

## 勞動部勞動及職業安全衛生研究所採樣分析參考方法

方法編號 MOL4003 (等級 B) 可呼吸性結晶型游離二氧化矽 審查日期：111 年 08 月 31 日

化合物中文名：可呼吸性結晶型游離二氧化矽 容許濃度 勞動部：見表 1 [1] OSHA：見表 2 NIOSH：見表 2 ACGIH：見表 2 基本物性 固態：密度 2.65 g/cm <sup>3</sup> @ 0°C 沸點：— 熔點：— 蒸氣壓：— 爆炸範圍：— % (v/v in air)	化合物英文名：Respirable Crystalline Free Silica 參考資料：JAWE [2] 分子式：石英、方矽石、鱗矽石 簡式：SiO <sub>2</sub>  分子量：60.08  別名：— CAS No.： 14808-60-7 (石英) 14464-46-1 (方矽石) 15468-32-3 (鱗矽石) RTECS No.： VV7330000 (石英) VV325000 (方矽石) VV335000 (鱗矽石)
---	---

採樣	分析
採樣設備：見表 3 採樣流速：見表 3 採樣體積：最小採樣體積 400 L 最大採樣體積 1000 L 樣本運送：例行性 樣品穩定性：穩定 現場空白樣本：每批樣本數的 10%，至少需 2 個以上	方法：X 光繞射法[3] 分析物：結晶型游離二氧化矽 XRD 條件：銅靶：X-ray 燈管 石墨單光器 Cu Kα 40kV-30mA DS：1°；SS：1°；RS：0.3 mm 掃描速度：0.2°/mm，0.02 step 樣本轉速：30 rpm 檢量線範圍：0.03~1.59 mg/樣本 偵測極限：0.005 mg/樣本 分析變異係數(CVa)：5.74 %
準確度	
誤差：依檢測粒徑提供評估結果 總變異係數(CV <sub>T</sub> )：依檢測粒徑提供評估結果 準確度：依檢測粒徑提供評估結果	
適用範圍：採最小或最大體積採樣下，濾紙上的粉塵量範圍為 2mg/樣本以下。	
干擾：雲母、碳酸鉀、長石、鋯石、石墨及鋁矽酸鹽類	
安全衛生注意事項：—	

## 1 試藥：

1.1 石英 (NIST 1878 及 2679 ; JAWE451)

1.2 方矽石 (NIEST1879 JAWE551)

1.3 鱗矽石 (JAWE651)

註 1：可利用 Standard Reference Materials (SRM) Program,Rm.204,Bldg.202.National Institute of Standards and Technology (NIST),Gaithersburg, MD20899.

註 2：避免吸入含二氧化矽粉塵。[2]

## 2.設備

2.1 捕集設備：濾紙匣附旋風分粒採樣器，內聚四氟乙烯濾紙裱敷玻璃纖維( TX40H120-WW 或同級品)，以玻璃纖維作為捕集面，「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 3」[6]。

2.2 旋風分離採樣器：鋁製旋風分離器；GS-3 旋風分離器。

2.3 個人採樣泵，流速：鋁製旋風分離器流速為 2.5 L/min；GS-3 旋風分離器流速為 2.75 L/min。

2.4 精密微量天平可精確至 0.01 mg。

2.5 XRD：x-ray 射管、石墨單光器、偵測器。

2.6 鑷子，不鏽鋼材質，扁平鑷嘴。

2.7 電子乾燥箱，溫度控制變動在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內，相對濕度控制變動在 $\pm 10\%$ 以內。

