

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA2901

無機酸

Acid, Inorganic

容許濃度：見表 1

參考資料：NIOSH 7903 (8/15/94) [1]

基本物性：見表 1

分子式：見表 1  
分子量：見表 1  
別名：見表 1  
CAS No.：見表 1  
RTECS No.：見表 1

| 採                                                                                                                         | 樣 | 分                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 析 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 採樣介質：矽膠管(400mg/200mg)<br>流率：200~500 mL/min<br>採樣體積：最小 3 L<br>最大 100 L<br>樣品運送：例行性<br>樣品穩定性：穩定<br>現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上 |   | 方 法：IC/ECD<br>分析物：F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>注射量：50 μL<br>管柱：一分離管HPIC-AS4A<br>一陰離子抑制管AMMS-1<br>流洗液：1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.7mM NaHCO <sub>3</sub><br>流率：2.0 mL/min<br>計量範圍：見6.1<br>標準樣品：見1.4<br>檢量線範圍：見5.1<br>可量化最低濃度：見5.1<br>分析變異係數(CVa)：見6.3 |   |
| 準 確 度[1]                                                                                                                  |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |   |
| 範圍：見附註二<br>偏差：不顯著<br>總變異係數(CVT)：見附註二<br>準確度：見附註二                                                                          |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |   |
| 適用範圍：50 L空氣樣品，有其分析濃度範圍為0.01~5 mg/m <sup>3</sup> （見方法評估），此方法亦適用於其它無機酸的同時分析。                                                |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |   |
| 干 擾：所有待測酸之鹽類的存在均將造成正誤差。氯氣或次氯酸鹽亦可能造成HCl測定上的干擾。甲酸、乙酸或丙酸存在時亦對氯離子分離造成干擾。IC分離解析度不佳時，可改以較弱的流洗液洗如：1.5mM NaHCO <sub>3</sub> 。     |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |   |

## 1. 試藥

### 1.1 檢量儲備溶液：

10000  $\mu$ g/mL F<sup>-</sup>：溶解22.16克之氟化鈉(NaF)於1 L的去離子水（電阻大於16  $\mu$   $\Omega$ /cm）中。

10000  $\mu$ g/mL Cl<sup>-</sup>：溶解16.48克之氯化鈉(NaCl)於1 L的去離子水（電阻大於16  $\mu$   $\Omega$ /cm）中。

10000  $\mu$ g/mL NO<sub>3</sub><sup>-</sup>：溶解13.38克之硝酸鈉(NaNO<sub>3</sub>)於1 L的去離子水（電阻大於16  $\mu$   $\Omega$ /cm）中。

10000  $\mu$ g/mL SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>：溶解10.31克之硫酸鈉(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)於1 L的去離子水（電阻大於16  $\mu$   $\Omega$ /cm）中。

1.2 流洗液（1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>）：精確稱取 0.76 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>與 0.57 g NaHCO<sub>3</sub>，以去離子水溶解後稀釋至4升，以0.2  $\mu$ m 濾紙過濾後待用。

1.3 再生液（13mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）：精確量取98%濃硫酸 2.8 mL並以去離子水稀釋至 4 L。

1.4 標準溶液之配製：以流洗液稀釋配製最終濃度至1N NaOH溶液調整溶液pH為10左右之 1~15  $\mu$ g/mL； 3~80  $\mu$ g/mL； 2~36  $\mu$ g/mL；1~12  $\mu$ g/mL之標準溶液。

