

行政院勞工委員會
勞工安全衛生研究所採樣分析參考方法

RM008A	溴化氫	HYDROGEN BROMIDE	12/04/1996
容許濃度		參考資料：NIOSH 7903 8/15/1994 [1]	
勞委會：3 ppm[3]		分子式：HBr	
OSHA：3 ppm		分子量：80.92	
NIOSH：3 ppm, Ceiling		別名：hydrobromic acid	
ACGIH：3 ppm, Ceiling (1ppm= 3.31 mg/m ³)		CAS No.：10035-10-6	
基本物性：		RTECS No.：MW3850000	
液態或氣態：密度 2.16 g/mL@ 20 °C			
沸點：-66.8 °C			
熔點：-88.5 °C			
蒸氣壓：>101 kPa(>760 mm Hg)@ 20 °C			
採	樣	分	析
採樣介質：矽膠管 (400mg/200mg 以玻璃綿分隔)		方法：IC/ECD	
流 率：200~500 mL/min		分析物：Br ⁻	
採樣體積：最小 3 L[1] 最大 100 L		脫附溶劑：流洗液(最終溶液：10mL)	
樣品運送：例行性		注射量：50 μL	
樣品穩定性：15 天，室溫		儀器分析條件：	
現場空白樣品：每批樣品數的 10%，至少需 二個以上		管柱：(1)分離管柱 HPIC-AS4A，25cm× 2mm ID (2)保護管 AG4A-SC (3)陰離子抑制管 AMMS-1，25cm× 2mm ID	
準 確 度 [1]		流洗液：1.8 mM Na ₂ CO ₃ /1.7mM NaHCO ₃	
範 圍：2 ~ 20 mg/m ³ (3-960μg/樣品)		流 率：2.0mL/min	
偏 差：2.0 %		計量範圍：全幅 10μS	
總變異係數(CV _T)：7.4%		標準樣品：10000ppmNaBr 水溶液溶於 10mL 水中	
準確度：±16.5 %		檢量線範圍：1.0~15 μg/mL	
		可量化最低濃度：1.0 μg/mL	
		分析變異係數(CV _a)：1.2%	
適用範圍[1]：50L 空氣樣品，其有效分析濃度範圍為 0.01~5mg/m ³ ，此方法亦適用於其它無機 酸(如硫酸、硝酸、磷酸、鹽酸、氫氟酸等)的同時分析。			
干 擾[1]：所有酸之鹽類的存在均將造成正偏差。矽膠管在空氣中約會吸收 30%的 Cl ₂ 及 Br ₂ 而影響 Cl ⁻ 或 Br ⁻ 之分析。IC 分離解析度不佳時，可改以較弱的流洗液如 Na ₂ B ₄ O ₇ ，以改善其分離效果。			
安全衛生注意事項：溴化氫為第八類腐蝕性物質，會刺激眼、鼻、喉、肺，高度暴露時會引起 肺水腫而導致死亡。			
註：本方法有標出參考文獻處，指內容係直接引用該文獻。			

1. 試藥

1.1 脫附劑：1.8mM Na₂CO₃/1.7mM NaHCO₃，10 mL。

1.2 分析物：溴化氫(分析級)。

1.3 再生液：13mM H₂SO₄，4L。精確量取 98%濃硫酸 2.8mL，並以去離子水稀釋至 4L。

1.4 流洗液：1.8mM Na₂CO₃/1.7mM NaHCO₃，4L。精確稱取 0.7632g Na₂CO₃ 與 0.5712g NaHCO₃，以去離子水溶解後稀釋至 4L，以 0.2μm 濾紙過濾後待用。

1.5 檢量儲備溶液：10000ppm NaBr 水溶液，溶解 0.1288g 的溴化鈉(NaBr)於 1L 的去離子水中。

2. 設備

2.1 採集設備：矽膠管 400 mg/ 200 mg，見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣介質”[4]。