## 3.採樣

3.1 每批樣本採樣前須將空白濾紙以 XRD 測定空白濾紙鋁板強度。

3.2 每批樣本採樣前需準備樣本數的 10%，至少 2 個以上之空白介質作為現場空白樣本。

3.3 將濾紙置於電子乾燥箱過夜。

3.4 將濾紙以精密微量天平稱重，並記錄欲採樣前濾紙所稱的重量  $W_1$ ，空白樣本濾紙所稱重量平均值為  $B_1$ ：

3.4.1 天平每次稱重前都要歸零。

3.4.2 以鑷子夾濾紙，如果濾紙易吸黏天平的秤盤，不易取下，則表示濾紙與稱盤間有靜電產生，為避免因靜電而造成天平稱重的誤差，需使用靜電去除裝置如靜電中和器、靜電接地環或金屬材質秤盤。

3.4.3 連續兩次稱重讀值，其差值若小於 0.03 mg，取其平均值，否則稱取第三次重量，以其中較接近的兩次且差值小於 0.03 mg 者取平均值。

註：對於電子乾燥箱與天平置放室的溫度與相對濕度控制變動分別在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內與 $\pm 10\%$ 以內

3.5 將濾紙放入濾紙匣中並加以蓋緊，用塞子將濾紙匣兩端小孔塞住，並以纖維素製的收縮帶包緊濾紙匣，收縮帶乾燥後標註辨識號碼。

3.7 採樣器材組裝及採樣流速鋁製旋風分離器流速為 2.5 L/min；GS-3 旋風分離器流速為 2.75 L/min，建議採樣體積為 400 至 1000L，採集粉塵量不要超過濾紙之最大負荷量。

## 4.樣本稱重前準備事項

4.1 若採樣完成之濾紙匣外表有積塵，可以濕紙巾擦拭濾紙匣之表面灰塵，以降低樣本處

理過程之污染。

4.2 將濾紙匣之兩端塞子移去後，置於電子乾燥箱過夜，並保持濾紙採集面朝上。

4.3 除去濾紙匣之收縮帶，並打開濾紙匣，取出濾紙稱重。

註：取濾紙時，須很小心地以鑷子夾濾紙邊緣，以免濾紙上之粉塵掉失，如果濾紙黏在濾紙匣上，須非常小心地以適當工具將濾紙推起，否則易將濾紙弄破。

4.4 將每一個樣本稱重，包括現場空白樣本，並記錄採樣後重量，另外濾紙有明顯缺失如粉塵負載過重、洩漏、破損、潮濕等亦要記錄。

## 5.檢量線

5.1 檢量線製作：用粉塵標準品以粉塵再發法(圖 1)建製量線。將標準品填充於發生源，產生適量的粉塵於暴露腔，幫浦流率搭配其採樣器進而採取所需之量，以建製 0.03~1.59mg/樣本在濾紙之五點以上檢量線。

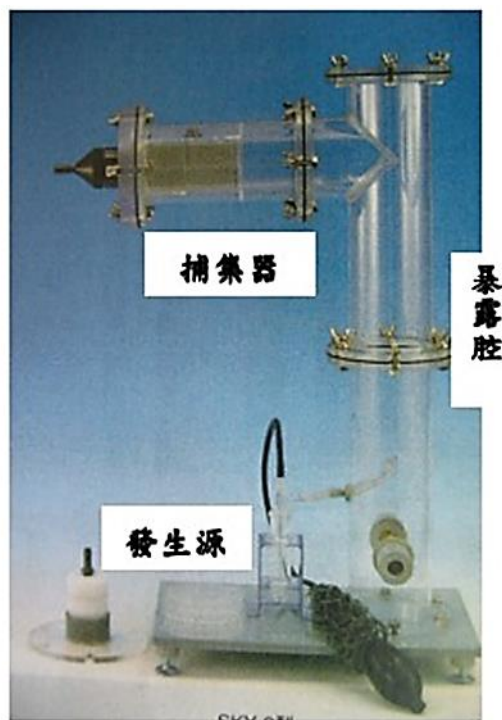


圖 1 可呼吸性結晶型游離二氧化矽再發法示意圖

5.2 檢量線品管：以粉塵再發法建製品管樣品，進行 XRD 測定。

5.3 以 XRD 測定採集後濾紙與鋁板強度

5.4 使用基底標準吸收校正法得知樣本強度，以建立檢量線。(參照附註二)

