

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號：CLA3011(等級 A) 砷等元素 ICP 採樣分析方法

元素中文名：表 1	元素英文名：表 1	編輯日期：2005.04.27
容許濃度	參考資料：NIOSH 7300	(08/15/1994)
勞委會：表 2	元素名稱：表 1	
OSHA：表 2	原子量：表 1	
NIOSH：表 2	別名：—	
ACGIH：表 2	CAS No.：表 3	
基本物性：表 1	RTECS No.：表 3	

元素名稱

砷(As)	鉍(Be)	鈣(Ca)	鎘(Cd)	鈷(Co)
鋅(Zn)	銅(Cu)	鐵(Fe)	鋰(Li)	鎂(Mg)
錳(Mn)	鉬(Mo)	鎳(Ni)	鉛(Pb)	銻(Sb)
硒(Se)	錫(Sn)	鈦(Ti)	釩(V)	

採	樣 [1]	分	析
採樣介質：纖維素酯濾紙 (0.8 μm, 37 mm)		方 法：ICP-AES	
流 率：1-4 L/min		分析物：如表 1 所示	
採樣體積：如表 1 所示		消化：65 %硝酸和 60 %過氯酸(4：1, v/v), 5 mL	
樣本運送：例行性		最終溶液：4% HNO ₃ , 1% HClO ₄ , 25mL	
樣本穩定性：28 天@室溫		波 長：如表 4 所示	
現場空白樣本：每批樣本數的 10%，至少需二個以上		標準樣本：分析物溶於 4% HNO ₃ + 1% HClO ₄ 溶液中	
		檢量線範圍：如表 4 所示	
		可量化最低量：如表 4 所示	
		分析變異係數(CV _a)：如表 5 所示	
	準 確 度 [1]		
	範 圍：2.5 μg/樣本~200 μg/樣本		
	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：本方法適用於樣本中表 1 所示元素分析，對於應用於表 1 元素分析時，須確認各化合物可以被消化酸(4：1 HNO₃：HClO₄)灰化。

干 擾：本方法(ICP-AES)最主要的干擾係來自分析時之光譜性干擾，可藉由適當的波長選擇、背景校正或光譜校正係數的方式使干擾減至最低。

安全衛生注意事項：樣本前處理消化步驟必須在抽氣煙櫃中進行。

註：

1.試藥

- 1.1 濃硝酸：65 % HNO₃，分析級。
- 1.2 濃過氯酸：60 % HClO₄，分析級。
- 1.3 消化酸容液：HNO₃ / HClO₄：80 / 20(v/v)，將 4 體積的濃硝酸與 1 體積的濃過氯酸混合。
- 1.4 檢量儲備溶液(Calibration Stock Solution)：1000 μg/mL(或 100 μg/mL) 市售單一或混合標準溶液。
- 1.5 稀釋酸溶液：4 % HNO₃ + 1 % HClO₄，取 50 mL 消化酸容液至 600 mL 去離子水中，再稀釋定量至 1L。
- 1.6 氬氣(Argon)，99.99 %。
- 1.7 蒸餾水或去離子水

2.設備

- 2.1 捕集設備：纖維素酯濾紙置於濾紙匣中，濾紙孔徑 0.8 μm，濾紙直徑 37 mm，見「行政院勞工委員會採樣分析建議方法通則篇」之採樣介質[3]。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 1~4 L/min。
- 2.3 感應耦合電漿原子發散光譜儀(ICP-AES)。
- 2.4 氣體調節閥：ICP-AES 氬氣流量控制用。
- 2.5 燒杯，附錶玻璃：50 mL。
- 2.6 量瓶(Volumetric flask)：10 mL、25 mL、50 mL 及 100 mL。
- 2.7 微量吸管。
- 2.8 加熱板：可加熱至 150 °C。

※所有玻璃器皿皆經 1:1(v/v)硝酸浸泡 24 小時後，以蒸餾水或去離子水清洗
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「行政院勞工委員會採樣分析建議方法通則篇」之採樣[3]。
- 3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣流率為 1~4 L/min，應採集的空氣體積如表 1。

3.3 每張濾紙上的總粉塵量不得超過 2 mg。

3.4 採樣完成將濾紙匣加蓋封裝。

4.回收率測定與樣本前準備

4.1 回收率測定

4.1.1 見「行政院勞工委員會採樣分析建議方法通則篇」之脫附效率[3]。

4.1.2 以微量吸管取各元素相當於 1/2~2PEL 的添加量，直接添加於濾紙上。

4.1.3 晾乾備用。

4.1.4 經消化後進行分析。

4.2 樣本前處理

4.2.1 打開濾紙匣，取出樣本與空白樣本，分別放至乾淨的燒杯中。

4.2.2 加入 5 mL 消化酸溶液，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(120 °C)加熱，直到約剩下 0.5 mL。