2.2 個人採樣泵：流率約 200~500 mL/ min。

2.3 離子層析儀：備有電導度偵檢器(ECD)、積分器，以及管柱(含保護管、分離管、抑制管)。

2.4 15 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。

2.5 3~5 mL 注射針筒(或自動注射器)。

2.6 10 mL 量瓶。

2.7 50-1000 μL 微量吸管(Micropipets)。

※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晾乾備用。

※所有玻璃器皿連同瓶蓋須確實以去離子水沖洗其內外，以避免硝酸之干擾。

3.採樣

3.1 個人採樣泵連結矽膠管(400 mg/ 200 mg)，進行流率校正，見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣”[4]。

3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為 200~500 mL/ min，應採集的空氣體積約 3~100 L。

3.3 採樣後蓋上塑膠蓋，並以石蠟薄膜加封後運送。

4.回收率測定與樣品前處理

4.1 脫附效率測定

4.1.1 見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之脫附效率”[4]。

4.1.2 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入 10 mL 的量瓶中，並以脫附劑稀釋至其刻度；添加量為 15~60 μg 。

4.1.3 以 IC 分析之。

4.2 樣品前處理

4.2.1 打開矽膠管上小膠蓋。

4.2.2 分別取出前後段玻璃綿，將前、後段矽膠分別倒入 2 個不同 10 mL 量瓶中。

4.2.3 在 10mL 量瓶中，加入 10mL 1.8mM Na_2CO_3 /1.7mM NaHCO_3 流洗液，於沸水浴中加熱 30 分鐘以上*。

*沸水脫附時可於超音波震盪器中盪震脫附。

*樣品注射分析前須以 0.45 μm 過濾膜過濾。

5.檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之檢量線製作與品管”[4]。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有脫附劑的 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 1~15 $\mu\text{g Br}^-/\text{mL}$ 。(由於每個樣品最終體積為 10 mL，故此檢量線可測定每個樣品中含 Br 量為 10-150 μg)

(註：至少應配製 5 種不同濃度，以建立檢量線。)

5.1.3 將樣品與空白樣品一起分析。

5.1.4 以波峰面積（或高度）對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之檢量線製作與品管”[4]。

6 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條	件
儀器	IC/ECD	
管柱	(1)分離管柱 HPIC-AS4A，25cm× 2mm ID (2)抑制管 AMMS-1，25cm× 2mm ID	
流洗液	1.8mM Na_2CO_3 /1.7mM NaHCO_3	
流率(mL/min)	2.0	
再生液	13mM H_2SO_4	
計量範圍(μS)	10	
注射量(μL)	50	

註：以 DIONEX 2000i 為例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

※在進行定量分析之前，均應對所使用之市售酸試藥進行純度分析，一般市售之試藥酸之純度 HBr 為 47%，若進行分析時發現所使用之試藥酸純度差距過大時，應作適度校正。

6.2 大約滯留時間

化合物	滯留時間 (分鐘)
溴化氫	2.57

6.3 回收率*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體積 (L)	添加量 (µg/sample)	平均回收效率 (%)	分析變異係數 CVa(%)
溴化氫	3	1.5-6	15-60	97.8	1.2

* 採樣介質批號：SKC 226-10-03 矽膠管(400mg/200mg)，回收率均為三~六次，每次均為不同日期)分別添加並測定所得之平均值，每次測定時各添加量均為三支矽膠管的回收數據平均。(採集介質可採用其他廠牌的同級品)

6.4 注射樣品進入離子層析儀，使用手動或自動注射進樣。

6.5 以電子積分器或其他適當方法計算面積，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：樣品溶液濃度 (µg/mL)

** C_b：平均空白樣品溶液濃度 (µg/mL)

V_s：樣品溶液體積 (mL)

V_b：空白樣品溶液體積 (mL)

*依據測量所得面積，檢量線計算出相對應的濃度(µg/mL)