## 6. 儀器分析

### 6.1 儀器分析條件[3]

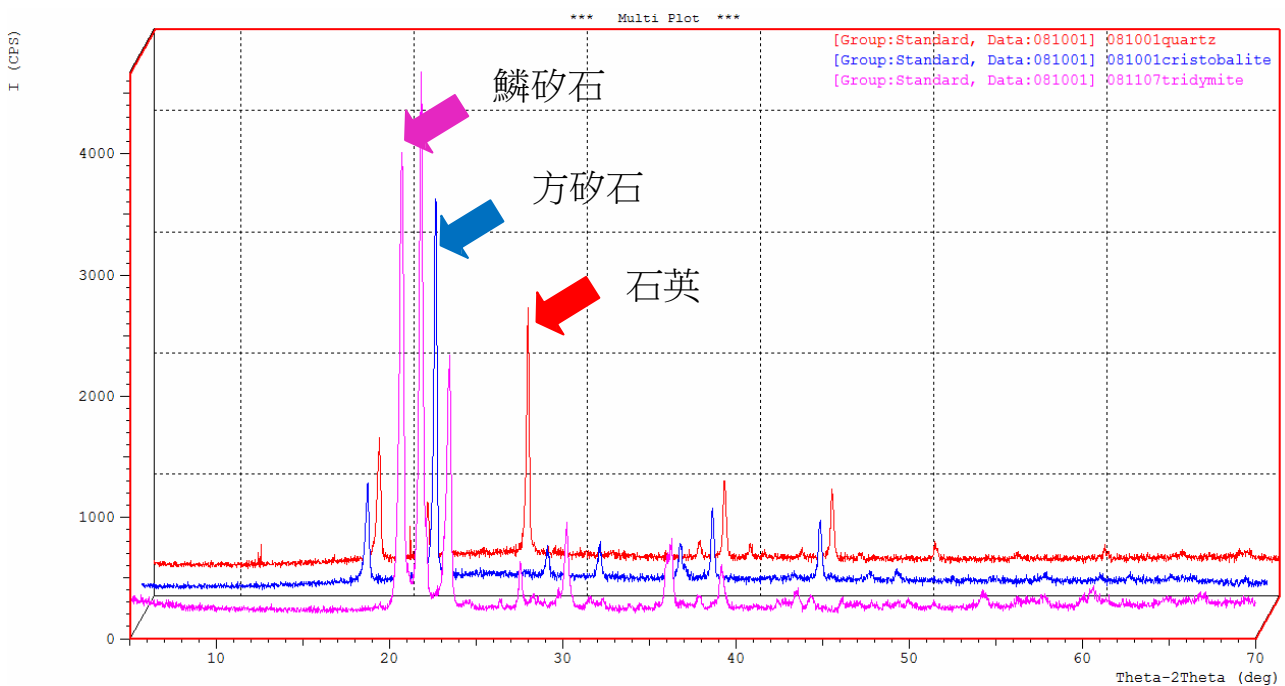
條件	
儀器	XRD
發射光源	銅靶，x-ray
石墨單光器	Cu $\alpha$ 40kV-30mA
	DS : 1° ; SS : 1° ; S : 0.3mm
	掃描速度 : 0.2° /mm , 0.02 step
	樣本轉速 : 30 rpm
檢量線範圍	0.03~1.59 mg/樣本
偵測極限	0.005 mg/樣本
分析變異係數	5.74%

### 6.2 以 XRD 測定結晶型游離二氧化矽之主要、次要、第三波峰角度[4]

	波峰(2 $\theta$ )		
	主要角度	次要角度	第三角度
石英	26.66	20.85	50.16
方矽石	21.93	36.11	31.46
鱗矽石	21.62	20.50	23.28
鋁	37.90		

