

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2407

硫酸

分子式：H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  分子量：98.08	Sulfuric acid  參考資料：NIOSH 7903  編輯日期：09/10/91
容許濃度標準(TLV)  OSHA : 1 mg/m <sup>3</sup>  NIOSH : 1 mg/m <sup>3</sup>  ACGIH : 1 mg/m <sup>3</sup>  勞委會 : 1 mg/m <sup>3</sup>  (1ppm=4.08 mg/m <sup>3</sup> @NTP)	基本物性：  氣態；密度：1.84 g/mL  沸點：290℃  熔點：3.0℃  蒸氣壓：<0.0001 Kpa @20℃
別名：Sulfuric acid；oil of vicrid；CAS# 7664-93-9	
採 樣	分 析
採樣介質：矽膠管(400mg/200mg 以玻璃綿分隔)  採樣流速：200~500 mL/min  採樣量：最小—3 L  最大—100 L  採樣運送：例行性  樣品穩定性：穩定  現場空白樣品：樣品數的 10%	方法：IC  分析物：SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  脫附劑：流洗液  最終溶液：10mL  注射量：50 μL  管 柱：(1)分離管柱 HPIC-AS4A  (2)抑制管柱 AMMS-1
準 確 度	
範圍：見方法評估  偏差：不顯著[2,3,6]  全精密度偏差(CV <sub>T</sub> )：見方法評估	流洗液：1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.7mM NaHCO <sub>3</sub>  流 速：2.0 mL/min  偵測器：電導度偵測器(ECD)

	計量範圍：10 $\mu$ S full scale 1v 記錄器：Attenuation 1024 印表速度：0.5cm/min 標準樣品：見 1.4 檢量線範圍：見 5.1 方法偵測極限：2 $\mu$ g/mL[2] 分析精密度偏差(CV <sub>1</sub> )：見 6.5
適用範圍：50L 空氣樣品，其有效分析濃度範圍為 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：所有酸之鹽類的存在均將造成正偏差。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流洗如：1.5mM NaHCO <sub>3</sub> 。	
其它方法：本方法是沿革 P&CAM 339[1]P & CAM268[5]和 NIOSH 7903 分析方法。	

## 1. 試藥

### 1.1 檢量儲備溶液：

10000  $\mu$ g/mL SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:溶解 10.311 克之硫酸鈉(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)於 1L 的去離子水中。

1.2 流洗液(1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.7mM NaHCO<sub>3</sub>)：精確稱取 0.7632 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 與 0.5712gNaHCO<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 2.8mL 並以去離子水稀釋至 4 L。

1.4 標準溶液之配製：以流洗液配製 1~12ppm 之標準溶液，再以 1N NaOH 溶液調溶液 pH~10。

## 2. 設備

2.1 捕集設備：矽膠管 400mg/200mg, 見採樣介質通則。

2.2 個人採樣泵流速：0.3~0.5 L/min。

2.3 離子層析儀:備有電導度偵測器，記錄器以及管柱(含保護管，分離管，抑制管)。

2.4 15mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。

2.5 3~5 mL 注射針筒(或自動注射器)。

2.6 量瓶(volumetric flask)：10 mL。

2.7 微量吸管(Micropipets):50~1000  $\mu$  L。

※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晾乾備用。

※所有玻璃器皿連同瓶蓋確實以去離子水沖洗對內對外，以避免硝酸之干擾。

### 3. 採樣

3.1 切開矽膠管兩端封口

3.2 校正個人採樣泵流速：校正時採樣泵連結矽膠管，進行流速校正。

3.3 採樣泵的流速調於 200~500mL/min，以正確且已知流速之採樣泵採樣，總採集空氣量 3~100 L。

3.4 採樣後蓋上塑膠蓋，並以石臘薄膜加封後運送。

3.5 每組需有 2~10 個現場的空白樣品。

### 4. 樣品前處理

4.1 打開矽膠管上小膠說 C

4.2 分別取出前後段玻璃綿，過濾膜連同矽膠倒入 10mL 量瓶中。

4.3 加入 10mL 1.8mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1.7mM  $\text{NaHCO}_3$  流洗液，於沸水浴中加熱三十分鐘以上。

※可加少量脫附劑沖洗矽膠管內壁以確保矽膠管內吸附之樣品可完全回收。

※沸水脫附時於超音波震盪器中脫附可節省時間。

※樣品注射前須以 0.2  $\mu$  m 過濾膜過濾。

### 5. 檢量與品管

5.1 以 1.8mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1.7mM  $\text{NaHCO}_3$  溶液配製一系列的標準溶液，濃度範圍是 1~12  $\mu$  g  $\text{SO}_4^{2-}$ /mL (由於每個樣品最終溶液體積為 10mL，故此檢量線可測定每個樣品中，含  $\text{SO}_4^{2-}$  量為 10~120  $\mu$  g)。

