

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

2310

溴和氯 Bromine and Chlorine

容許濃度

勞委會：(1) 0.1 ppm[6]

(2) 0.5 ppm[6]

OSHA：(1)0.1 ppm；STEL 0.3ppm

(2)0.5 ppm；STEL 1ppm

NIOSH：(1)0.1 ppm；STEL 0.3ppm[1]

(2)0.5 ppm；STEL 1ppm

ACGIH：(1)0.1 ppm；STEL 0.3ppm

(2)0.5 ppm；STEL 1ppm

((1) 1ppm=6.6mg/m<sup>3</sup>)

((2) 1ppm=3mg/m<sup>3</sup>)

[說明：(1)表溴；(2)表氯]

基本物性：

(1)液體；密度 3.119 g/mL @ 20°C

沸點：58.78°C

蒸氣壓：23.3 kPa(175mmHg) @ 20°C

蒸氣密度(空氣=1) 5.5

(2)氣體；密度 3.214 g/L @ 0°C

沸點：-34.6°C

蒸氣密度(空氣=1) 2.5

參考資料：NIOSH 6011

分子式：(1)Br<sub>2</sub>；(2)Cl<sub>2</sub>

分子量：(1)159.82；(2)70.91

CAS No.(1)：7726-95-6

(2)：7782-50-5

| 採                                           | 樣 | 分                                                                                        | 析 |
|---------------------------------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 採樣介質：濾紙(0.45 μm，銀製薄膜濾紙)                     |   | 方法：IC                                                                                    |   |
| 流率：0.3~1 L/min                              |   | 分析物：溴離子(Br <sup>-</sup> )；氯離子(Cl <sup>-</sup> )                                          |   |
| 採樣體積：最小(1)8L @ 0.1ppm [1]                   |   | 萃取液：3mL 6mM Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ，10分鐘                          |   |
| (2)2L @ 0.5ppm [1]                          |   | 注射量：50 μL                                                                                |   |
| 最大(1) 360L                                  |   | 管柱：(I)分離管柱Dionex HPIC-AG4 保護管(guard) HPIC-AS4分離管                                         |   |
| (2) 90L                                     |   | (II)陰離子抑制管柱 AMMS anion suppressor                                                        |   |
| 樣品運送：例行性 [1]                                |   | 流洗液：0.25mM NaHCO <sub>3</sub> /4mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.78mM p-cyanophenol |   |
| 樣品穩定性：≥30天 @ 25°C [2]                       |   | 流率：1 mL/min                                                                              |   |
| 現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上                    |   | 偵測器：電導度偵測器                                                                               |   |
| 準確度 [1]                                     |   | 計量範圍：10 μS full scale                                                                    |   |
| 範圍:(1)0.07~1.42mg/m <sup>3</sup> (於72L空氣樣品) |   | 標準樣品：分析物Br <sup>-</sup> ，Cl <sup>-</sup> 溶於去離子水中                                         |   |
| (2)0.35~6.77mg/m <sup>3</sup> (於15L空氣樣品)    |   | 檢量線範圍：(1)2.5~500 μg Br <sup>-</sup> /樣品                                                  |   |
| 偏差：不顯著[2]                                   |   | (2)1~160 μg Cl <sup>-</sup> /樣品                                                          |   |
| 總變異係數(CVT):(1)6.9%；(2)7.5%[2]               |   | 可量化最低濃度：(1)1 μg Br <sup>-</sup> /樣品；(2)1 μg Cl <sup>-</sup> /樣品                          |   |
|                                             |   | 分析變異係數(CV <sub>a</sub> )：(1)2.6%；(2)0.7%                                                 |   |

---

適用範圍[1]：於90L空氣樣品中，對Br<sub>2</sub>及Cl<sub>2</sub>的適用範圍分別是0.008~0.4ppm(0.06~2.6mg/m<sup>3</sup>)及0.007~0.5ppm(0.02~1.5mg/m<sup>3</sup>)。本方法的靈敏度足以測STEL樣品。

---

干擾[1]：硫化氫(H<sub>2</sub>S)會引起負干擾。HCl及HBr會引起正干擾。

---

安全衛生注意事項：(1)溴危害性分類為第八類腐蝕性物質及第6.1類毒性物質。

(2)氯危害性分類為第2.3類毒性氣體及第5.1類氧化性物質。

---

## 1. 試藥

1.1 硫代硫酸鈉(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)；溴化鉀(KBr)；氯化鉀(KCl)，分析級。