### 6.3 XRD 分析圖譜

圖 2 結晶型游離二氧化矽分析圖譜



## 7.計算

7.1 依據社團法人日本作業環境測定協會分法 1002 結晶型游離二氧化矽分析方法之 x-ray 繞射分析方法進行基底標準吸收校正法[2][4] 計算濃度值(mg/m<sup>3</sup>)如下：

$$W(\text{mg}) = \frac{\hat{I}_x \times k_f - b}{m}$$

W=空氣中結晶型游離二氧化矽含量(mg)

$\hat{I}_x$ =樣品波峰強度

$K_f$ =吸收校正因子

b=截距

m=斜率 Counts/mg

$$C_1(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V}$$

$C_1$ ：空氣中結晶型游離二氧化矽含量 (mg / m<sup>3</sup>)

W=空氣中結晶型游離二氧化矽含量(mg)

V：採樣體積 (m<sup>3</sup>)

$$Q(\%) = \frac{w}{(w_2 - w_1) - (B_2 - B_1)}$$

Q=空氣中結晶型游離二氧化矽含量百分比(%)

W=空氣中結晶型游離二氧化矽含量(mg)

$W_1$ ：採樣前濾紙重量 (mg)

$W_2$ ：採樣後濾紙 (含樣本)重量 (mg)

$B_1$ ：採樣前現場空白濾紙平均重量 (mg)

$B_2$ ：採樣後現場空白濾紙平均重量 (mg)

7.2 將空氣中結晶型游離二氧化矽含量(mg)除以樣本淨重(mg)，得到結晶型游離二氧化矽含量百分比(%)，代入我國勞工作業環境空氣中粉塵容許濃度(參照表 1)。

## 8.文獻

- [1] 勞工作業場所容許暴露標準，勞動部，民國 107 年 3 月。
- [2] 礦物性粉塵關係，作業環境測定守則，日本作業環境測定協會，2005
- [3] Generalrules for x-ray diffractometric analysis，JIS K0131，1996。
- [4] NIOSH [2003].SILLCA,CRYSTALLINE,by XRD(filter redeposition) METHOD 7500,Issue 4,dated 15 March 2003。
- [5] NIOSH [1974],Criteria for a Recommended Standard；Occupational Exposure to Crystalline Silica.U.S.Department of Health,Education,and Welfare, Publ.(NIOSH)75-120。
- [6] 作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序，勞動部勞動及職業安全衛生研究所，民國 108 年 7 月。

