

勞動部勞動及職業安全衛生研究所

CLA2310

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/m³)

((2) 1ppm=3mg/m³)

[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)Br₂；(2)Cl₂

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 ⁻)；氯離子(Cl ⁻)	
採樣體積：最小(1)8L @ 0.1ppm [1]		萃取液：3mL 6mM Na ₂ S ₂ O ₃ ，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	
(2) 90L		管(guard) HPIC-AS4分離管	
樣品運送：例行性 [1]		(II)陰離子抑制管柱 AMMS anion suppressor	
樣品穩定性：≥30天 @ 25°C [2]		流洗液：0.25mM NaHCO ₃ /4mM	
現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少		Na ₂ CO ₃ /0.78mM	
需二個以上		p-cyanophenol	
準 確 度 [1]		流 率：1 mL/min	
範圍:(1)0.07~1.42mg/m ³ (於72L空氣樣品)		偵測器：電導度偵測器	
(2)0.35~6.77mg/m ³ (於15L空氣樣品)		計量範圍：10 μS full scale	
偏 差：不顯著[2]		標準樣品：分析物Br ⁻ ，Cl ⁻ 溶於去離子水中	
總變異係數(CVT):(1)6.9%；(2)7.5%[2]		檢量線範圍：(1)2.5~500 μg Br ⁻ /樣品	
		(2)1~160 μg Cl ⁻ /樣品	
		可量化最低濃度：(1)1 μg Br ⁻ /樣品；(2)1 μg	
		Cl ⁻ /樣品	
		分析變異係數(CV _a)：(1)2.6%；(2)0.7%	

適用範圍[1]：於90L空氣樣品中，對Br₂及Cl₂的適用範圍分別是0.008～0.4ppm(0.06～2.6mg/m³)及0.007～0.5ppm(0.02～1.5mg/m³)。本方法的靈敏度足以測STEL樣品。

干擾[1]：硫化氫(H₂S)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(Na₂S₂O₃)；溴化鉀(KBr)；氯化鉀(KCl)，分析級。

1.2 去離子水。

1.3 萃取溶液(6mM Na₂S₂O₃)：溶解0.474克 Na₂S₂O₃ 於 500 mL去離子水中。

1.4 流洗液(0.25mM NaHCO₃/4mM Na₂CO₃/0.78mM p-cyanophenol)：溶解0.041克NaHCO₃，0.848克Na₂CO₃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 H₂SO₄)：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⁻；(2)Cl⁻，

(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⁻/10mL 之溴標準溶液。

(2)1～160 μg Cl⁻/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 Na₂S₂O₃。

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 Na₂S₂O₃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 μ m 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 μ g Br-/mL (2)氯：0.1~16 μ g 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) 分離管柱(HPIC-AS4) (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 ₃ /4mM Na ₂ CO ₃ /0.78mM 對-氰酚(p-cyanophenol)
流率(mL/min)	1.0 mL/min
計量範圍(μ S)	10 μ S full scale
注射量(μ L)	50 μ L
再生液	0.025N H ₂ SO ₄

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 (μ g)	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/m³)

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		Dionex HPIC AS4A		Dionex HPIC AS4A	
分離管柱		Dionex HPIC AMMS		Dionex HPIC AMMS	
抑制管柱		Dionex HPIC AG4A		Dionex HPIC AG4A	
保護管柱					
流洗液		0.25m NaHCO ₃ /4mM Na ₂ CO ₃ ，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 脫附效率	96.6%	平均 脫附效率	100.3%
合		平均 CVa值	1.9%	平均 CVa值	2.0%
物	氯	平均 脫附效率	93.6%	平均 脫附效率	95%
		平均 CVa值	3.0%	平均 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。