

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA2311

三氧化二砷

Arsenic Trioxide

容許濃度 勞委會：0.5 mg/M³ (以砷計，瘤) OSHA：0.01 mg/M³ (As) NIOSH：0.002 mg/M³ (As) 15分 ACGIH：0.01 mg/M³；致癌物 基本物性： 熔點：275°C 昇華：313°C 蒸氣壓：0.0075 Pa (5.6×10⁻⁵mmHg； 0.45 μg As/M³) @25°C	參考資料：NIOSH 7901 (8/15/94) [1] 分子式：As₂O₃ 分子量：197.84 別名：arsenous acid anhydride; arsenous sesquioxide; arsenolite; claudetite; CAS No.：1327-53-3 RTECS No.：CG 3325000
--	--

採	樣	分	析
採樣介質：纖維素酯濾紙(0.8 μm) (經Na₂CO₃處理過纖維素酯濾紙) 流率：1~3 L/min 採樣體積—最小：30L @ 0.001 mg/M³ —最大：1000L 樣品運送：例行性 樣品穩定性：穩定 現場空白樣品：樣品數的10%或至少二個 以上		方 法：Graphite-Furnace AAS 分析元素：As Na₂CO₃ 消 化：濃硝酸 (HNO₃) 5mL, 250°C 最終溶液：1% 硝酸 (HNO₃), 10mL 石墨爐溫度：120 °C 乾燥50秒 1400 °C 灰化30秒 2100 °C 原子化5秒 注射體積：20 μL 波 長：193.7 nm 背景校正：Zeeman	
準 確 度 [1]		標準溶液：As於1% HNO₃中 檢量線範圍：1-50 ng/mL 可量化最低濃度：1 ng/mL (CVT) 分析變異係數(CVa)：5.0%	
範圍：0.67 ~ 32 mg/M³ 偏差：0.55% 總變異係數 (CVT)：7.5% 準確度：11.9%			

適用範圍：200L空氣樣品，本方法的有效分析範圍是0.001~0.06 mg/M³。本方法所採集的砷粒子化合物均和三氧化二砷相同。

干 擾：背景吸收可利用D2或Zeeman校正，而加入Mg(NO₃)₂可降低損失，相同地其他砷的化合物會造成干擾。

安全衛生注意事項：三氧化二砷危害性分類為第六類6.1組毒性物質。

1. 試藥

- 1.1 濃硝酸：65% HNO₃。
- 1.2 雙氧水：35% H₂O₂。
- 1.3 1% 硝酸：加16mL的65%濃硝酸於去離子水中，並稀釋至1L。
- 1.4 檢量儲備溶液 (calibration stock solution)：As 1000mg/L，取市售的標準溶液，以1% HNO₃ 稀釋至1000mL。
- 1.5 硝酸鎂溶液：
取0.2g高純度的硝酸鎂，以去離子水稀釋至 100mL。
- 1.6 碳酸鈉混合液：
取9.5g的Na₂CO₃ 加入 100mL去離子水，再加入 5mL 甘油。
- 1.7 氫氣。
- 1.8 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37mm。
纖維素酯濾紙以250 μL的碳酸鈉混合液，並保持整片能夠均勻浸泡，接上pump抽氣30-60 L乾淨空氣，隔夜乾燥，且保持一週。

- 2.2 個人採樣泵流率：1~3 L/min。
- 2.3 原子吸收光譜儀：採用石墨式附Zeeman背景校正。
- 2.4 砷中空陰極管(hallow cathode lamp, HCL) 或無極放電管 (electroless discharge lamp, EDL)。
- 2.5 50mL燒杯，附有錶玻璃。
- 2.6 量瓶 (volumetric flask)：10mL。
- 2.7 吸管。
- 2.8 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備用。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結，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，應採集的空气體積約 30~1000L。
- 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準備

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 100 ~ 400 ng。
- 4.1.3 於乾淨處晾乾備用。
- 4.1.4 以消化劑消化後進行分析。

4.2. 樣品前準備

- 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 3 mL濃硝酸及數滴H₂O₂，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（140℃）。
- 4.2.4 待溶液蒸發近乾，加入 3 mL濃硝酸，重覆步驟4.2.3、4.2.4兩次以上。
註：避免溶液蒸乾。消化過程在氣櫃中進行。
- 4.2.5 以 1% HNO₃溶液沖洗錶玻璃及燒杯壁，溶液微微加加熱，以溶解殘餘物。
- 4.2.6 放冷後，將溶液倒入10mL的量瓶中，以 1% HNO₃溶液稀釋至其刻度。（為避免燒杯中的待測元素漏失，須用少許 1% HNO₃溶液沖洗燒杯壁，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 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液，以 1%HNO₃溶液稀釋200倍，即配成 5 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液，作為儲備溶液。
- 5.1.3 加已知量的儲備溶液於盛有(稀釋溶液)的 10 mL量瓶中，再稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍約為 1 ~ 50ng/mL。
(註：至少應配製 5 種不同濃度，以建立檢量線。)
- 5.1.4 將樣品、標準溶液及空白樣品一起分析。
- 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，測試一次標準品，以檢查儀器的狀況是否穩定。