4.2.4 加入 2 mL 消化酸溶液，重覆步驟 4.2.3 直到溶液澄清。

4.2.5 移開錶玻璃、用去離子水沖洗至燒杯中。

4.2.6 升高加熱板溫度至 150 °C，加熱溶液至近乾(約 0.5 mL)。

4.2.7 加入 2~3 mL 稀釋酸溶液，以溶解殘餘物。

4.2.8 燒杯冷卻後，將溶液倒入 25 mL 量瓶中。

4.2.9 用稀釋酸溶液定量至 25 mL。

5.檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「行政院勞工委員會採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管[3]。

5.1.2 取市售 1000 μ g/mL 單一標準溶液或 100 μ g/mL 的混合標準溶液，作為檢量儲備溶液。

5.1.3 加入已知量的檢量儲備溶液於盛有稀釋用酸的 100 mL 量瓶中，再稀釋至其刻度，所建立之檢量線濃度範圍見表 5。（註：至少應配製 5

種不同濃度的標準溶液的測試分析，以建立檢量線。)

5.1.4 將樣本、檢量線標準溶液與試藥空白樣本同批一起分析。

5.1.5 以放射光譜線強度(intensity)對分析物的濃度繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見「行政院勞工委員會採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管[3]。

5.2.2 每隔 10 個樣本，測試一次標準溶液，以檢查儀器的狀況是否穩定

5.2.3 每 10 個樣本，測試一次添加試驗，亦即添加已知量的檢量標準溶液於空白濾紙上(例如加入 100 μ L 的 1000 μ g/mL 鎘標準溶液)，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，或以光譜校正係數的方式使光譜干擾減至最低。

6 儀器分析

6.1 儀器分析條件

儀器參數	操作條件
入射操作能量	1200 W
反射能量	<5 W
電漿觀測模式	側向(或軸向)
電漿觀測高度	13 mm
使用氣體	氬氣
霧化氣體流率	0.80 L/min (21 psi)
冷卻氣體流率	12.0 L/min (29 psi)
輔助氣體流率	1.0 L/min (34 psi)
樣本導入流率	2.1 mL/min
注入(內)管直徑	1.2 mm

註：以 ARL3580 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 測定標準溶液、樣本、空白樣本的強度值，並加以記錄。

註：如果樣本的強度值大於儀器測定的線性範圍，需以稀釋酸溶液稀釋之並重新測定，計算濃度時需乘以稀釋倍數。

6.3 回收率：見表 5。

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 : 採樣氣體體積(L)

C_s : 樣本濃度 (μ g/mL)

C_b : 平均空白樣本濃度 (μ g/mL)

V_s : 樣本溶液體積 (mL)

V_b : 空白樣本溶液體積 (mL)

8.方法驗證

儀器參數	測 試 1	測 試 2
廠牌編號	ARL 3580	PE OPTIMA 3000DV
入射操作能量	1200 W	1200 W
反射能量	<5 W	<5 W
電漿觀測模式	側向	軸向
電漿觀測高度	13 mm	13 mm
使用氣體	氬氣	氬氣
霧化氣體流率	0.80 L/min (21 psi)	0.8 L/min
冷卻氣體流率	12.0 L/min (29 psi)	15.0 L/min
輔助氣體流率	1.0 L/min (34 psi)	0.5 L/min
樣本導入流率	2.1 mL/min	1.0 mL/min
注入 (內) 管直徑	1.2 mm	1.2 mm
平均回收率	見表 5	見表 5
分析變異係數 CVa	見表 5	見表 5

註：1.由財團法人工業技術研究院化學工業研究所執行。

2.由國立清華大學原子科學研究所執行。

9.文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method , 4th Ed . NIOSH , Cincinnati , Ohio , Method 7300 , 15 Aug 1994.
- [2] 勞工作業環境空氣中有毒物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國 92 年 12 月。
- [3] 勞工作業環境空氣中有毒物標準採樣分析建議方法通則篇，行政院勞工委員會，民國 84 年 12 月