**取 5~6 支矽膠管，求每支矽膠管中所含酸陰離子含量，再求取一平均值，以檢量線計算出相對應的濃度(µg/mL)。

8.方法驗證

	測 試 1	測 試 2
儀器	IC/ECD	IC/ECD
分析條件		
管柱		
分離管	HPIC-AS4A , 25cm× 2mm ID	HPIC-AS4A , 25cm× 2mm ID
抑制管	AG4A-1 , 25cm× 2mm ID	AG4A-1 , 25cm× 2mm ID
脫附劑	流洗液	流洗液
流洗液	1.7mM NaHCO ₃ /1.8mM Na ₂ CO ₃	1.7mM NaHCO ₃ /1.8mM Na ₂ CO ₃
流率	2 mL/min	2 mL/min
再生液	13 mM H ₂ SO ₄	13 mM H ₂ SO ₄
計量範圍	10 μs	10 μs
平均回收率	96.4%	101.5%
CVa	2.3%	3.4%
滯留時間	2.8 分鐘	2.6 分鐘

9.高濕環境下破出測試與樣品貯放穩定性測試

本方法未進行高濕環境下破出測試，只進行樣品 15 天貯放穩定性測試，於室溫貯存樣品回收率為 96%，於冷藏下儲存樣品之回收率為 98%。

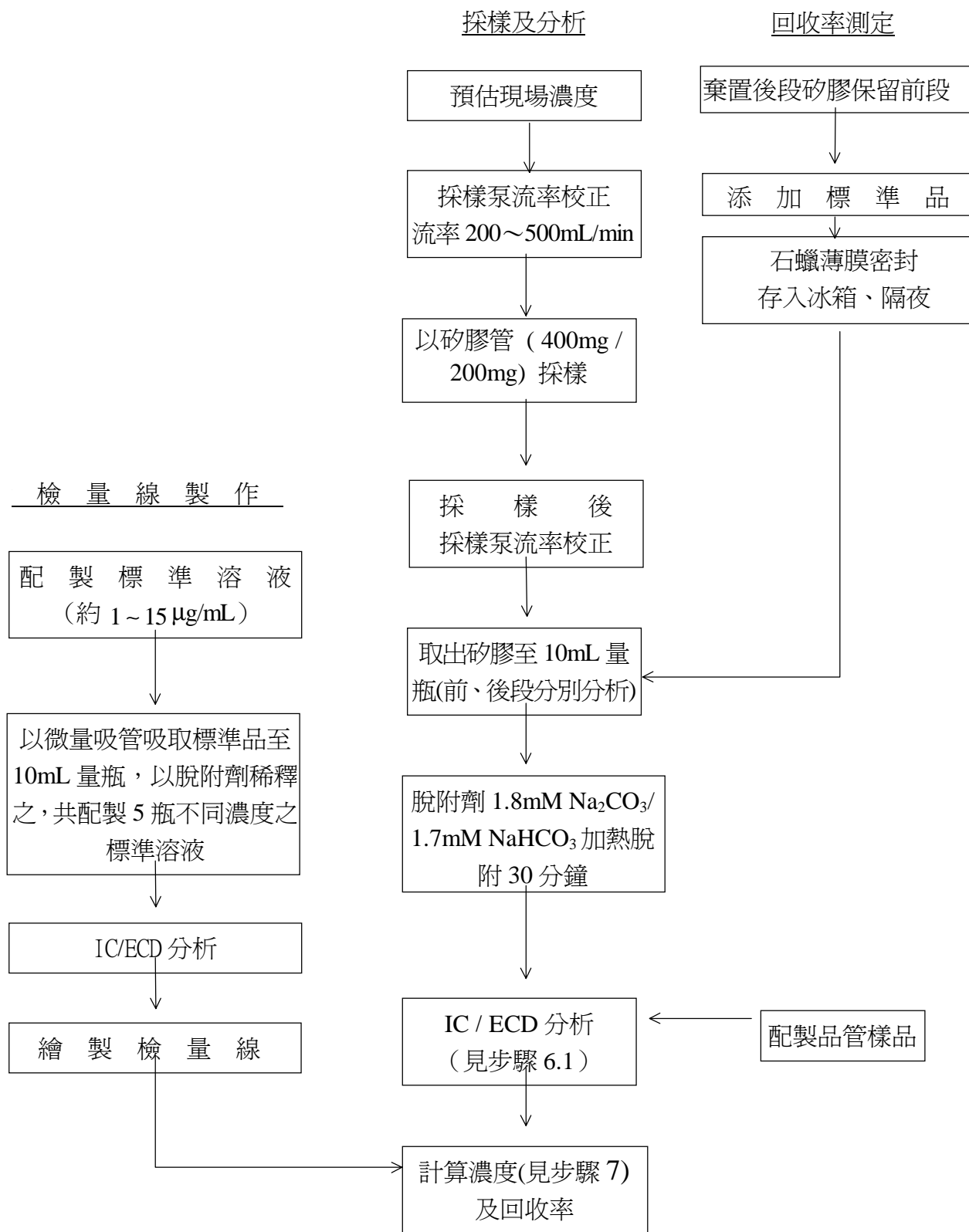
10.文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed..
- [2] V.7, P&CAM 339, U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 82-100(1982).
- [3] 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。
- [4] 勞工作業環境空氣中有害物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。