## 2. 設備

- 2.1 採集設備：矽膠管 400mg/200mg，見採樣介質通則。
- 2.2 個人採樣泵：流率 0.2~0.5 L/min。
- 2.3 離子層析儀：備有電導度偵檢器、記錄器以及管柱（含保護管柱，分離管柱，抑制管柱）。
- 2.4 15 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯（PTFE）內襯的蓋子。
- 2.5 3~5 mL的注射針筒（或自動注射器）。
- 2.6 10 mL量瓶。
- 2.7 50~1000  $\mu$ L 微量吸管。
- ※所有玻璃器皿皆經1:1硝酸浸泡2小時後，以蒸餾水或去離子水清洗晾乾備用。
- ※所有玻璃器皿連同瓶蓋確實以去離子水沖洗，以避免硝酸之干擾。
- 3. 採樣
  - 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見通則之採樣。
  - 3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為 200~500 mL/min。應採集的空氣體積約 3~100 L。
  - 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封。
- 4. 脫附效率測定及樣品脫附
  - 4.1 脫附效率測定
    - 4.1.1 見通則之脫附效率。
    - 4.1.2 將矽膠管兩端切開，倒出後段的矽膠，丟棄之。
    - 4.1.3 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的矽膠上。添加量見步驟6.3。
    - 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封，冷藏靜置過夜。
    - 4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。
  - 4.2 樣品脫附
    - 4.2.1 打開矽膠管上膠蓋，分別取出前後段玻璃綿，過濾膜連同矽膠倒入10mL量瓶中，可加少量流洗液沖洗矽膠管內壁以確保矽膠管內吸附之樣品可完全回收。
    - 4.2.2 加入 10mL 1.8mM NaCO<sub>3</sub>/1.7mM NaHCO<sub>3</sub>流洗液，於沸水浴中加熱三十分鐘以上。
      - ※沸水脫附時於超音波震盪器中脫附中可節省時間。
      - ※樣品溶液注射前須以 0.2  $\mu$ m薄膜濾紙過濾。
- 5. 檢量線製作與品管
  - 5.1 檢量線製作
    - 5.1.1 見通則之檢量線製作與品管。
    - 5.1.2 以1.8 mM NaCO<sub>3</sub>/1.7mM NaHCO<sub>3</sub>溶液配製一系列的標準溶液，濃度範圍是 1~15  $\mu$ g F-/mL； 0.5~8  $\mu$ g Cl-/mL； 2~36  $\mu$ g NO<sub>3</sub>-/mL；卅1~12  $\mu$ g SO<sub>4</sub>-2/mL。  
(註：至少應配製5種不同濃度的標準溶液，以建立檢量線。)
    - 5.1.3 將樣品與空白樣品一起分析。
    - 5.1.4 以波峰面積（或高度）對分析物的濃度，繪製檢量線。
  - 5.2 品質管制
    - 5.2.1 見通則之檢量線製作與品管。
- 6. 儀器分析
  - 6.1 儀器分析條件

|             |                                                                                               |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 儀器          | IC/ECD                                                                                        |
| 管柱          | 分離管HPIC-AS4A<br>抑制管AMMS-1                                                                     |
| 流洗液         | 1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.7mM NaHCO <sub>3</sub>                              |
| 再生液         | 13 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                          |
| 流率 (mL/min) | 2.0                                                                                           |
| 計量範圍( μ s)  | F- 100 ; Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 30 ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 10 |

註：以Dionex 2000為例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

※在進行定量分析之前，均應對所使用之市售酸試藥進行純度分析，一般市售之試藥酸之純度H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>為98%，HNO<sub>3</sub>為65%，HCl為37%，HF為40%，若進行分析時發現所使用之試藥酸純度差距過大時，應作純度校正。

※圖譜基線升高或不穩定時得以13mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>再生液處理抑制管柱。

## 6.2 大約滯留時間(retention time)

| 化合物                           | 分 鐘 |
|-------------------------------|-----|
| F-                            | 1.1 |
| Cl-                           | 1.7 |
| Na <sub>3</sub> -             | 3.2 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 6.9 |

## 6.3 脫附效率

| 化 合 物                                | 添加量( μ g) | 平均脫附效率<br>(%) | 分析變異係收CVa<br>(%) |
|--------------------------------------|-----------|---------------|------------------|
| 氟化氫(HF)                              | 20~81     | 94.8          | 3.0              |
| 氯化氫(HCl)                             | 20~81     | 97.2          | 3.4              |
| 硝 酸(HNO <sub>3</sub> )               | 40~159    | 96.9          | 3.7              |
| 硫 酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 20~81     | 99.5          | 1.5              |