1.2 去離子水。

1.3 萃取溶液(6mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)：溶解0.474克 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 於 500 mL去離子水中。

1.4 流洗液(0.25mM NaHCO<sub>3</sub>/4mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0.78mM p-cyanophenol)：溶解0.041克NaHCO<sub>3</sub>，0.848克Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及 0.186克p-cyanophenol於2L去離子水中。使用前以0.2 μm濾膜過濾。

1.5 再生液(0.025N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)：溶解 2.8 mL濃硫酸於4L去離子水中，使用前以0.2 μm濾膜過濾。

1.6 檢量儲備溶液：1 mg/mL之(1)Br<sup>-</sup>；(2)Cl<sup>-</sup>，

(1)溶解0.149 克KBr於 100 mL去離子水中。

(2)溶解0.21克 KCl於 100 mL去離子水中。

1.7 標準溶液之配製：以流洗液配製，使用前以0.2 μm濾膜過濾。

(1)2.5~500 μg Br<sup>-</sup>/10mL 之溴標準溶液。

(2)1~160 μg Cl<sup>-</sup>/10mL 之氯標準溶液。

## 2. 設備

2.1 採集設備：於直徑 25 mm長 50 mm，內填充碳的PP(polypropylene)匣式組合，內含(a)前置濾紙(prefilter)(b)銀膜濾紙(silver membrane filter)\*。見通則之採樣介質。

2.2 個人採樣泵：流率約 0.3~1 L/min。

2.3 離子層析儀：備有電導度偵檢器(ECD)、積分器，以及管柱。

2.4 30 mL 廣口具螺旋蓋，棕色瓶或不透明的PE瓶。

2.5 10 mL 之注射針筒。

2.6 10，100 mL 量瓶。

2.7 50~1000 μL 微量吸管。

2.8 鑷子。

\*銀膜濾紙，使用前清洗步驟如下：

1.將一張一張的濾紙置入30 mL棕色廣口瓶中，並加入3mL 6mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

2.使每一張濾紙完全浸在溶液中，至少10分鐘，偶爾搖動。

3.將溶液倒掉，並以去離子水充分清洗瓶內濾紙，直至清潔為止，再將濾紙浸在已清潔的去離子水中數分鐘。

4.將濾紙自瓶中取出，並夾在兩層吸水性好的紙巾中間乾燥之。

5.將清洗後的濾紙存放於購入時的容器中，並夾在兩片紙夾之間，濾紙可穩定保存至少八個月。

## 3. 採樣

3.1 將採樣濾紙匣式組合裝置妥當。

3.2 校正個人採樣泵流率：校正時採樣泵連結採樣濾紙匣，進行流率校正。

3.3 採樣泵流率調於0.3~1 L/min，以正確且已經校正過流率之採樣泵採樣；總採集空氣體積溴為8~360 L，氯為2~90 L。

3.4 採樣後濾紙匣兩端加栓密封後運送。

3.5 每組需有2個以上或至少採樣數10% 現場的空白樣品。

#### 4. 樣品前處理

4.1 於暗室中或紅外光線下，將採集之樣品濾紙匣打開，以鑷子將銀膜濾紙放入棕色小瓶中，加入 3mL 6mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 萃取液，加蓋密封。

注意：鹵化銀化合物具有光反應性，故在樣品取出處理及脫附過程中，應小心與光線隔絕。

4.2 將棕色瓶中濾紙在萃取液中浸10分鐘，偶爾搖動。

注意：鹵化物一旦脫附，樣品即穩定，不再具光反應性。

4.3 打開樣品瓶蓋，加入7mL 流洗液，使最終體積為10mL。

4.4 將樣品以0.2 μm 濾膜過濾後，以自動或手動注射方式，行IC分析。

#### 5. 檢量線製作與品管

5.1 分別配製一系列的標準溶液，濃度範圍是(1)溴：0.25~50 μg Br-/mL (2)氯：0.1~16 μg Cl-/mL。

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或高度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，以為基質干擾校正。