一般參考文獻

- [5] Cassineiii, M.E. and DG. Tylor. Airborne Inorganic Acids, ACS Symposium Series 149, 137-152(1981).
- [6] Cassineiii, M.E. and PM. Eller. Ion Chromatographic Determination of Hydrogen Chloride, Abstract No. 150, American Industrial Hygiene Conference, Chicago, IL(1979).
- [7] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed. V.5, P&CAM 310, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 79-141(1979).
- [8] Ibid, P&CAM 268.
- [9] Cassineiii, M.E. Hydrogen Fluoride Report (in preparation).

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.本分析方法是參照 P&CAM 117[4]、P&CAM 268[5]及 NIOSH(II)S175 分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方 法：IC/ECD

注射量：50 μ L

管 柱：(1)分離管柱 HPIC-AS4A

(2)保護管柱 AG4A-SC

(3)抑制管柱 AMMS-1

脫附劑：1.7mM NaHCO₃/1.8mM Na₂CO₃, 10mL

流洗液：1.7mM NaHCO₃/1.8mM Na₂CO₃

流 率：3 mL/min

計量範圍：10 μ S full scale

範圍、預估偵測極限及分析精密度如下表：

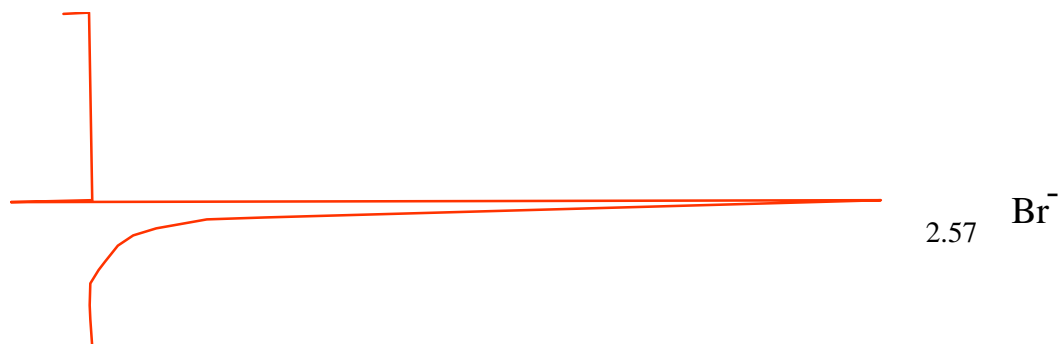
化合物	範 (mg/m ³)	圍 (μ g/樣品)	分析變異 係數(CV _a)	總變異係數 偏差(CV _T)	預估偵測極限 (μ g/樣品)
HBr [2]	2~20	3~960	0.056	0.074	0.9