採樣介質為 SKC 矽膠管 批號 226-10-03

6.4 注射樣品進入離子層析儀。

6.5 記錄標準溶液、樣品溶液及空白樣品溶液的波峰高度。

6.6 樣品波峰過高(overscale)或空白樣品波峰過小時宜另選其它計量範圍(output range)重新定量。

6.7 以電子積分器或其他適當之波峰高度計算方法，分析結果自檢量線求出。

## 7.計算

7.1 依據測量所得的波峰高度，以檢量線計算出相對應的濃度：

$$C = \frac{(C_s V_s - C_b V_b)}{\quad}$$

V

C：空氣中污染物濃度(mg/m<sup>3</sup>)

\*C<sub>s</sub>：樣品溶液待測濃度(μg/mL)

\*\*C<sub>b</sub>：空白樣品濃度(μg/mL)

V<sub>s</sub>：樣品溶液的體積(mL)(本方法中為10mL)

V<sub>b</sub>：空白樣品溶液的體積(mL)(本方法中為10mL)

V：採集氣體體積(L)

\* 依據測量所得面積，以檢量線求出相對應的濃度(μg/mL)。

\*\*取5~6支矽膠管，求每支矽膠管中所含酸根離子含量，再求取一平均值，以檢量線計算出相對應的濃度(μg/mL)。

## 8. 方法驗證

|                    | 測 試 1                                             | 測 試 2                                             |
|--------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 儀器                 | IC (Dionex 2000i)                                 | IC (Dionex 200i)                                  |
| 溫度<br>分離管柱<br>抑制管柱 | HPIC-AS4A<br>AG4A-1                               | HPIC-AS4A<br>AMMS-1                               |
| 偵測器                | 電導度偵測器                                            | 電導度偵測器                                            |
| 脫附劑                | 流洗液                                               | 流洗液                                               |
| 流洗液                | 1.7mM NaCO <sub>3</sub> /1.8mM NaHCO <sub>3</sub> | 1.7mM NaCO <sub>3</sub> /1.8mM NaHCO <sub>3</sub> |
| 流 率                | 2.0 mL/min                                        | 2.0 mL/min                                        |
| 再生液                | 13mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 13mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               |
| 計量範圍*              | 30 μs                                             | 30 μs                                             |