元素名稱 (符號)	基本物性		採樣體積，L @容許濃度[1]	
	原子量	熔點，℃	最小	最大
砷(As)	74.92	817	5	2000
鈹(Be)	9.01	1278	1250	2000
鈣(Ca)	40.08	842	5	200
鎘(Cd)	112.40	321	13	2000
鈷(Co)	58.93	1495	25	2000
銅(Cu)	63.54	1083	5	1000
鐵(Fe)	55.85	1535	5	100
鋰(Li)	6.94	179	100	2000
鎂(Mg)	24.31	651	5	67
錳(Mn)	54.94	1244	5	200
鉬(Mo)	95.94	651	5	67
鎳(Ni)	58.71	1453	5	1000
鉛(Pb)	207.19	328	50	2000
銻(Sb)	121.75	630	25	2000
硒(Se)	78.96	217	13	2000
錫(Sn)	118.69	232	5	1000
鈦(Ti)	47.90	1675	5	100
釩(V)	50.94	1890	5	2000
鋅(Zn)	65.37	419	5	200

表 2 容許濃度

元素名稱 (符號)	容許濃度(Permissible Exposure Limits, PEL, mg/m ³)			
	勞委會	OSHA[1]	NIOSH[1]	ACGIH[1]
砷(As)	0.5	0.5	0.002	0.01
鈹(Be)	0.002	0.002	0.0005	0.002
鈣(Ca、CaO)	5 (CaO)	5	-	2
鎘(Cd)	0.05	0.05	儘可能低	0.002
鈷(Co)	0.05	0.1	0.05	0.02
銅(Cu)	0.2 (fume)	0.1 (fume)	0.1 (fume)	0.2 (fume)
鐵(Fe、FeO)	10 (FeO)	10	5	5 (fume)
鋰(Li、LiH)	0.025 (LiH)	-	-	-
鎂(Mg)	10	15	10 (fume)	10 (fume)
錳(Mn)	1	5	1	1 (dust)
鉬(Mo)	5	15	10	10
鎳(Ni)	1	1	0.015	1
鉛(Pb)	0.1	0.05	0.05	0.05
銻(Sb)	0.5	0.5	0.5	0.5
硒(Se)	0.2	0.2	0.2	0.2
錫(Sn)	2	2	2	2
鈦(Ti)	10	-	-	-
釩(V)	0.1(V ₂ O ₅ fume)	-	0.05(C)	-
鋅(Zn)	5(ZnO)	-	-	-

表 3 元素名稱、CAS No. 及 RTECS No.

元素名稱 (符號)	CAS No.	RTECS No.
砷(As)	7440-38-2	CG0525000
鈹(Be)	7440-41-7	DS1750000
鈣(Ca)	—	—
鎘(Cd)	7440-43-9	EU9800000
鈷(Co)	7440-48-4	GF8750000
銅(Cu)	7440-50-8	GL5325000
鐵(Fe)	1309-37-1	NO7400000
鋰(Li)	—	—
鎂(Mg)	1309-48-4	OM3850000
錳(Mn)	7439-96-5	OO9275000
鉬(Mo)	7439-98-7	QA4680000
鎳(Ni)	7440-02-0	QR5950000
鉛(Pb)	7439-92-1	OF7525000
銻(Sb)	—	—
硒(Se)	7782-49-2	VS7700000
錫(Sn)	—	—
鈦(Ti)	13463-67-7	XR2275000
釩(V)	1314-62-1	YW1355000
鋅(Zn)	1314-13-2	ZH4810000

表 4 波長、檢量線範圍(測試 1)

元素名稱 (符號)	波長 (nm)	最低濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	最高濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
砷(As)	193.7	0.05	80
鈹(Be)	313.0	0.002	0.32
鈣(Ca)	317.9	0.1	100
鎘(Cd)	226.5	0.002	8
鈷(Co)	228.6	0.01	8
銅(Cu)	324.8	0.02	32
鐵(Fe)	259.9	0.2	100
鋰(Li)	670.8	0.05	4
鎂(Mg)	279.1	0.5	100
錳(Mn)	257.6	0.05	20
鉬(Mo)	202.0	0.1	100
鎳(Ni)	231.6	0.05	100
鉛(Pb)	220.4	0.02	16
銻(Sb)	206.8	0.05	80
硒(Se)	196.0	1.0	32
錫(Sn)	190.0	0.1	100
鈦(Ti)	332.3	0.2	100
釩(V)	292.4	0.01	16
鋅(Zn)	213.9	0.1	100

註：係指方法製訂時建議之檢量溶液濃度配製範圍，實際分析儀器之線性範圍可能更寬。

表 4 波長、檢量線範圍(續) (測試 2)