#### 6. 儀器分析

##### 6.1 儀器分析條件

|            | 條件                                                                                         |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 儀器         | 離子層析儀，IC(以Dionexx 2000i為例，或其他廠牌同級儀器亦可使用，但分析條件另定)                                           |
| 管柱         | (I) 保護管柱(HPIC-AG4)<br>分離管柱(HPIC-AS4)<br>(II)陰離子抑制管(AMMS anion suppressor)                  |
| 偵測器        | 電導度偵測器                                                                                     |
| 流洗液        | 0.25mM NaHCO <sub>3</sub> /4mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.78mM 對-氰酚(p-cyanophenol) |
| 流率(mL/min) | 1.0 mL/min                                                                                 |
| 計量範圍(μS)   | 10 μS full scale                                                                           |
| 注射量(μL)    | 50 μL                                                                                      |
| 再生液        | 0.025N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                      |

6.2 注射樣品進入離子層析儀，使用手動或自動注射進樣。

6.3 記錄標準溶液、樣品及空白樣品的波峰面積(或高度)。

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

##### 6.5 脫附效率\*

| 化合物  | PEL (ppm) | 相當採樣體積 (L) | 脫附濃度 (μg) | 平均脫附效率 (%) | 平均CVa值 (%) |
|------|-----------|------------|-----------|------------|------------|
| (1)溴 | 0.1       | 8~32       | 5~20      | 96.1       | 2.6        |
| (2)氯 | 0.5       | 2~8        | 3~12      | 93.5       | 0.7        |

\*SKC(Cat. No 225-1802)銀膜濾紙，批號12050或同等品。

回收率均為三次(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張濾紙的回收數據平均。

#### 7. 計算

7.1 依據量測所得的波峰面積(或高度)，以檢量線計算出相對應的濃度。

$$C (\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - B)}{V}$$

C：計算樣品中溴或氯的分別濃度(mg/m<sup>3</sup>)

W：樣品中溴(Br-)或氯(Cl-)分別的含量(μg)，由檢量線上求出

B：空白樣品平均含量(μg)

V：採集空氣體積(L)

## 8.方法驗證

|      |   | 驗證 1                                                                                |       | 驗證2              |        |
|------|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------|--------|
| 儀器   |   | IC                                                                                  |       | IC               |        |
| 管柱   |   |                                                                                     |       |                  |        |
| 分離管柱 |   | Dionex HPIC AS4A                                                                    |       | Dionex HPIC AS4A |        |
| 抑制管柱 |   | Dionex HPIC AMMS                                                                    |       | Dionex HPIC AMMS |        |
| 保護管柱 |   | Dionex HPIC AG4A                                                                    |       | Dionex HPIC AG4A |        |
| 流洗液  |   | 0.25m NaHCO <sub>3</sub> /4mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ，0.78mM p-cyanophenol |       | 同左               |        |
| 流率   |   | 1.5 mL/min                                                                          |       | 1.5 mL/min       |        |
| 偵檢器  |   | 電導度偵檢器                                                                              |       | 電導度偵檢器           |        |
| 化    | 溴 | 平均<br>脫附效率                                                                          | 96.6% | 平均<br>脫附效率       | 100.3% |
| 合    |   | 平均<br>CVa值                                                                          | 1.9%  | 平均<br>CVa值       | 2.0%   |
| 物    | 氯 | 平均<br>脫附效率                                                                          | 93.6% | 平均<br>脫附效率       | 95%    |
|      |   | 平均<br>CVa值                                                                          | 3.0%  | 平均<br>CVa值       | 1.6%   |

## 9.文獻

[1] NIOSH Testimony on the OSHA Proposed Rules on Air Contaminants, Docket #H020, August 1, 1988.

[2] Cassinelli, M.E. Development of a Solid Sorbent Monitoring Method for Chlorine and Bromine with Determination by Ion Chromatography, In review for submission to Appl.Occup. Environ. Hyg., June, 1990.

[3] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed.; Taylor, D.G., Ed.; U.S. Department of Health Education and Welfare, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health; DHEW (NIOSH) Publication No.77-157, 1977.

[4] Occupational Safety and Health Administration Analytical Laboratory: OSHA Analytical Methods Manual,(Method No. ID-101). American Conference of Governmental Industrial Hygienists: Cincinnati, OH, 1985; Publ. No. ISBN: 0-936712-66-X.

[5] Occupational Safety and Health Administration Analytical Laboratory: OSHA Analytical Methods Manual,(Method No. ID-108). American Conference of Governmental Industrial Hygienists: Cincinnati, OH, 1985; Publ. No. ISBN: 0-936712-66-X.

[6] 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。