\*硫酸之計量範圍 10 μs，HF之計量範圍為 100 μs。

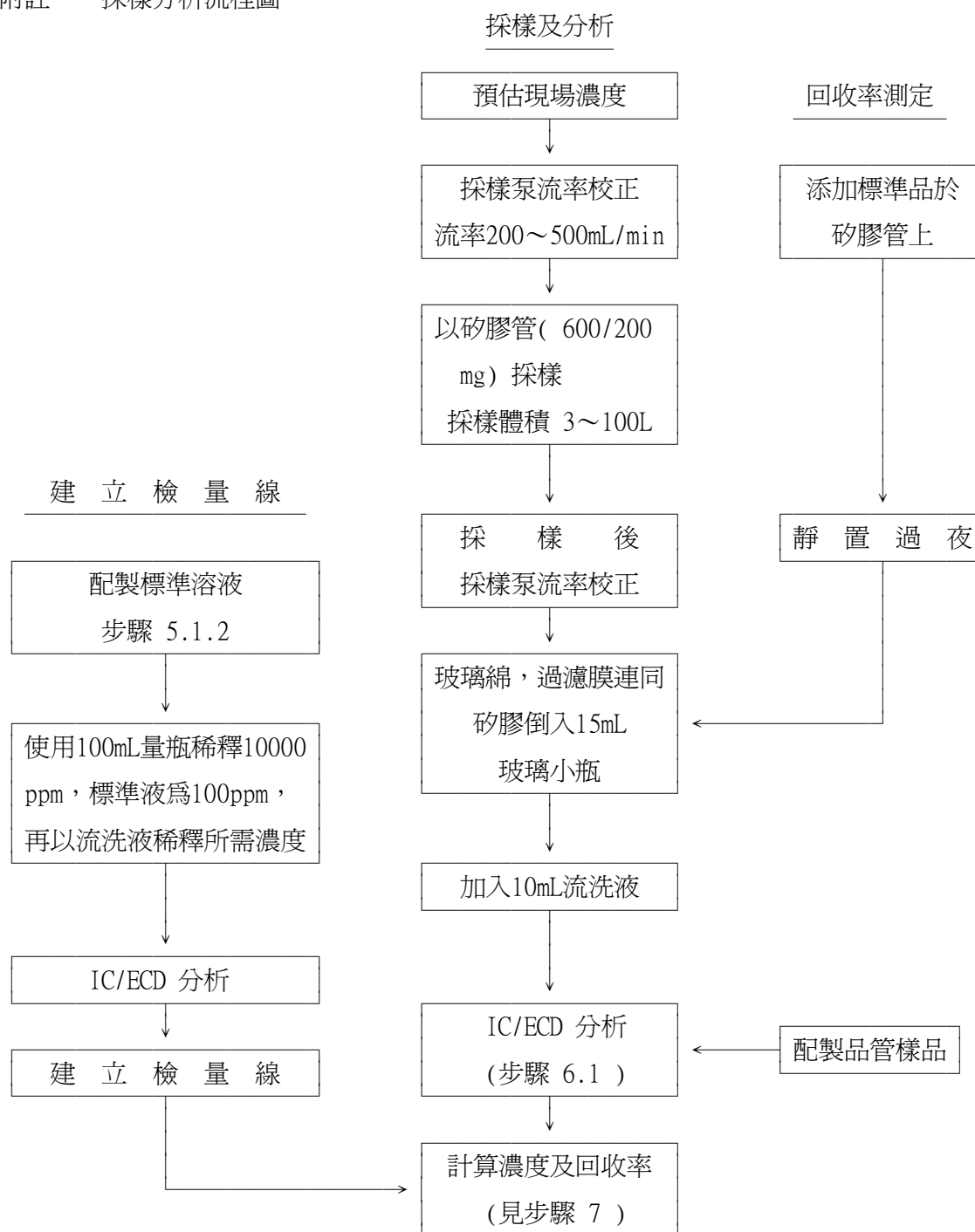
|       |        | HCl   | HF    | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|-------|--------|-------|-------|------------------|--------------------------------|
| 測 試 1 | 平均脫附效率 | 95.7% | 94.5% | 104.4%           | 95.5%                          |
|       | CVa    | 2.6%  | 2.5%  | 2.8%             | 1.3%                           |
| 測 試 2 | 平均脫附效率 | 95.7% | 94.5% | 104.4%           | 95.5%                          |
|       | CVa    | 1.7%  | 0.9%  | 1.3%             | 2.7%                           |

## 9. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 7903, 1994.
- [2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 7, P&CAM 339, U.S. Department of Health and Human Services, Publ.(NIOSH) 82-100 (1982).
- [3] Cassineiii, M.E. and D.G. Tylor. Airborne Inorganic Acids, ACS Symposium Series 149, 137-152(1981).
- [4] Cassineiii, M.E. and P.. Eller. Ion Chromatographic Determination of Hydrogen Chloride, Abstract No. 150, American

- Industrial Hygiene Conference, Chicago, IL(1979).
- [5] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 5, P&CAM 310, U.S. Department of Health and Human Services, Publ.(NIOSH) 79-141 (1979).
- [6] Ibid, P&CAM 268.
- [7] Cassineiii, M.E. Hydrogen Fluoride Report.
- [8] “勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準”，行政院勞工委員會，84年6月。

附註一 採樣分析流程圖



附註二 NIOSH 7903 分析方法

1. 本分析方法是參照P&CAM 339[2]、P&CAM 268[6]分析方法。

## 2. 儀器分析條件：

方 法：IC/ECD

注射量：100  $\mu$ L。

管 柱：離子分離管柱  
離子預分離管柱  
離子抑制管柱

流洗液：3 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 2.4 mM NaHCO<sub>3</sub>

