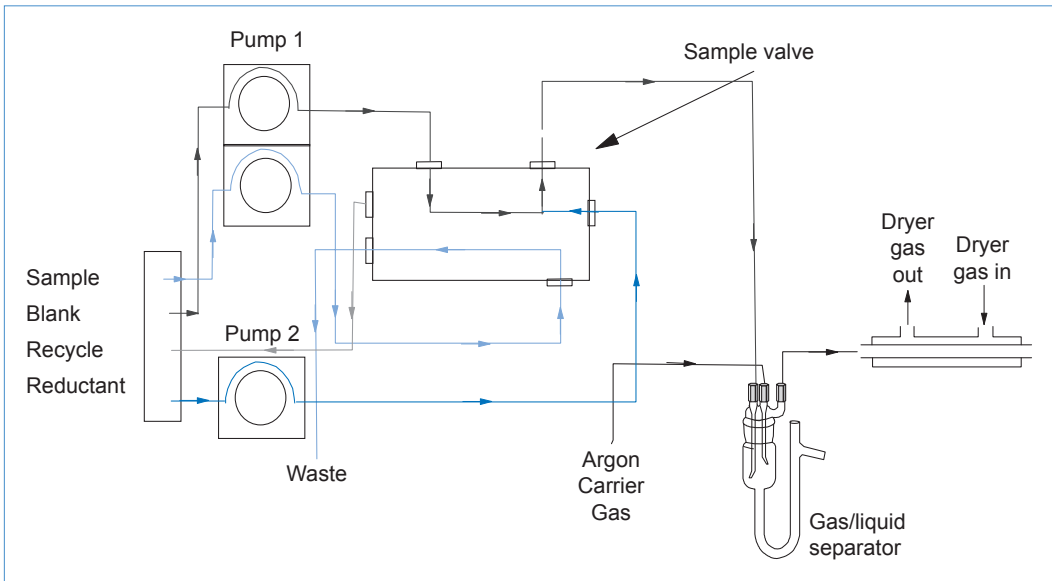


圖 3. 自動化連續流動式氫化物產生裝置連接原子吸收光譜儀系統圖<sup>(9)</sup>。

成砷化氫： $\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{BH}_4^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{BH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，再經由氮氣載送導入原子吸收光譜儀，於 193.7 nm 波長處測定其吸光值，進行定量<sup>(7)</sup>，如圖 3 所示。

$\text{NaBH}_4$  為強還原劑，使水樣中三價砷與硼氫化鈉試劑及鹽酸反應生成砷化氫氣體： $\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{BH}_4^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{BH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。本實驗配製不同濃度  $\text{NaBH}_4$  於 0.05% (w/v)  $\text{NaOH}$  中與 10% (w/v)  $\text{HCl}$  共同作用，氮氣載氣流速為 50 ml/min，砷分析相對標準偏差曲線如圖 4 所示。在  $\text{NaBH}_4$  3% (w/v) 條件下，有最低相對標準偏差 4.46%，得知在砷自動化連續流動式氫化物原子分析光譜實驗中， $\text{NaBH}_4$  最適濃度為 3% (w/v)。

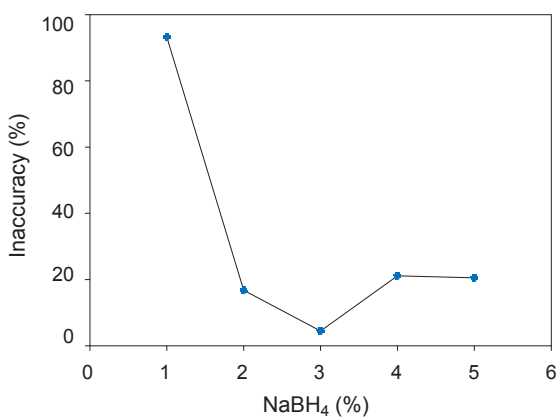


圖 4. 不同  $\text{NaBH}_4$  濃度對原子吸收光譜法砷分析相對標準偏差關係圖。

$\text{KI}$  為還原劑，在樣品分析前一個小時需添加至樣品中與樣品充分反應，使  $\text{As}^{5+}$  轉為  $\text{As}^{3+}$ ，反應式為： $\text{As}^{5+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{As}^{3+} + \text{I}_2$ 。本實驗配製不同濃度的  $\text{KI}$  添加於樣品中，在  $\text{NaBH}_4$  3% (w/v) 的條件下， $\text{KI}$  1% (w/v) 有最低相對標準偏差 4.02%，得知在砷自動化連續流動式氫化物原子分析光譜實驗中， $\text{KI}$  最適濃度為 1% (w/v)，參見圖 5 所示。