附註一 採樣分析流程圖

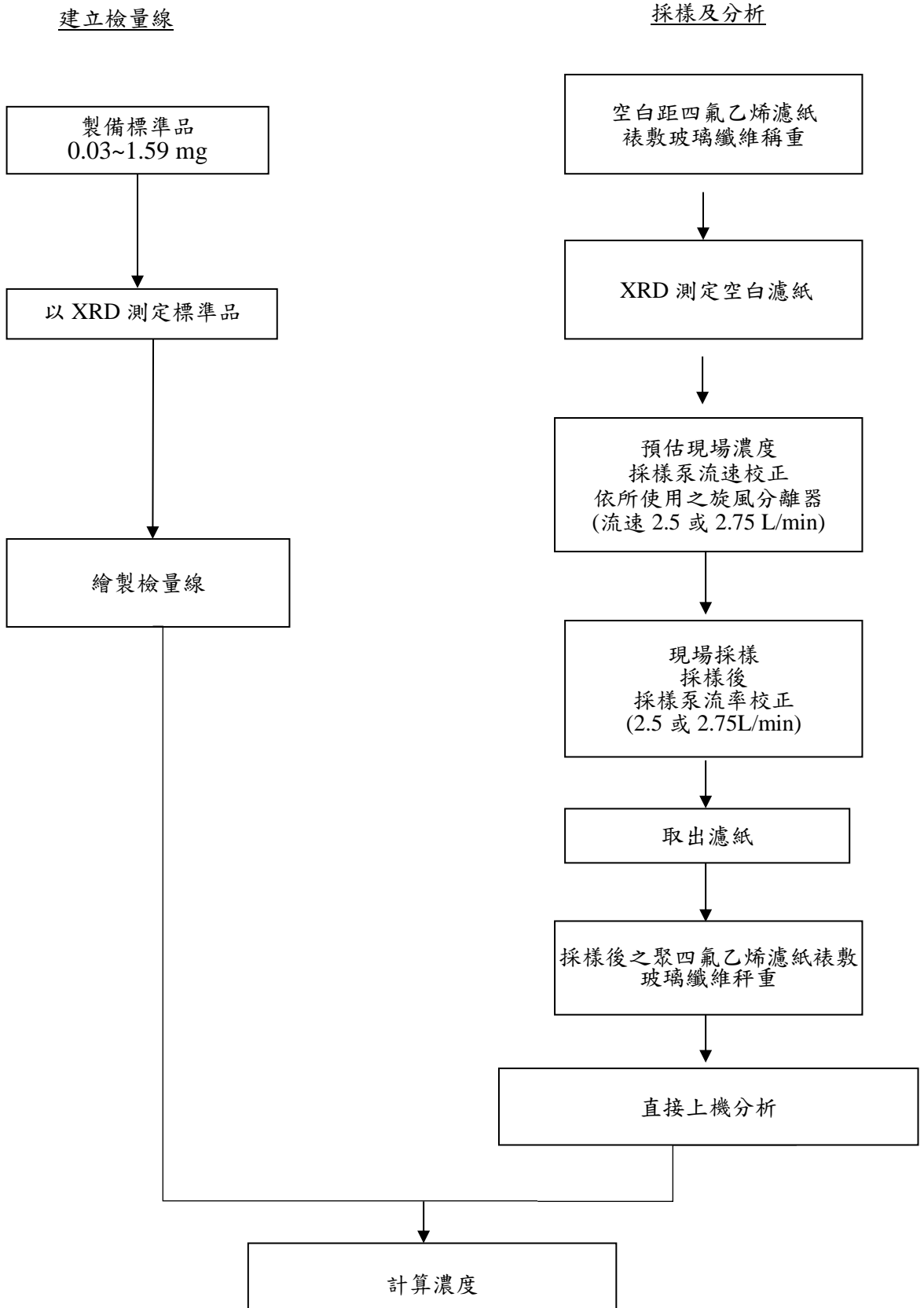


表 1 可呼吸性粉塵容許濃度

種類	粉塵種類	容許濃度	
		可呼吸性粉塵 mg/m <sup>3</sup>	總粉塵 mg/m <sup>3</sup>
第一種粉塵	含游離二氧化矽 10%以上之礦物性 粉塵	10 /(%SiO <sub>2</sub> +2)	30 /(%SiO <sub>2</sub> +2)
第二種粉塵	未滿游離二氧化矽 10%之礦物性粉塵	1	4

表 2 結晶型二氧化矽之容許濃度規範

機構	粉塵種類	結晶型二氧化矽 mg/m <sup>3</sup>		
		石英	方矽石	鱗矽石
OSHA(PEL)	可呼吸性粉塵	0.05	0.05	0.05
NIOSH(REL)	可呼吸性粉塵	0.05	0.05	0.05
ACGIH(TLV)	可呼吸性粉塵	0.025	0.025	—

表 3 採樣設備組合

採樣設備(+濾紙[註 1])	採樣流率(L/min)	備註
Nylon cyclone	1.7	配合使用粉塵均勻採樣濾紙匣[註 2]
SKC Aluminum cyclone	2.5	
SKC GS-3 Respirable dust cyclone	2.75	
IOSH 旋風分粒採樣器	2.1	配合使用粉塵均勻採樣濾紙匣[註 2]
IOSH 虛擬分粒採樣器	3.6	

