

勞動部標準分析參考方法

3011 二氧化鈦

分子式：TiO ₂ 分子量：79.9	Titanium Dioxide 參考資料：OSHA 385 (10/24/75) 編輯日期：12/2/91
容許濃度標準(TLV) OSHA：10 mg/m ³ NIOSH：致癌物 勞委會：10 mg/m ³	基本物性： 軟金屬，密度：3.75-4.25 g/cm ³ 熔點：1560 °C 價位：2+,3+,4+
別名：CAS# 13463-67-7	
採 樣	分 析
採樣介質：纖維素脂濾紙(0.8µm) 流速：1.5 L/min 採樣量：100 L 樣品運送：例行性 樣品穩定性：穩定 現場空白樣品：樣品數的 10%	方法：Graphite-Furance 分析元素：二氧化鈦(TiO ₂) 消化：濃 HNO ₃ ，140°C；6 mL H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ ，400°C；4 mL HF；4 滴 最終溶液：1% HNO ₃ · 50mL
準 確 度	石墨爐溫度：120°C Dry 50 Sec 1400°C Ashing 30 Sec 2650°C Atomic 5 Sec 注射體積：20 uL 波 長：364.3 nm 背景校正：無
範圍：8.1-29.5 mg/m ³ 偏差：極微 全精密度偏差(CVT)：0.112	

	標準溶液：Ti ⁴⁺ 於 1% HNO ₃ 中
	檢量線範圍：25-250 ug/樣品
	預估偵測極限：0.05 mg/L
	分析精密度偏差(CV ₁)：2.2%
適用範圍：對 100L 的氣體，本方法的有效分析範圍是 8.1-29.5 mg/m ³ (溫度 23°C，大氣壓力 767 mmHg)。本方法估計的範圍可達到 2-30 mg/m ³ 。	
干擾：氟化銨會強烈地增加鈦的吸收度，所以當氟化物存在時，則需酌量添加過量氟化銨溶液至樣品及標準溶液中。	

1. 試藥

- 1.1 濃硝酸：65% HNO₃。
- 1.2 雙氧水：35% H₂O₂。
- 1.3 氫氟酸：HF。
- 1.4 1%(w/V)硝酸：加 16mL 的 65%濃硝酸於去離子中，並稀釋至 1L。
- 1.5 硫酸/硫酸銨溶液：40g 的硫酸銨溶於 100mL 硫酸中。
- 1.6 檢量儲備溶液(calibration stock solution)：TiO₂ 1000mg/L,取 0.834g 之 TiO₂於 25mL 硫酸/硫酸銨溶液中，並加數滴 HF 以 400°C加熱溶解，溶解後以 1%硝酸稀釋至 500mL。
- 1.7 高純度氫氣。
- 1.8 蒸餾水或去離子水。

2. 設備

- 2.1 捕集設備：纖維素脂濾紙置於濾紙匣中，濾紙孔徑 0.8μm，濾紙直徑 37mm。
- 2.2 個人採樣泵流量：1.5 L/min。
- 2.3 原子吸光光譜儀：採用石墨式附 Zeeman 背景校正。
- 2.4 鈦燈管—中空陰極管(HCL)或無電極放電管(EDL)。
- 2.5 50mL 燒杯，附有錶玻璃。
- 2.6 量瓶(volumetric flask)：50mL。
- 2.7 吸管。
- 2.8 加熱板：可加熱至 400°C。

※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備用。

3. 採樣

- 3.1 校正個人採樣泵的流速：校正時，採樣泵連結捕集設備（濾紙匣內裝濾紙），一同校正。
- 3.2 採樣泵的流速調於 1.5 L/min，以正確且已知流速之採樣泵採樣 8 小時，計算時量平均濃度 (TWA)，每張濾紙上的總粉塵量不得超過 2mg，以免超出濾紙的負荷。
- 3.3 採集空氣體積：採樣體積 100 L。

3.4 每組需有 1~10 個現場的空白樣品。(採樣方法為將裝有濾紙之濾紙匣帶至現場，接上採樣泵，但不抽氣，此濾紙作為空白樣品)。

※模擬採樣：本方法建立之初，為評估方法的可行性，所使用樣品為模擬採樣樣品，其配製法為滴加 25-100 μ L 已知濃度之標準溶液於纖維素脂濾紙上，濾紙晾乾後備用。

4. 樣品前處理

4.1 打開濾紙匣，取出樣品及空白樣品，放至乾淨的燒杯中。

4.2 加入約 3mL 濃硝酸及數滴 H₂O₂，蓋上錶玻璃。置於加熱板(140°C)上加熱至溶液沸騰，待溶液蒸發近乾。試藥空白(reagent blank)試驗也從此步驟開始。

4.3 加入 3mL 濃硝酸，加熱待溶液蒸發近乾，再重覆此步驟一次以上。

4.4 加入 8mL 硫酸/硫酸銨溶液，再置於加熱板(400°C)上加熱，約一小時。註：溶液蒸乾消化過程需在抽風煙櫃中進行。

4.5 待燒杯冷卻後，加約 5mL 1% HNO₃ 溶液，將溶液倒入 50mL 的量瓶中，以 1% HNO₃ 溶液稀釋至其刻度。(為避免燒杯中的待測元素漏失，須用少許 1% HNO₃ 溶液沖洗燒杯壁，再將此溶液倒入量瓶，如此 2~3 次)。