元素名稱 (符號)	波長 (nm)	最低濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	最高濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
砷(As)	188.979	0.1	100
鈹(Be)	313.107	0.05	10
鈣(Ca)	317.933	0.05	50
鎘(Cd)	214.438	0.01	10
鈷(Co)	238.892	0.01	100
銅(Cu)	324.754	0.05	100
鐵(Fe)	238.204	0.05	100
鋰(Li)	610.364	0.05	100
鎂(Mg)	280.270	0.05	50
錳(Mn)	257.610	0.05	50
鉬(Mo)	202.030	0.05	100
鎳(Ni)	231.604	0.1	100
鉛(Pb)	220.353	0.05	100
銻(Sb)	206.833	0.1	100
硒(Se)	196.026	0.5	100
錫(Sn)	235.484	0.1	100
鈦(Ti)	334.941	0.05	100
釩(V)	292.402	0.01	100
鋅(Zn)	202.548	0.05	100

表 5 平均回收率及分析變異係數(CVa) (測試 1)

元素名稱 (符號)	平均回收率 (%)	分析變異係數(CVa) (%)
砷(As)	92.3	1.8
鈹(Be)	90.0	2.8
鈣(Ca)	91.9	2.2
鎘(Cd)	95.0	1.8
鈷(Co)	111.2	2.0
銅(Cu)	96.8	2.2
鐵(Fe)	86.3	2.5
鋰(Li)	94.8	1.7
鎂(Mg)	93.8	1.7
錳(Mn)	91.4	2.1
鉬(Mo)	91.8	2.2
鎳(Ni)	92.6	2.4
鉛(Pb)	97.0	1.7
銻(Sb)	95.7	1.3
硒(Se)	95.3	2.3
錫(Sn)	93.7	2.2
鈦(Ti)	94.4	1.9
釩(V)	101.4	1.1
鋅(Zn)	90.6	2.1

註： 1. 平均回收率 \geq 75%

2. 分析變異係數(CVa) \leq 7%

3 採樣濾紙為 Gelman Lot No. 3112705 纖維素酯濾紙。

表 5 平均回收率及分析變異係數(CVa)(續) (測試 2)

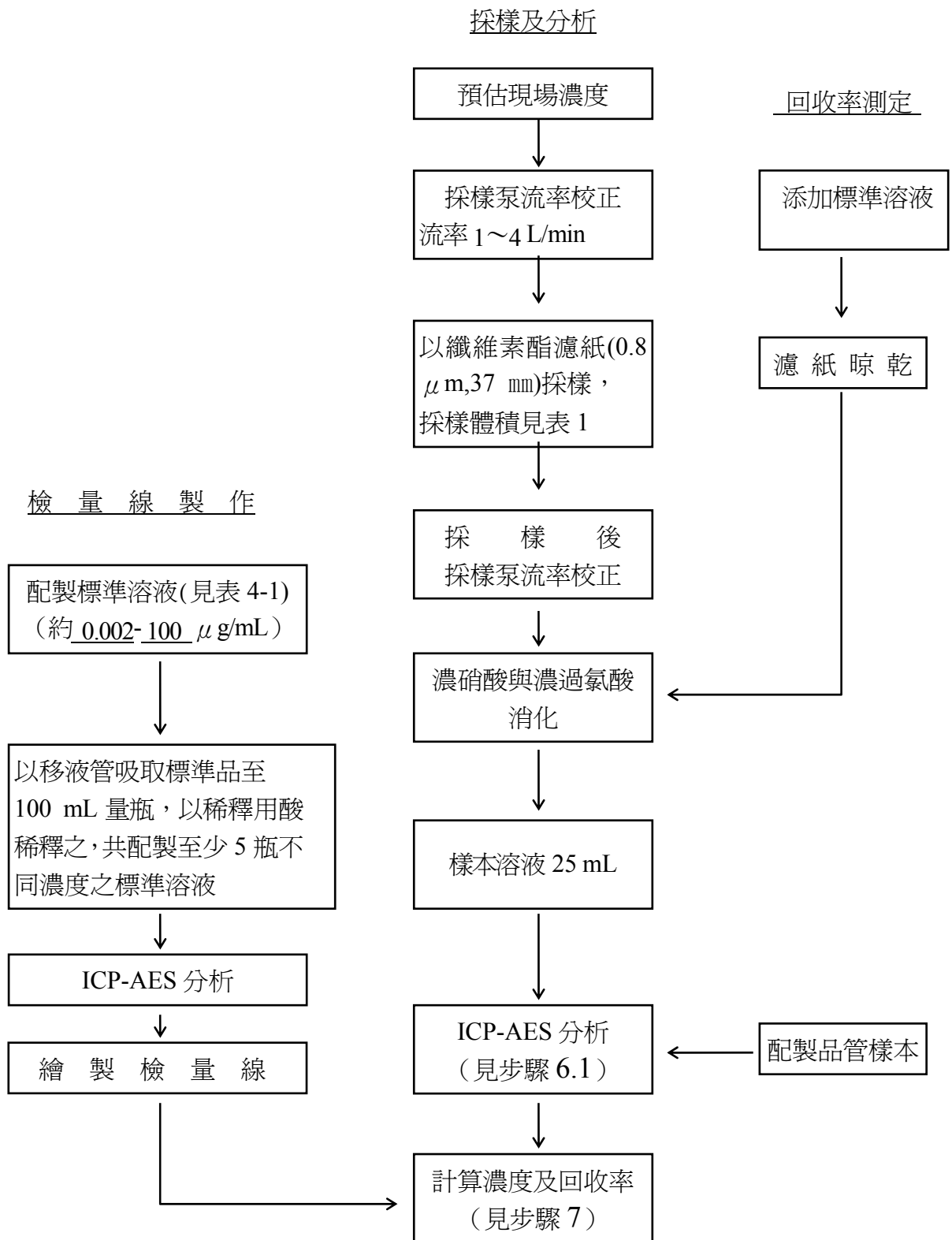
元素名稱 (符號)	平均回收率 (%)	分析變異係數(CVa) (%)
鈣(Ca)	90.4	2.8
鎘(Cd)	95.6	2.3
銅(Cu)	104.9	2.5
鋰(Li)	94.6	2.4
鎂(Mg)	94.2	2.6
錳(Mn)	99.0	2.7
鉬(Mo)	88.3	4.8
鎳(Ni)	96.1	4.4
鉛(Pb)	100.4	2.2
鈦(Ti)	87.0	4.3
釩(V)	93.1	2.7
鋅(Zn)	93.2	2.9