流 率：3 mL/min

計量範圍：10  $\mu$ s full scale

範圍、可量化最低濃度及分析變異係數如下表：

| 化 合 物                                  | 範 圍                  |               | 偏差<br>(%) | 分析變異<br>係 數<br>(CVa, %) | 總變異係數<br>準確度<br>(CVT, %) | 準確度<br>(%) | 可量化最低<br>濃 度<br>( $\mu$ g/樣品) |
|----------------------------------------|----------------------|---------------|-----------|-------------------------|--------------------------|------------|-------------------------------|
|                                        | (mg/m <sup>3</sup> ) | ( $\mu$ g/樣品) |           |                         |                          |            |                               |
| 氟化氫(HF) [7]                            | 0.35~ 6              | 0.5~200       | 0.7       | 5.3                     | 11.6                     | 23.4       | 0.7                           |
| 氯化氫(HCl)[4]                            | 0.14~14              | 0.5~200       | 0.3       | 2.5                     | 5.9                      | 11.9       | 0.6                           |
| 硝酸(HNO <sub>3</sub> ) [3]              | 1.0 ~10              | 3.0~500       | 2.0       | 8.5                     | 18.7                     | 18.7       | 0.7                           |
| 硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )[3] | 0.50~ 2              | 3.0~100       | 2.0       | 2.8                     | 8.7                      | 19.4       | 0.9                           |

## 3. 方法評估

此參考方法建立之初，是以微量注射針添加各不同已知量之酸溶液於矽膠管內，靜置過夜，以流洗液脫附，溶液經離子層析儀測試分析所得。NIOSH 7903分析方法建立時，曾以標準氣體產生器，生成不同量之HCl、HBr、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混酸氣體，並經採樣分析，以評估矽膠管與衝擊瓶的採集效率，以衝擊式採樣器採集 HF 之回收率為106%，分析變異係數為11.6%，矽膠管對 HF 的收集能力為820  $\mu$ g，相當於8小時採樣OSHA PEL 的2至3倍，樣品之穩定度在 25 °C 下可保持至少21天。

表1 基本資料

| 化 合 物<br>及分子量                             | 容許濃度標準(ppm) |            |            |            | mg/m3<br>=1ppm, NTP | 物態 | 熔點<br>(°C) | 沸點<br>(°C) | 密 度<br>(g/mL) | 蒸氣壓<br>kPa(mmHg)<br>20(°C) | 別 名                                                 | CAS No./<br>RTECS No.    |
|-------------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|---------------------|----|------------|------------|---------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|
|                                           | 勞委會         | OSHA       | NIOSH      | ACGIH      |                     |    |            |            |               |                            |                                                     |                          |
| HF<br>(20.01)                             | 3           | 3          | 3          | 3          | 0.818               | 氣態 | -83.1      | 19.5       | 0.987         | 101(760)                   | 氟氫酸/氟化氫/<br>hydrofluoric acid/<br>hydrogen fluoride | 7664-39-3/<br>MW 7875000 |
| HCl<br>(36.46)                            | 5<br>(高)    | C 5        | —          | C 5        | 1.491               | 氣態 | -114.8     | -85.0      | 1.194         | 101(760)                   | 鹽酸/氯化氫/<br>hydrochloric acid/<br>hydrogen chloride  | 7647-01-0/<br>MW 4025000 |
| NH <sub>3</sub><br>(17.03)                | 2           | 2          | 2          | 2          | 2.58                | 液態 | -42.0      | 83         | 1.50          | 0.39(2.9)                  | 硝酸/<br>nitric acid                                  | 7697-37-2/<br>QU 5775000 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(98.08) | 1<br>mg/m3  | 1<br>mg/m3 | 1<br>mg/m3 | 1<br>mg/m3 | 4.08                | 液態 | 3.0        | 290        | 1.84          | <0.0001                    | 硫酸/<br>sulfuric acid                                | 7664-93-9/<br>W 55600000 |