

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA3002

砷

Arsenic

容許濃度
勞委會：0.5 mg/M³(瘤)
OSHA：0.01 mg/M³
NIOSH：0.002 mg/M³ @15 min
ACGIH：0.2 mg/M³
基本物性：
軟金屬、兩性金屬
熔點：848°C
蒸氣壓(As₂O₃)：0.0075Pa (5.6× 10mmHg;
0.45 μg As/M³) @25°C

參考資料：NIOSH 7900 (8/15/94) [1]
分子式：As
分子量：74.92
別名：依化學物之不同而不同
CAS No.：7440-38-2
RTECS No.：CG 525000

採	樣	分	析
採樣介質：纖維素酯濾紙 (0.8 μm) 流率：1~3 L/min 採樣量—最小：30L @0.002mg/M ³ 體積—最大：1000L 樣品運送：例行性 樣品運送：例行性 樣品穩定性：冷藏 現場空白樣品：樣品數的10%或至少二個以上		方 法：Flame AAS 氫化物產法 分析元素：砷 消 化：濃硝酸 3mL；濃硫酸 1mL； 過氧酸 1mL；140°C 最終溶液：加4% H ₂ SO ₄ 至25mL 火 焰：乙炔—空氣之氧化焰 波 長：193.7nm 背景校正：D2 燈管 標準溶液：As溶於4% H ₂ SO ₄ 溶液 範 圍：2~80 ng/mL 可量化最低濃度：2 ng/mL	
準 確 度 [1]		分析變異係數(CV _a)：1.9%	
範圍：未測定 偏差：未測定 總變異係數 (CV _T)：未測定 準確度：未測定			
適用範圍：200L空氣樣品，本方法的有效分析範圍是0.00025~0.01mg/M ³ ，而30L的氣體則為0.002~0.07mg/M ³ 。本方法僅適用在收集粒狀砷，若有三氧化二砷(As ₂ O ₃)蒸氣存在則可採用本會2311方法。本分析方法僅適用在分析樣品中總砷含量。揮發性有機砷化合物如三氧化二砷 (As ₂ O ₃) 蒸氣和砷化氫 (Arsine) 氣體則不適用本分析方法。			
干 擾：可利用D2背景校正方法，以區別原子吸收或背景吸收。			
註：本方法是沿用NIOSH P&CAM 139[3]與NIOSH 7900 (2/15/84) 中砷元素分析方法。方法NIOSH 7901，對揮發性砷化物，採用活性碳管吸收，而以石墨爐原子吸光譜(graphite furnace-AA) 分析。方法NIOSH 7300 (ICP-AE) 也可分析砷元素。			

1. 試藥

- 1.1 濃硝酸：65% HNO₃，分析級。
- 1.2 濃鹽酸：37% HCl，分析級。
- 1.3 濃硫酸：90% H₂ SO₄，分析級。
- 1.4 濃過氧酸：60% HC10₄，分析級。
- 1.5 檢量儲備溶液：以1000 μg As/mL，市售標準溶液配製。
- 1.6 消化用酸 (HNO₃：H₂SO₄：HC10₄=3：3：1)。
- 1.7 蒸餾水或去離子水。
- 1.8 經過濾之壓縮空氣。
- 1.9 乙炔。
- 1.10 氫氣。
- 1.11 氫氧化鈉 (NaOH)。

1.12 硼氫化鈉溶液：3% NaBH₄，溶在1% NaOH中，並經過濾後使用。

2. 設備

2.1 捕集設備：纖維素酯濾紙裝於濾紙匣中，濾紙孔徑 0.8 μm，濾紙直徑 37mm，見通則之採樣介質。

2.2 個人採樣泵：流率約1~3 L/min。

2.3 原子吸收光譜儀：採用空氣—乙炔燃燒頭。

2.4 砷中空陰極管 (hallow cathode lamp, HCL) 或無電極放電管 (electroless discharge lamp, EDL)。

2.5 氫化物發生系統 (hydride generation system) — 附石英燃燒管 (quartz tube)。

2.6 50 mL燒杯，附有錶玻璃。

2.7 量瓶 (volumetric flask)：25 mL 及 50 mL。

2.8 吸管。

2.9 加熱板：可加熱至400℃。

※ 所有玻璃器皿皆經 1 : 1 硝酸浸泡24小時後，以蒸餾水或去離子水清洗後，晾乾備用。

3. 採樣

3.1 個人採樣泵連結濾紙匣，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 1 ~ 3 L/min，應採集的空氣體積約 30~1000 L。