註： 1. 平均回收率 \geq 75%

2. 分析變異係數(CVa) \leq 7%

3 採樣濾紙為 Gelman Lot No. 3112705 纖維素酯濾紙。

附註一 採樣分析流程圖



附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法係參照 NIOSH 7300 分析方法而成 [1]。

2. 儀器分析條件：

方法：ICP/AES

消化：濃硝酸比濃過氯酸(4：1)，5 mL。

最後定量：4% HNO_3 、1% HClO_4 ，25 mL

偵測波長：表 6

測試範圍：依元素變異

預估偵測極限：表 6、表 7

3. 方法評估

7300 方法原始資料已於 1981 年被評估，每個元素的回收率與精確度決定為添加 2.5 μg 和 1000 μg 於濾紙上進行試驗，這個測量依據 Jarrell-Ash Model 1160 ICP 儀器操作手冊進行。

表 6 偵測波長、MCE 上預估偵測極限

元素名稱	波長 nm	預估偵測極限(ng/mL)
Ag	328	1.7
Al	167	4.6
As	189	5.6
Ba	455	0.2
Be	313	0.2
Ca	317	36.3
Cd	226	0.3
Co	228	0.5
Cr	267	0.8
Cu	324	2.7
Fe	259	3.8
K	766	69.3
La	408	1.9
Li	670	0.4
Mg	279	3.9
Mn	257	0.2
Mo	202	0.8
Ni	231	0.8
P	178	3.7
Pb	168	2.5
Sb	206	7.7
Se	196	5.4
Sn	189	1.6
Sr	407	0.2
Te	214	3.1
Ti	334	2.0
Tl	190	3.7
V	292	1.1
W	207	3.0
Y	371	0.5
Zn	213	12.4
Zr	339	0.9

表 7 PVC 上預估偵測極限

元素名稱	波長 nm	預估偵測極限(ng/mL)
Ag	328	1.7
Al	167	4.6
As	189	5.6
Ba	455	0.2
Be	313	0.2
Ca	317	36.3
Cd	226	0.3
Co	228	0.5
Cr	267	0.8
Cu	324	2.7
Fe	259	3.8
K	766	69.3
La	408	1.9
Li	670	0.4
Mg	279	3.9
Mn	257	0.2
Mo	202	0.8
Ni	231	0.8
P	178	3.7
Pb	168	2.5
Sb	206	7.7
Se	196	5.4
Sn	189	1.6
Sr	407	0.2
Te	214	3.1
Ti	334	2.0
Tl	190	3.7
V	292	1.1
W	207	3.0
Y	371	0.5
Zn	213	12.4
Zr	339	0.9