

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2330

氯

分子式：Cl₂ 分子量：70.91	Bromine and Chlorine 參考資料：NIOSH 6011 編輯日期：11/18/91
容許濃度標準(TLV) OSHA：0.5ppm；STEL 1ppm NIOSH：0.5ppm；STEL 1ppm ACGIH：0.5ppm；STEL 1ppm 勞委會：1ppm [6] (1 ppm=2.90 mg/m³)	基本物性： 氣體;密度 3.214g/L @ 0°C； 沸點 -34.6°C； 蒸氣密度(空氣=1) 2.5
化合物別名：CAS# 7782-50-5	
採 樣	分 析
採樣介質：濾紙(0.45μm,銀製薄膜濾紙) 採樣流速：0.3~1L/min 採樣量：—最小：2L @ 0.5ppm —最大：90L 樣品運送：例行性 樣品穩定性：≥30 天 @ 25°C [2] 現場空白樣品：樣品數的 10%(≥2)	方法：IC 分析物：氯離子(Cl⁻) 萃取液：3mL 6mM Na₂S₂O₃，10 分鐘 注射量：50μL 管 柱：(I)分離管柱 Dionex HPIC-AG4 保護管 (guard) HPIC-AS4 分離管 (II)抑制管柱 AMMS anion suppressor
準 確 度	流洗液：0.25mM NaHCO₃/4mM Na₂CO₃/0.78mM p-cyanophenol 流 速：1mL/min 偵測器：電導度偵測器
範圍：0.35~6.77mg/m³(於 15L 空氣樣品) 偏差：不顯著 [2] 全精密度偏差(CV_T)：0.075 [2]	

	計量範圍：10 μ S full scale 標準樣品：分析物 Br ⁻ ,Cl ⁻ 溶於去離子水中 檢量線範圍：1 ~160 μ g Cl ⁻ /樣品 方法偵測極限：1 μ g Cl ⁻ /樣品 分析精密度偏差(CV ₁)：0.0083
適用範圍：於 90L 空氣樣品中，Cl ₂ 的適用範圍分別是及 0.007~0.5ppm(0.02~1.5mg/m ³)。本方法的靈敏度足以測 STEL 樣品。	
干 擾：硫化氫(H ₂ S)會引起負干擾。HCl 會引起正干擾,對每個樣品的干擾可達 15 μ g。若連續採樣則 HBr 會引起正干擾。	
方法來源：本方法是參考 NIOSH 6011 方法而成。	

1. 試藥

1.1 硫代硫酸鈉(Na₂S₂O₃),試藥級。

1.2 去離子水。

1.3 萃取溶液：6mM Na₂S₂O₃，溶解 0.474 克 Na₂S₂O₃ 於 500mL 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 2 L 去離子水中。使用前以 0.2 μ m 濾膜過濾。

1.5 再生液：0.025N H₂SO₄，溶解 2.8mL 濃 H₂SO₄*於 4L 去離子水中，使用前以 0.2 μ m 濾膜過濾。

1.6 檢量儲備溶液: 1mg/mL 之 Cl⁻，溶解 0.21 克 KCl 於 100mL 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 μ m 濾膜過濾。1~160 μ g Cl⁻/10mL 之氯標準溶液。

* 硫酸對皮膚，眼睛及黏膜具強烈腐蝕性,使用時，穿著適當防護衣物，並在煙櫃中進行。

2. 設備

2.1 捕集設備：於 25mm 直徑 50mm 長,內填充碳的 PP(polypropylene)匣式組合,內含 (a) prefilter (b) 銀製薄膜濾紙(silver membranefilter)※。見採樣介質通則。

2.2 個人採樣泵流速：0.3~1L/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、預分離管、分離管、抑制管)。

2.4 30mL 廣口具螺旋?棕色瓶或不透明的 PE 瓶。

- 2.5 10mL 注射針筒。
- 2.6 量瓶(volumetric flask)：10, 100mL。
- 2.7 微量吸管(Micropipets): 50~1000 μ L。
- 2.8 鑷子。
- ※銀製薄膜濾紙,使用前必需先清洗,參附錄。

3. 採樣

- 3.1 將採樣濾紙匣式組合裝置妥當。
- 3.2 校正個人採樣泵流速：校正時採樣泵連結採樣濾紙匣，進行流速校正。
- 3.3 採樣泵的流速調於 0.3~1L/min，以正確且已知流速之採樣泵採樣，總採集空氣量，氯為 2~90L。
- 3.4 採樣後濾紙匣兩端加栓密封後運送。
- 3.5 每組需有 2~10 個現場的空白樣品。