三價砷與鹽酸及硼氫化鈉試劑進行氫化反應產生之砷化氫，需以電熱方式加熱石英管至高溫進行原子化。本實驗改變石英管之溫度，石英管 800–1100 °C 相對標準偏差表現如圖 6 所示，同時在 1000 °C 有最低相對標準偏差 4.46%，由此可知在砷自動化連續流動式氫化物原子分析光譜實驗中，

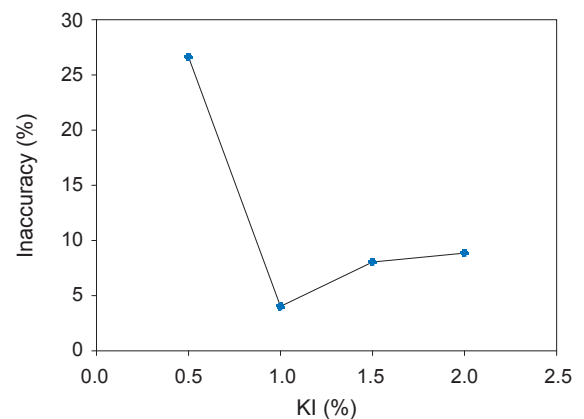


圖 5. 不同  $\text{KI}$  濃度對原子吸收光譜法砷分析相對標準偏差關係圖。

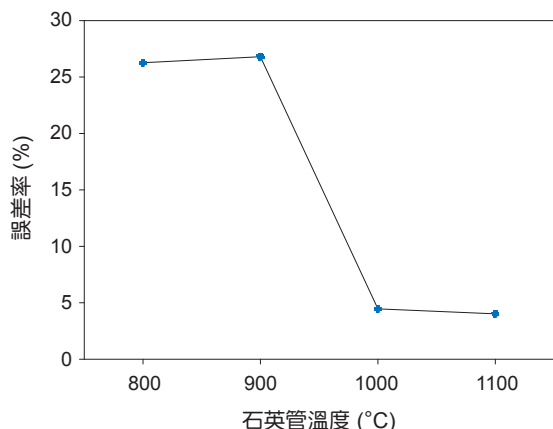


圖 6. 不同石英管溫度對原子吸收光譜法砷分析相對標準偏差關係圖。

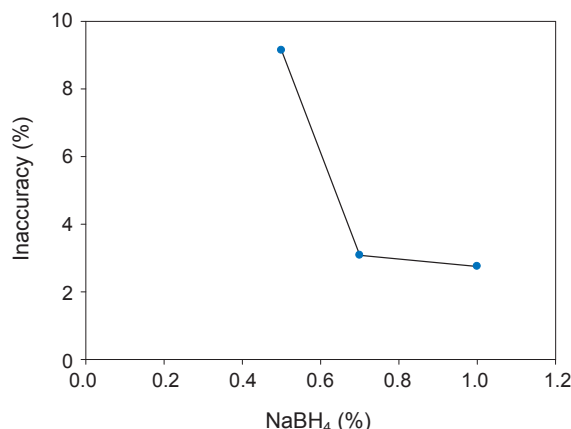


圖 7. 不同 NaBH<sub>4</sub> 濃度對螢光原子吸收光譜法砷分析相對標準偏差關係圖。

電熱石英管最適溫度為 1000 °C。

表 3 利用兩種已知汞濃度標準品，包括 NIST SRM<sup>®</sup> 1643e 水中微量元素含砷、ERA WasteWatR<sup>™</sup> Lot NO.P171-500 水中微量元素品管樣品，還原劑 NaBH<sub>4</sub> 3.0% (w/v)、HCl 10% (w/v)、KI 1% (w/v) 與石英管溫度 1000°C 條件下每個樣品均進行三重覆分析，算出平均值與標準偏差，若水溶液中砷濃度在 10–352 ppb 間時，相對標準偏差 < 10%。

## 2. 原子螢光吸收光譜法

本實驗使用之氫化物生成原子螢光吸收光譜儀 hydride generation and atomic fluorescence spectrometry (HGAFS)，購自英國 P S ANALYTICAL 公司，儀器型號為 Millennium Excalibur。當氣態的砷元素蒸氣原子自光源吸收了一定能量的輻射能，從基態被激發到高能態，之後又很快躍遷至較低能態，在躍遷途中放出與原光源相同或不同波長的光，利用偵測器偵測發射出的螢光強度，可用來進行元素定量分析。

含砷及砷化物之樣品，以碘化鉀試劑將其還原為三價砷。經由自動化連續流動式氫化物產生裝置，使三價砷與鹽酸及硼氫化鈉試劑進行氫化反應，生成砷化氫，再經由氫氣載送導入螢光原子吸收光譜儀，以進行定量<sup>(7)</sup>。