5. 檢量與品管

5.1 準備一系列的標準溶液，濃度範圍是 0.5~5 μ g Ti/mL。(由於每個樣品最終溶液體積為 50mL，故此檢量線可測量每個樣品中含量為 50 ~ 200 μ g)。

5.2 標準溶液配製

5.2.1 取 0.834g 之 TiO₂ 以 25mL 硫酸/硫酸銨加熱溶解，以 1% HNO₃ 硝酸稀釋至 500mL。即為 1000 μ g/mL 的二氧化鈦溶液，作為儲備溶液。註：在溶解 TiO₂ 時，加數滴 HF，可加速溶解。

5.2.2 建立檢量線時，至少要五瓶不同濃度的標準溶液。若五瓶不同濃度的標準溶液最後稀釋至 100mL，則須添加 16mL 硫酸/硫酸銨。

備註：於實際分析時，以市售之 Ti⁴⁺ 標準溶液建立檢量線，以測試分析實際樣品，但最好亦於現場取回 TiO₂ 現場原料樣品再作進一步純度分析。

5.3 將樣品、標準溶液及空白樣品一同分析。

5.4 建立檢量線：以吸光度對溶液濃度(μ g/mL)作圖。

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 每 10 個樣品，至少測試一次空白添加試驗(spiked media blank)，亦即添加已知量的鈦於空白濾紙上，(如加入 50 μ L 濃度 2.00 μ g/mL 標準溶液)經消化後之溶液，以此檢查回收率。

5.7 必要時可使用標準添加法，以為背景校正。

6. 儀器分析

6.1 原子吸光光譜儀分析條件

儀 器：原子吸收光譜儀

PERKIN-ELMER 5100 with Zeeman correction, HGA-600

波 長 : 364.3 nm

燈 管 : 鈦中空陰極管或無電極放電管

燈管電流 : 40 mA/W

Slit : 0.20 nm

背景校正 : 無

注射體積 : 20 uL

積分時間 : 15 秒

Tube Site : Wall

石墨爐溫度 :

溫度(°C)	ramp(秒)	hold(秒)	氣體流速(ml/sec)
120	10	50	300
1400	1	30	300
20	1	15	300
2650	0	5	0
2600	1	5	300

6.2 測定標準溶液、樣品、空白樣品的吸光度，並加以記錄。

註：如果樣品的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以 1 %HNO₃ 稀釋之並重新測量，計算濃度時，需乘以稀釋倍數。

6.3 回收率 *

添加量 (ug)	回收率 (%)	CV ₁ (%)
50.00	98.26	2.44
100.00	100.15	2.89
200.00	99.14	2.74
平均值	99.18	2.69

* 364.3 nm 測定時以信號面積方式計讀 15 秒

* 模擬採樣濾紙為批號 Gelman GN-4 纖維素脂濾紙，各添加量的回收率均為三~六次（每次均為不同日期）分別添加、消化並測定所得之平均值，每次分析均為三張各添加量的回收數據平均。

* 在進行定量分析時，均應對所使用之市售 TiO₂ 試劑進行純度分析，一般市售 TiO₂ 之純度為 10%。

* 本方法建立之初，為評估方法之可行性，所使用樣品為模擬採樣樣品；其配製方式是依步驟 5.2.1 方式，先將 TiO₂ 溶解後配製成 TiO₂ 儲備溶液，再滴加定量溶解液(2000 mg/mL)於濾紙上，晾乾後經消化分析所得。

7. 計算

7.1 測量所得的吸光度，以檢量線計算出相對應的濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)

$$C = \frac{(C_s V_s - C_b V_b)}{V} \text{ mg}/\text{m}^3$$

C : 計算濃度(mg/m^3)

C_s : 樣品濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)

C_b : 平均空白樣品濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)

V_s : 樣品的體積(mL)

V_b : 空白樣品的體積(mL)

V : 所採的空氣量(L)

8. S385 分析方法

8.1 本分析方法是參照 OSHA 385 分析方法。

8.2 儀器分析條件

方 法 : Flame-AAS

分析元素 : 二氧化鈦(TiO_2)

消 化 : 濃硝酸, 140°C ; 硫酸/硫酸銨溶液, 400°C

最終溶液 : 50mL

火 焰 : 空氣-乙炔, 氧化焰

波 長 : 364.3 nm

背景校正 : 無

標準溶液 : Ti^{4+} 於去離子水中

範 圍 : 8.1-29.5 mg/m^3

分析精密度偏差(CV_1) : 11.2%

8.3 方法評估

此方法是分析二氧化鈦較簡便之方法。

8.4 其他驗證分析方法

	測試 1
	364.3 nm
濃 度(μg)	50~200
平均回收率(%)	97.3
平均 CV_1	2.6

9. 文獻

[1] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, the Perkin-Elmer Corporation,

Norwalk,Conn., 1971.

[2] Methods for Emission Spectrochemical Analysis, ASTM Committee E-2, Philadelphia, 1971.

[3] "Documentation of NIOSH Validation Tests", Contract No. CDC-99-74-45.

[4] Bond,A.M. "Use of Ammonium Fluoride in Determination of Zirconium and Other Elements by Atomic Absorption Spectrometry in the Nitrous Oxide-Acetylene Flame",Anal. Chem.42,932(1970).

測試撰寫人：歐芬芳、張火炎

驗 證 人：王文忻、蕭瑞瑩、胡安仁

二氧化鈦 TiO₂

採樣及分析流程圖