5.2 建立檢量線時，至少應配製 5 種不同濃度的標準溶液測試分析。

5.3 將樣品、標準溶液及空白樣品一同分析。

5.4 以分析物的波峰面積對分析物的濃度繪製檢量線。

5.5 每隔 10 個樣品，測試一次標準品，以檢查儀器的狀況是否穩定。

5.6 必要時可使用標準添加法，以為背景校正。

## 6. 儀器分析

### 6.1 儀器分析條件:

條 件

儀器 IC/ECD (DIONEX 2000i)

管柱 (1)HPIC-AS4A

(2)AMMS-1

偵測器 電導度偵測器

流洗液 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.7mM NaHCO<sub>3</sub>

流速(mL/min) 2.0

計量範圍(μS) 10

注射量(μL) 50

再生液 13mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

記錄器 SP 4400 積分器 1.05 1.72

印表速度(cm/min) 0.5

Attenuation 1024

※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%，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。

### 6.2 大約滯留時間(Retention time)

化合物 分 鐘

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6.88

### 6.3 脫附效率\*

化 合 物	添加量 (μg)	平均脫附效率 (%)	平均 CV <sub>1</sub> (%)
-------	-------------	---------------	---------------------------

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20~81	99.5	1.53
--------------------------------	-------	------	------

\* 矽膠管 SKC (Cat. No 226-10-03)

回收率均為三~六次(每次均為不同日期)分別添加並測定所得之平均值, 每次添加時各添加量均為三支矽膠管的回收數據平均。

6.4 注射樣品進入離子層析儀, 使用手動或自動注射進樣。

6.5 記錄標準溶液、樣品及空白樣品的波峰面積。

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(OutputRange)重新定量。

6.7 面積計算: 以電子積分器或其他適當之面積計算方法, 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:

$$C = \frac{(C_s V_s - C_b V_b)}{V} \text{ mg/m}^3$$

C : 計算濃度(mg/m<sup>3</sup>)

\*C<sub>s</sub> : 樣品濃度(μg/mL)

\*\*C<sub>b</sub> : 平均空白樣品濃度(μg/mL)

V<sub>s</sub> : 樣品的體積(mL)

V<sub>b</sub> : 空白樣品的體積(mL)

V : 採集空氣量(L)

\* 依據測量所得面積, 以檢量線計算出相對應的濃度(μg/mL)

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

## 8. NIOSH 7903 分析方法

8.1 本分析方法是參照 P&CAM 339[4]、P&CAM268[5]分析方法。

8.2 儀器分析條件

方法: IC/ECD

注射量：100  $\mu$ L

管柱：(1)離子分離管柱

(2)離子預分離管柱

(3)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>

流速：3mL/min

計量範圍：10  $\mu$ S full scale

範圍、預估偵測極限及分析精密度如下表：

化合物	範圍		分析精密度偏差 (CV <sub>1</sub> )	全精密度偏差 (CV <sub>T</sub> )	預估偵測極限 ( $\mu$ g/樣品)
	(mg/m <sup>3</sup> )	( $\mu$ g/樣品)			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [2]	0.50~2	3.0~100	2.8%	0.087	4

### 8.3 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>-0.1 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%，分析精密度偏差為 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。

### 8.4 其他驗證分析方法

	測試 1	測試 2
儀器	IC	IC
管柱		
分離管	HPIC-AS4A	HPIC-AS4A
抑制管	AG4A-1	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	1.7mMNaHCO <sub>3</sub> /1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.7mMNaHCO <sub>3</sub> /1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
流速	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*	30μS	30μS
平均脫附效率	95.5%	98.7%
平均 CV <sub>1</sub> 值	1.31%	2.7%

\* 硫酸之計量範圍 10 μs，HF 之計量範圍為 100 μS。

## 9. 文獻

- (1) 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).
- (2) Cassineiii , M.E. and D.G. Tylor. Airborne Inorganic Acids,ACS Symposium Series 149 , 137-152 (1981).
- (3) Cassineiii , M.E. and P.M. Eller. Ion Chromatographic Determin-ation of Hydrogen Chloride , Abstract No. 150 , American Indus-trial Hygiene Conference , Chicago , IL (1979)
- (4) NIOSH Manual of Analytical Methods , 2nd.ed.,V.5,P&CAM 310,U.S. Department of Health , Education , and Welfare , publ.(NIOSH)79-141(1979).
- (5) Ibid , P&CAM 268.
- (6) Cassineiii , M.E. Hydrogen Fluoride Report (in preparation).
- (7) 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).
- (8) 勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國 77 年 6 月。

測試撰寫人：余榮彬、陳聯燮、謝 看、林淑珍、郭珍蘭、楊素梅

驗 證 人：徐志江、黃榮茂、王文忻、蕭瑞瑩、王錦龍

硫酸  
採樣及分析流程圖