3.3 每張濾紙上的總粉塵量不得超過2mg。

3.4 將濾紙匣加蓋封裝。

4. 回收率測定與樣品前處理

4.1 回收率測定

4.1.1 見通則之脫附效率。

4.1.2 以微量注射針筒取適量的分析物，直接添加於濾紙上，添加量為 0.125~1.250 μg。

4.1.3 於乾淨處晾乾備用。

4.1.4 經消化後進行分析。

4.2 樣品前處理

4.2.1 打開濾紙匣，取出樣品與空白樣品，分別放至乾淨的燒杯中。

4.2.2 加入 5 mL消化用酸，蓋上錶玻璃。試藥空白 (reagent blank) 試驗也從此步驟開始。

4.2.3 置於加熱板上加熱至溶液沸騰，並呈無色。

4.2.4 待溶液蒸發近乾，加入 1 mL濃硝酸及依需要一滴一滴的加入60% HClO₄；重覆步驟 4.3、4.4 兩次以上。(註：避免溶液蒸乾，消化過程需在煙櫃中進行。)

4.2.5 加入 5mL 4% H₂SO₄溶液沖洗錶玻璃及燒杯壁，溶液微微加熱，以溶解殘餘物。

4.2.6 放冷後，將溶液倒入 25mL 的量瓶中，以4 % H₂SO₄ 溶液稀釋至其刻度。(用少許4% H₂SO₄溶液沖洗燒杯壁以避免燒杯中的待測元素漏失，再再將此溶液倒入量瓶，重覆 2 ~ 3 次)。

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 取市售1000 μg As /mL元素的標準溶液，以4% H₂SO₄溶液稀釋10倍，即配成100 μg/mL的 As 溶液，作為儲備溶液，儲備溶液儲存於100mL的玻璃瓶中，每週更新。

5.1.3 加已知量的儲備溶液於盛有4% H₂SO₄ 的10mL量瓶中，再稀釋至

其刻度。所建立之檢量線濃度範圍約為 2~80ng/mL。

(註：至少應配製 5 種不同濃度，以建立檢量線。)

5.1.4 將標準溶液與試藥空白樣品一起分析。

5.1.5 以吸光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。

5.2.2 每隔10個樣品，測試一次標準溶液，以檢查儀器的狀況是否穩定。

5.2.3 原則上每10個樣品，至少測試一次空白添加試驗，亦即添加已知量的 AS於空白濾紙上，經消化後之溶液，以此檢查回收率。

5.2.4 必要時可使用標準添加法，作基質干擾校正。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

儀	器：Flame AAS，氫化產生器
波	長：193.7 nm
燈	管：砷燈管(HCL)
燈管電流：	18 mA/8W
光隙(slit)：	0.7 nm
背景校正：	D2 燈管
火	焰：空氣－乙炔之氧化焰
氣體流率：	
空	氣：9.0 L/min
乙	炔：2.0 L/min
沖提氣體：	Ar, 0.6 L.min
石英管上火焰溫度：	800~1000℃

註：以Perkin Elmer 5100 MHS-10為例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

6.2 分析步驟

6.2.1 準備好砷化氫收集儀品裝置 (arsine generation system)。

6.2.2 取10mL樣品或標準品水樣至砷化氫反應瓶 (arsine reaction flask)。

6.2.3 將砷化氫反應瓶裝及裝有 3% 硼氫化鈉 (NaBH₄) 溶液之 PE瓶，分別裝入氫化物發生系統上。

6.2.4 將連接氫化物發生系統之石英管，導入火焰上。

6.2.5 按下氫化物發生系統之反應推動氫氣，使產生之砷化氫氣體導入火焰上之石英管中。

6.3 測定標準溶液、樣品、空白樣品的吸光度，並加以記錄。

註：如果樣品的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以 4% H₂SO₄稀釋之並重新測定，計算濃度時，需乘以稀釋倍數。

6.3 回收率

添加量 (μg)	平均回收率 (%)	平均 CVa 值(%)
----------	-----------	-------------

7. 計算

$$C = \frac{C_s V_s - C_b V_b}{V}$$

C : 空氣中有害物濃度(mg/M³)

V : 採集氣體體積(L)

C_s : 樣品濃度 (μ g/mL)

C_b : 平均空白樣品濃度 (μ g/mL)

V_s : 樣品溶液體積 (mL)

V_b : 空白樣品溶液體積 (mL)

8. 方法驗證

	測 試 1	測 試 2
儀 器	Flame AAS (PE5100+MH510)	Flame AAS (PE5100+MH510)
分析條件	193.7nm 砷 HCL 18mA/8W 0.7nm D2燈管 空氣-乙炔三氧化焰 9.0 L/min 2.0 L/min Ar, 0.6 L/min 800-1000°C	193.7nm 砷 HCL 18mA/8W 0.7nm D2燈管 空氣-乙炔三氧化焰 9.0 L/min 2.0 L/min Ar, 0.6 L/min 800-1000°C
平均回收率*	91.9% (0.125-1.25 μ g)	99.6% (1.0-4.0 μ g)
分析變異係數 CVa	3.2%	1.3%