表一 分析方法驗證

		方法製訂單位		協同覆驗單位一		協同覆驗單位二	
分析儀器		IC/ECD		IC/ECD		IC/ECD	
分析條件							
管柱							
分離管柱		HPIC-AS4A , 25cm× 2mm ID		HPIC-AS4A , 25cm× 2mm ID		HPIC-AS4A , 25cm× 2mm ID	
抑制管		AMMS-1 , 25cm× 2mm ID		AMMS-1 , 25cm× 2mm ID		AMMS-1 , 25cm× 2mm ID	
流洗液		1.8mM Na ₂ CO ₃ /1.7mM NaHCO ₃		1.8mM Na ₂ CO ₃ / 1.7mM NaHCO ₃		1.8mM Na ₂ CO ₃ / 1.7mM NaHCO ₃	
流率		2.0mL/min		2.0mL/min		2.0mL/min	
再生液		13mM H ₂ SO ₄		13mM H ₂ SO ₄		13mM H ₂ SO ₄	
計量範圍		10μS		10μS		10μS	
脫附劑		同流洗液		同流洗液		同流洗液	
檢量線範圍		1-15μg/mL		1-10μg/mL		1-10μg/mL	
線性相關係數		0.996		0.995		0.995	
平均脫附效率		97.8%		96.4%		101.5%	
分析變異係數		1.2%		2.3%		3.4%	
盲樣 測試	配製值 (μg/樣品)	測定值 (μg/樣品)	偏差 (%)	測定值 (μg/樣品)	偏差 (%)	測定值 (μg/樣品)	偏差 (%)
樣品一	30	29.45	-1.83	28.56	-4.80	27.94	-6.87
樣品二	30	29.78	-0.73	27.38	-8.73	32.48	8.27
樣品三	60	60.57	0.95	59.48	-0.87	58.11	-3.15
樣品四							
平均							

二、分析圖譜及分析條件

1.圖譜



2.分析條件

	條	件
儀器	IC/ECD	
管柱	(1)HPIC-AS4A , 25cm× 2mm ID (2)AMMS-1 , 25cm× 2mm ID	
偵檢器	電導度偵檢器	
流洗液	1.8mM Na ₂ CO ₃ /1.7mM NaHCO ₃	
流率(mL/min)	2.0	
計量範圍(μS)	10	
注射量(μL)	50	
再生液	13mM H ₂ SO ₄	

註：以 DIONEX 2000I 為例，亦可使用其他廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

表二 脫附效率

	介質空白 ($\mu\text{g}/\text{樣品}$)	0.5 PEL			1 PEL			2 PEL		
		添加量 ($\mu\text{g}/\text{樣品}$)	分析量 ($\mu\text{g}/\text{樣品}$)	回收率 (%)	添加量 ($\mu\text{g}/\text{樣品}$)	分析量 ($\mu\text{g}/\text{樣品}$)	回收率 (%)	添加量 ($\mu\text{g}/\text{樣品}$)	分析量 ($\mu\text{g}/\text{樣品}$)	回收率 (%)
1		15	14.55	97.0	30	29.45	98.2	60	59.12	98.5
2		15	14.35	95.6	30	29.56	98.5	60	59.31	98.8
3		15	14.44	96.3	30	29.78	99.3	60	58.74	97.9
4		15	14.61	97.4	30	28.97	96.1	60	59.01	98.4
5		15	14.65	97.7	30	29.14	97.1	60	58.96	98.3
6		15	14.38	95.9	30	29.58	98.6	60	59.01	98.4
7		15	14.97	99.8	30	29.10	97.0	60	59.24	98.7
8		15	14.90	99.3	30	28.85	96.1	60	59.92	98.2
9		15	14.83	98.9	30	28.94	96.6	60	59.93	98.2
平均值				97.5			97.5			98.4
變異係數				1.55			1.21			0.27

三個濃度之平均回收率=97.8%

分析變異係數 (CV_a)=1.23%

表三 儲存穩定性

天數	溴化氫相對回收率* (%) (添加量 = 60 µg/樣品)					
	冷 藏			室 溫		
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	101.1	103.1	100.2	100.7	100.5	100.1
6	100.2	99.8	99.7	101.5	99.7	99.5
9	99.5	98.8	98.7	99.7	98.4	101.8
12	99.0	100.2	98.2	98.6	97.9	98.5
15	98.6	97.8	98.1	97.2	95.3	96.4

* 指相對於第一天分析結果之回收率