同冷蒸氣光譜法作還原劑 NaBH<sub>4</sub> 濃度測試，在 NaBH<sub>4</sub> 0.2% (w/v) 條件下，產生之氫氣量不足，無法點燃火焰，故無法偵測；在 NaBH<sub>4</sub> 1.0% (w/v) 條件下，有最低標準品差異率 2.75%，得知在砷氫化物生成螢光原子分析光譜實驗中，NaBH<sub>4</sub> 最適濃度為 1.0% (w/v)。

在 NaBH<sub>4</sub> 1.0% (w/v)、氫氣載氣流速為 300 ml/min、NaBH<sub>4</sub> 流速為 4.5 ml/min、HCl 流速為 9.0 ml/min 的條件下，KI 1% (w/v) 時有最低標準品差異率 3.08%，可知在砷氫化物生成原子螢光吸收光譜法實驗中，KI 最適濃度為 1.0% (w/v)，見圖 8。

表 4 是利用兩種已知砷濃度標準品，包括 NIST SRM<sup>®</sup> 1643e 水中微量元素、ERA WasteWatR<sup>™</sup> Lot NO.P171-500，在還原劑 NaBH<sub>4</sub> 1.0% (w/v)、流速 4.5 ml/min，HCl 10% (w/v)、流

表 3. 冷蒸氣原子吸收光譜法砷分析與查核樣品之相對標準偏差。

標準液廠牌、濃度	樣品濃度 (ppb)	平均濃度	與標準品差異 (%)	相對標準偏差 (%)
Merck 10 ppb	10.0	10.14 ± 0.31	1.4	3.05
ERA P171-500	352	341.73 ± 26.32	2.92	7.70
NIST SRM 1643e	58.98	55.02 ± 4.20	6.71	7.64

標準液廠牌、濃度	樣品濃度 (ppb)	平均濃度	與標準品差異 (%)	相對標準偏差 (%)
Merck 7.5 ppb	7.5	7.54 ± 0.21	0.48	2.76
ERA P171-500	352	340.67 ± 10.12	3.22	2.97
NIST SRM 1643e	58.98	62.63 ± 0.19	6.19	0.31

表 4.

原子螢光吸收光譜法砷分析與查核樣品之相對標準偏差。

速為 9.0 ml/min，KI 1% (w/v)，氬氣載氣流量 300 ml/min 條件下，對每個樣品進行三重複分析，得到之測試結果，砷濃度在 10–352 ppb 之間，相對標準偏差 < 3%。

同樣兩個砷標準已知濃度樣品，經由冷蒸氣原子吸收光譜法與原子螢光吸收光譜法測試比較結果可知，氫化物生成原子吸收光譜法 (相對標準偏差 0.31–2.97%) 在同一個濃度範圍內準確性與再現性表現都優於冷蒸氣原子吸收光譜法 (相對標準偏差 3.05–7.70%)，如表 5。

## 五、真實煤樣中汞、砷分析

取已知汞砷含量之真實煤樣：NIST 2684 Bituminous coal、2685 Bituminous coal，以高溫壓消化反應瓶 (digestion bomb) 及微波消化 (microwave) 兩種消化方式，將煤樣消化成水溶液樣品，再利用原子吸收光譜儀、原子螢光吸收光譜儀進行汞砷定量。

使用高溫壓消化反應瓶消化過程為，分別取 2684 及 2685 煤樣 0.5 g 置入高溫壓消化反應瓶中，加入 4 ml HNO<sub>3</sub> 與 12 ml HCl 經隔水加熱沸騰

2 小時，待冷卻至室溫進行過濾後，加入 5 ml 5% KMnO<sub>4</sub> 及 0.5 ml 12% NaCl : NH<sub>2</sub>OH = 1 : 1 中和過量氧化劑，最後定量至 25 ml。

實驗使用之微波消化系統為美國 CEM 公司生產之 MARS 此款微波反應器，在微波消化過程中，取 2684 及 2685 煤樣各 0.5 g 置入消化反應瓶中，另加入 HNO<sub>3</sub> 15 ml，以 400 W、溫度 220 °C 恆溫 30 分鐘反應，待冷卻至室溫，加水定量至 25 ml。

如表 6 所示，以微波消化得到之樣品回收率在 75.9–92.9% 之間，高於以高溫壓消化瓶消化之回收率 57.1–86.2%，是由於微波加熱時，物體各部位受熱平均，反應較能均勻。以微波消化得到之回收率均能在 85% 以上，將以此消化條件去分析後續未知煤樣。