5.2.3 每10個樣品，至少測試一次空白添加試驗(spiked medium blank)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，以作基質干擾校正。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件：

儀 器	GFAAS*			
波 長	193.7nm			
燈 管	砷無電極放電管			
燈管功率	6W			
光柵 slit)	0.70nm			
背景校正	Zeeman			
注射體積	20 μ L			
積分時間	5秒			
Tube Site	Coat Platform			
石墨爐溫度：溫度(°C)	ramp(秒)	hold(秒)	氣體流率(mL/sec)	
室溫	10			
120		50	300	
	10			
150		30	300	
	1			
1400		30	300	
	1			
20		15	300	
	0			
2100		5	0	
	1			
2600		5	300	

* 以PERKIN-ELMER 5100 with Zeeman correction, HGA-600為例，其他廠牌同級之儀器亦可使用，但分析條件另定之。

6.2 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0.1NMNO3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*

化 合 物	添 加 量 (ng)	平均回收率 (%)	分析變異 係數 CVa (%)
砷	100-400	109.4	4.1

* 採樣濾紙為Gelman 批號 GN-4 纖維素酯濾紙。

** 193.7mm 測定時以信號面積計讀5秒。

6.4 計算：以電子積分器或其他適當之面積方法（或高度）計算，分析結果自檢量線上求出。

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（ng/mL）

C_b：平均空白樣品濃度（ng/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

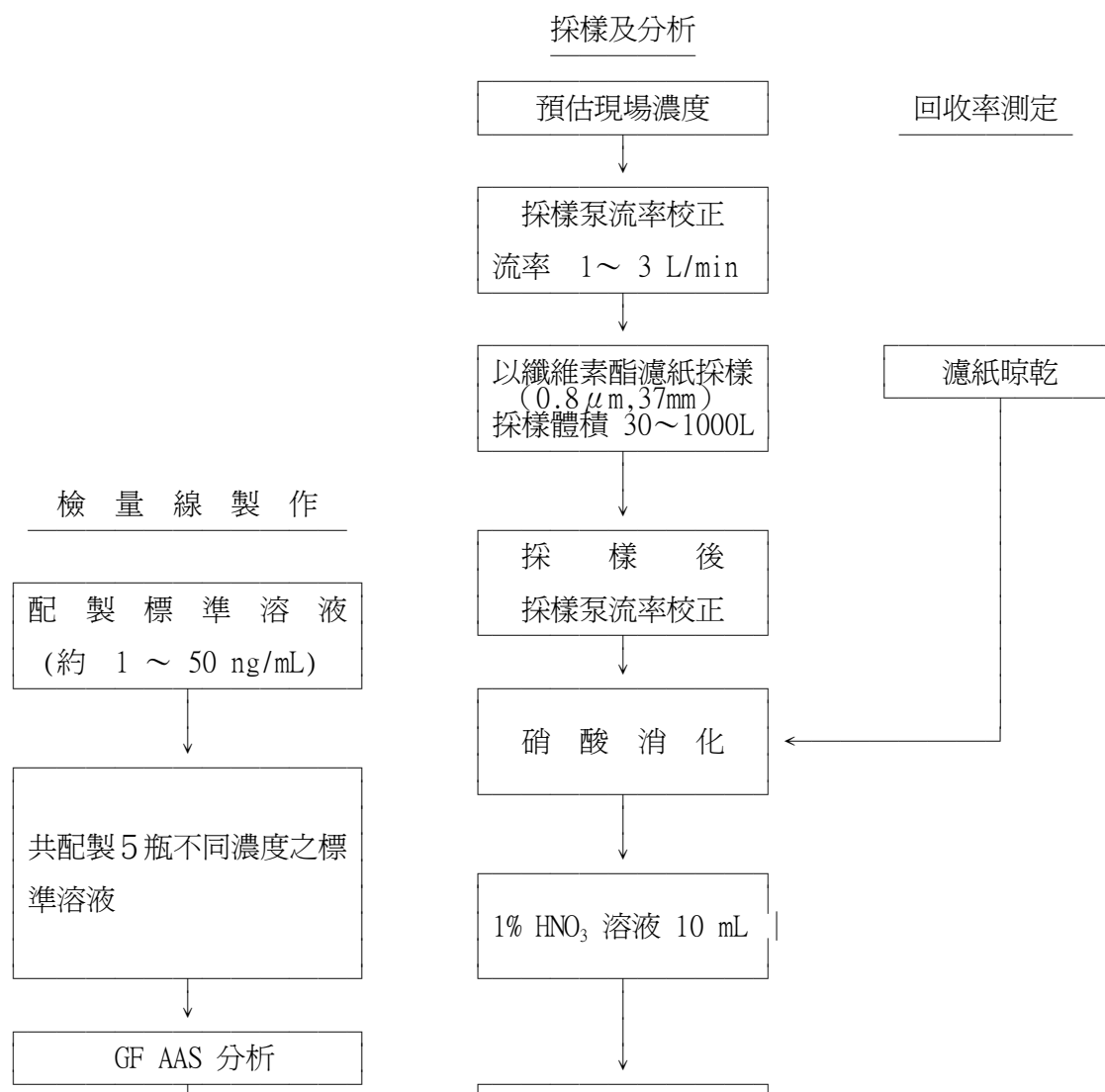
儀 器	GFAAS			
波 長	193.7 mm			
燈 管	砷中空陰極管			
燈管電流	10 mA/V			
光柵(slit)	1.3 nm			
背景校正	無			
注射體積	25 μL			
積分時間	10 秒			
Tube Site	wall			
石墨爐溫度	溫度(℃)	溫度(℃)	hold(秒)	氣體流率(mL/sec)
	80	120	30	200
	150	150	5	200
	1000	1000	30	200
	2800	2800	10	30
	2900	2900	4	200
平均回收率	97.5 %			
CVa值	2.6 %			