4. 樣品前處理

- 4.1 於暗室中或在紅外光線下，將採集之樣品濾紙匣打開,以鑷子將銀製薄膜濾紙放入棕色小瓶中，加入 3mL 6mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取液,加?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 打開樣品瓶說 A 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. 檢量與品管

- 5.1 分別配製一系列的標準溶液，濃度範圍是氯 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. 定量

- 6.1 儀器分析方法:離子層析儀的條件如下：

條 件

儀器 離子層析儀,IC

管柱(I) HPIC-AG4(guard)

HPIC-AS4(column)

(II) AMMS anion suppressor

偵測器 電導度偵測器

流洗液 0.25mM NaHCO₃/4mM Na₂CO₃/0.78mM p-cyanophenol

流速(mL/min) 1mL/min

計量範圍(μS) 10 μS full scale

注射量(μL) 50 μL

再生液 0.025N H₂SO₄

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。

6.4 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。

6.5 脫附效率⊕：

化 合 物	TLV (ppm)	相當採樣量 (L)	脫附濃度 (μg)	平均脫附效率 (%)	平均 CV ₁ (%)
氯	0.5	2-8	3-12	93.51	0.66

⊕SKC (Cat. No 225-1802) Silver Membrane,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 依據測量所得的波峰面積，以檢量線計算出相對應的濃度:

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

C：計算樣品中溴或氯的分別濃度(mg/m^3)
W：樣品中氯(Cl^-)分別的含量(μg),由檢量線上求出
B：平均空白樣品濃度(μg)
V：採集空氣量(L)

8. NIOSH N6011 分析方法

8.1 除本分析方法外，P&CAM 209(比色法)[3]，OSHA 方法 ID 101[4]及 ID 108[5]亦可作為分析方法。

8.2 儀器分析條件

方法：離子層析法,電導度偵測器

注射量： $50\mu\text{L}$

管柱：(1)分離管柱 Dionex HPIC-AS4A

(2)預分離管柱 MFC-1,保護管柱 HPIC-AG4A

(3)抑制管柱 AMMS anion suppressor

流洗液： $0.25\text{mM NaHCO}_3/4\text{mM Na}_2\text{CO}_3/0.78\text{mM p-cyanophenol}$

流速： $2\text{mL}/\text{min}$

計量範圍： $10\mu\text{S full scale}$

範圍： $2\sim 50\mu\text{g Cl}^-/\text{樣品}$ [2]

預估偵測極限： $0.6\mu\text{g Cl}^-/\text{樣品}$ [2]

分析精密度： $0.067 @5.3\sim 100\mu\text{g}/\text{樣品}$ [2]

8.3 方法評估

本方法是利用氣體產生器製造 Cl_2 ，並分別在高(80%)及低(20%)相對濕度下，進行評估[2]。樣品分別取四種不同濃度，其範圍是氯 $0.354\sim 6.77\text{mg}/\text{m}^3$ 。 Cl_2 的總回收率為 98.6%，精密度偏差，CVr 為 6.7%。含 Cl_2 的樣品,於 25°C 下，可穩定保存 30 天(回收率為 $103\pm 4\%$)，而於 5°C 下，可穩定保存 60 天(回收率為 $101\pm 3\%$)。

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	Dionex HPIC AS-4A	Dionex HPIC AS-4A
抑制管	Dionex HPIC AMMS	Dionex HPIC AMMS-1

保護管		Dionex HPIC AG-4A	Dionex HPIC AG-4A
流洗液		0.25m NaHCO ₃ /4mM	0.25m NaHCO ₃ /4mM
		Na ₂ CO ₃ , 0.78mM	Na ₂ CO ₃ , 0.78mM
		p-cyanaphenol	p-cyanaphenol
流速		1.5 mL/min	1.5 mL/min
偵測器		電導度偵測器	電導度偵測器
氯	平均脫附效率	93.62%	9.5%
	平均 CV ₁ 值	2.97%	1.58%

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: ILO/NIOSH 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: ILO/NIOSH 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：王文忻、王錦龍

驗 証 人：黃榮茂、柏雅玲、林輝宏

附錄：

銀製薄膜濾紙之清洗步驟：

1. 將一張一張的濾紙置入 30mL 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。

氯

採樣及分析流程圖