## 六、結論

本研究已成功地建立以冷蒸氣原子吸收光譜法、原子螢光吸收光譜法於水溶液中微量汞、砷元素之定量技術，利用 NIST、ERA 兩項已知濃度品管查核樣品分析測試各條件下與確定值之間相對標準偏差，可獲得量測值與已知濃度差異，以冷蒸氣原子吸收光譜法對汞元素分析之差異 < 5% (濃度範圍 4.7–1557 ppb)，RSD (*n* = 3) : 0.98%–2.10%；對砷元素分析之差異 < 10% (濃度範圍 10–352

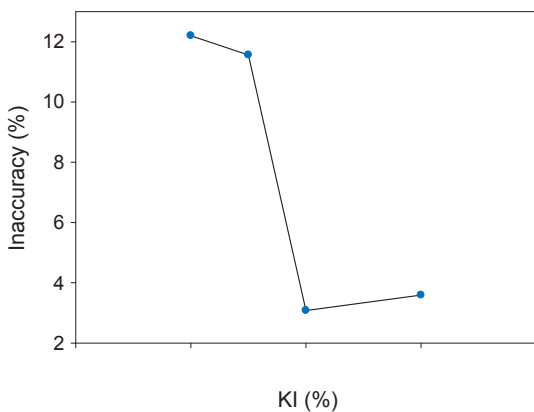


圖 8. 不同 KI 濃度對螢光原子吸收光譜法砷分析相對標準偏差關係圖。

表 5. 砷分析方法準確性比較表。

分析方法	定量範圍 (ppb)	偵測極限 (IDL, ppb)	品質指標
HGAAS	1–10	0.01	Bias ≤ 7%, RSD ≤ 3%
CVAAS	2.5–25	0.3	Bias ≤ 10%, RSD ≤ 7.7%

表 6.

以不同消化方法獲得固體煤中 Hg, As 定量回收率。

消化方法	標準品/元素	標準含量 (ng)	實際量測含量 (ng)	回收率 (%)
高溫壓消化反應瓶	NIST 2684 /Hg	48.7	34.0	69.8
	NIST 2684 /As	1950	1117	57.1
	NIST 2685 /Hg	29.4	21.5	73.1
	NIST 2685 /As	2415.6	2082	86.2
微波消化	NIST 2684 /Hg	48.7	47.4	97.3
	NIST 2684 /As	853.7	740.2	86.7
	NIST 2685 /Hg	29.4	28.3	96.3
	NIST 2685 /As	2415.6	2244	92.9

ppb), RSD ( $n = 3$ ): 3.05%–7.70%; 以螢光原子吸收光譜儀定量砷可得對砷元素分析之差異 < 3% (濃度範圍 10–352 ppb), RSD ( $n = 3$ ): 0.31%–2.97%。利用微波消化方法消化真實煤樣回收率為 86–97%，能較高溫壓消化反應瓶 57–86% 有良好的微量元素回收率。

本研究著眼於建立有害物定量及移除技術，目的在開發國內尚未建立之中高溫燃煤微量有害物汞、砷定量與去除技術，以符合未來的環保法規要求。

## 誌謝

本文承蒙國科會研究計畫編號：NSC 100-3113-E-008 -004 經費支持，以及核能研究所提供相關技術以及儀器支援，特此感謝。

## 參考文獻

1. F. Vejahati and Z. Xu, *A review Fuel*, **89**, 904 (2010).
2. B. Toole-O'Neil, S. J. Tewart, R. B. Finkelman, and D. J. Akers, *Fuel*, **78**, 47 (1999).
3. Y. E. Yudovich and M. P. Ketris, *International Journal of Coal Geology*, **61**, 141 (2004).
4. 飲用水標準，中華民國八十七年二月四日行政院環境保護署 (87) 環署毒字第 004428 號令訂定發布全文九條 (1998).
5. *Preparing Your Drinking Water Consumer Confidence Report-Guidance for Water Supplier*, US Environmental Protection Agency (1999).

6. *Atomic Spectroscopy: A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System*, PerkinElmer, Inc. (2008).
7. *Method For Chemical Analysis of Water and Waste Method 2184*, EPA-600/4-79-020, Revised (1983).
8. 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 (2006).
9. *PSA 10.055 Millennium Excalibur User Manual*, PS Analytical, UK (2006).



鄭涵文小姐為國立臺灣大學微生物學學士，現任行政院原子能委員會核能研究所研究助理。

Han-Wen Cheng received her B.S. in microbiology from National Taiwan University. She is currently a research assistant at the Institute of Nuclear Energy Research.



余慶聰先生為國立清華大學醫環博士，現任行政院原子能委員會核能研究所副研究員。

Ching-Tsung Yu received his Ph.D. in biomedical engineering and environmental science from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at the Institute of Nuclear Energy Research