註 1. 濾紙為聚四氟乙烯濾紙裱敷玻璃纖維(TX40H120-WW 或同級品)。

2. 粉塵均勻採樣濾紙匣，請參考勞動及職業安全衛生研究所報告 IOSH96-A319。

表 4 其他驗證分析方法

	測試一	測試二
儀器	XRD	
發射光源	銅靶，x-ray	
石墨單光器	Cu $k\alpha$ 40kV-30mA DS : 1° ; SS : 1° ; RS : 0.3mm	
掃瞄速度：	0.2° /mm 0.02step	
樣本轉速：	30 rpm	
檢量線範圍	0.03~1.59 mg/樣本	
偵測極限	0.005 mg/樣本	
分析變異係數 CVa (%)	5.74	
廠牌	SHIMADZU XRD 6000	



附註二 基底標準吸收校正法

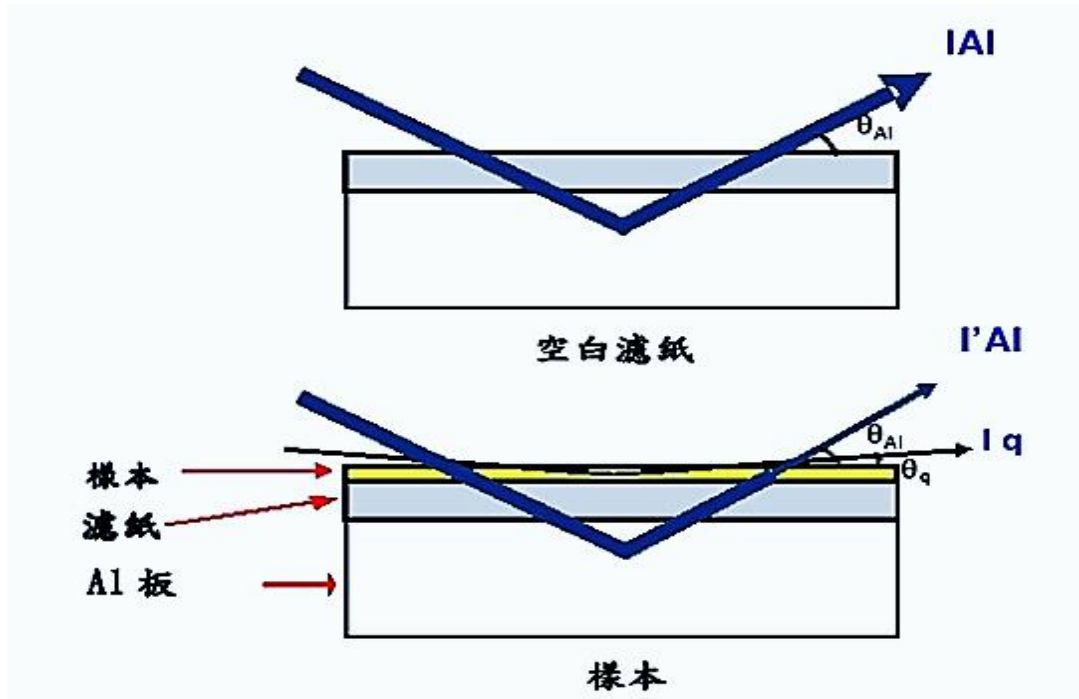


圖 3 基底標準吸收校正法

基底標準吸收校正法乃是因採樣後在低濃度下，樣本厚度會對物質結晶繞射強度造成影響，因此把 x-ray 繞射儀以鋁為材料的旋轉載盤當作基底標準物質，將採樣前後相對的強度變化之差異做補正，即可計算出結晶型游離二氧化矽的含量，此方法適用於石英、方矽石、鱗矽石。

$\theta_{Al}$  = 鋁板繞射角

$\theta_q$  = 石英繞射角