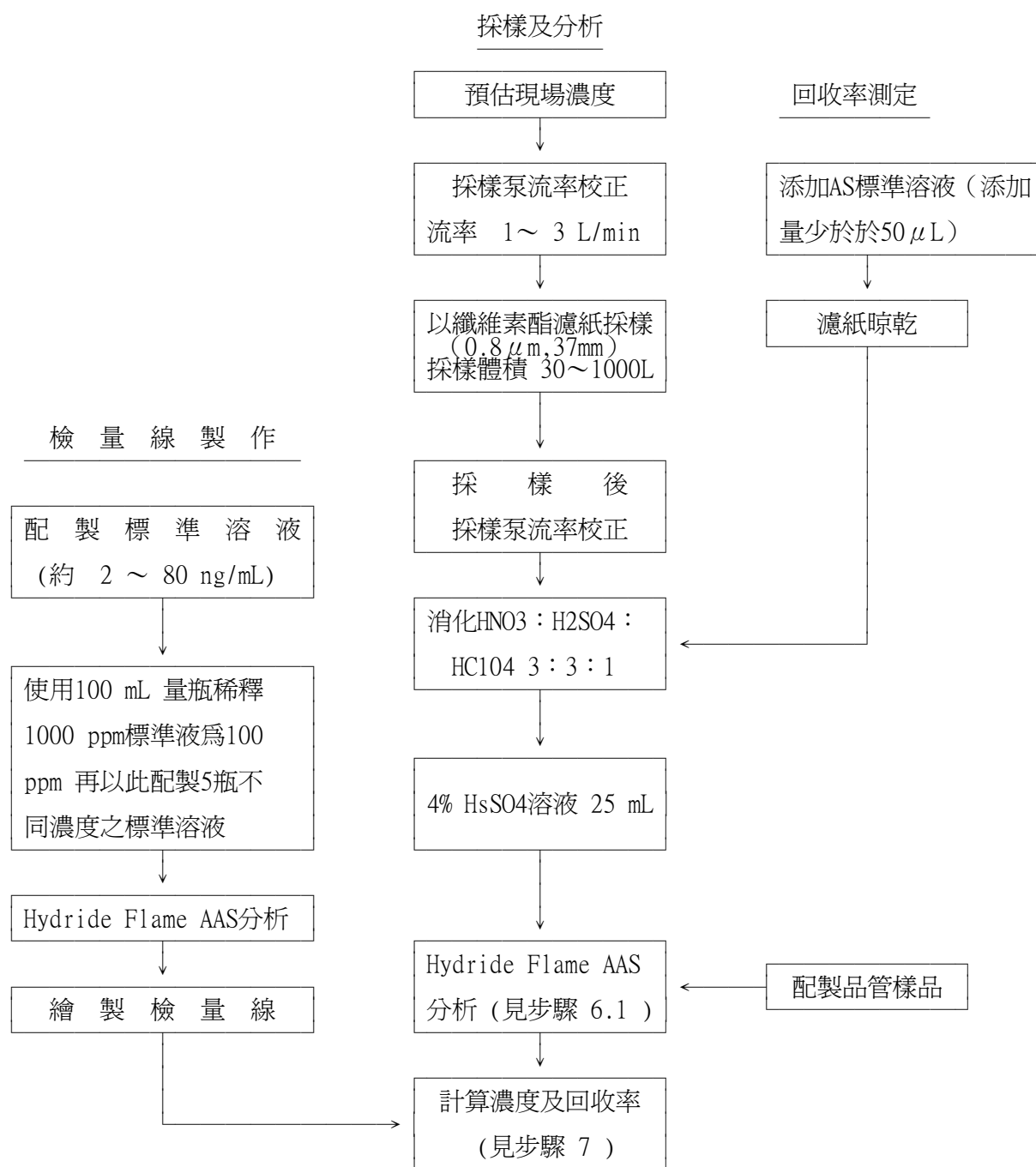
*濾紙為SKC批號9082810纖維素酯濾紙。

9. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 3002, 1994.
- [2] “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，民國84年6月。
- [3] Criteria for a Recommended Standard....Occupational Exposure to Inorganic Arsenic, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, publ. (NIOSH) 75-149, 1975.
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., Vol. P & CAM 139, U.S. Department of Health Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A, 1977.
- [5] 勞工檢查法規彙編，台灣省工礦檢查委員會，75年6月。
- [6] PERKIN-ELMER Manual of MHS-10 Mercury/Hydride System, Perkin

-Elmer Corp., Analytical Instruments, 1978.

附註一 採樣分析流程圖



附註二 所參考分析方法之主要資料

1. 本分析方法是參照NIOSH 7900 (8/15/94) 及P& CAM 139[3]分析方法而成。

2. NIOSH 7900 方法於1976年7月公布。是以添加法 (即以添加分析物於濾紙上) 評估濃度範圍 0.02~3 μg 之樣品。

此方法係依照NIOSH方法7900 (8/15/87) , 另參考Perkin Elmer公司建議之儀器分析方法[6]加以建立。以添加不同量之已知砷(As)標準溶液 (As³⁺) 於空白濾紙上晾乾後經消化分析所得。

本方法針對顆粒狀之砷，其它砷蒸氣或砷化氫氣體，則應參考方法NIOSH 7901等。

—