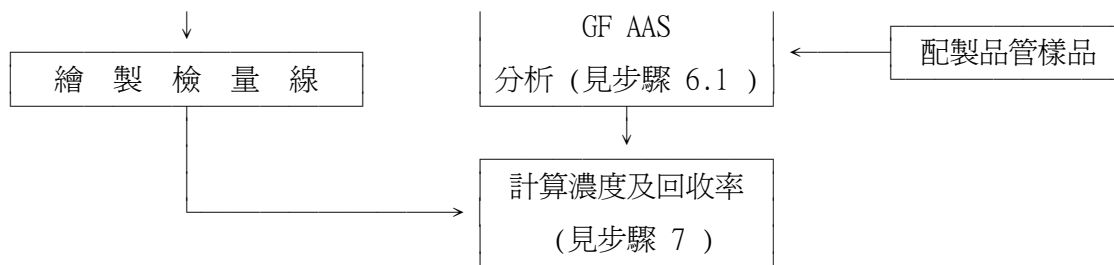
9.文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 7901, 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] Carlin, L. M. C. Colovos, D. Garland, M. E. Jamin, M. Klenck, T. J. Long, and C. L. Nealy. Analytical Methods Evaluation

- and Valibation-As, Ni, W, V, Talc, and Wood Dust, Rockwell International, Final Report on NIOSH Contrace No. 210-79-0060;
- [5] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S309, U.S. Dpartment of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185, 1977.
- [6] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 7, P&CAM 346, U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 82-100, 1982.
- [7] Ibid, V. 3, S309, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C, 1977.
- [8] Ibid, v. 1, P&CAM 173, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-141-C, 1979.
- [9] Ibid, P&CAM 188.
- [10]Ibid, V. 5, P&CAM 173, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 79-141-C, 1979.
- [11]ibid, P&CAM 286.
- [12]Costello, R. J., P. M. Eller, and R. D. Hull. Measurement of Multiple Inorganic Arsenic Species, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 44, 21-28, 1983.

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

本分析方法是沿用 NIOSH 7901 分析方法。

1. 儀器分析條件

方法：GFAAS

分析元素：As

消化：濃硝酸，140°C

最終溶液：1% HNO₃，10mL

波長：197.3 nm

背景校正：Zeeman

標準溶液：As於1% HNO₃中

範圍：0.001-0.06 mg/M³

分析變異係數(CV_a)：5.0%

2. 方法評估

NIOSH 7901分析法是參考 P&CAM 346[4]、S309[5] 和P&CAM[9]改編而成；NIOSH 7300 (ICP-AE) 是針對砷的分析方法，P&CAM 178 [8]、P&CAM180[6]和 P&CAM188[7]不被引用。因為有干擾和感度較差。