

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2324

二氧化矽

<p>分子式：SiO₂</p> <p>分子量：60.08</p>	<p>Silica, Crystalline</p> <p>參考資料：NIOSH 7601</p> <p>編輯日期：03/18/91</p>
<p>容許濃度標準(TLV)</p> <p>OSHA：0.1 mg/m³ (Quartz)</p> <p>NIOSH：0.05 mg/m³</p> <p>ACGIH：0.1 mg/m³ (Quartz)</p> <p>勞委會：5 mg/m³</p>	<p>基本物性：</p> <p>固體粉末</p> <p>密度 2.65 g/cm³ @ 0°C</p> <p>結晶形式轉換：</p> <p>Quartz 到 Tridymite 在 867°C</p> <p>Tridymite 到 Cristobalite 在 1470°C</p> <p>α-Quartz 到 β-Quartz 在 573°C</p>
<p>化合物別名：結晶形一氧化矽；二氧化矽；CAS#14808-60-7(Quartz), 14464-46-1(Cristobalite), 15468-32-3(Tridymite)</p>	
<p>採 樣</p>	<p>分 析</p>
<p>採樣介質：旋風分離器加上濾紙</p> <p>(10mm 耐龍旋風分離器加上</p> <p>0.8μm or 5μm PVC 或 MCE 濾膜)</p> <p>採樣流速：1.7 L/min</p> <p>採樣體積：最小—400 L</p> <p>最大—800 L</p> <p>樣品運送：例行性</p> <p>樣品穩定性：很穩定</p>	<p>方法：UV/Vis</p> <p>分析元素：Silicomolybdate (420 nm) 和</p> <p>molybdenum blue (820 nm)</p> <p>溶解：結晶形二氧化矽溶於 HF 中</p> <p>標準溶液：Si 標準溶液 (1g 稀釋到 1000 mL)</p> <p>檢量線範圍：molybdenum blue 0.005 μg/mL~</p> <p>4μg/mL</p> <p>(Si 標準溶液) 相當於 0.001~0.85 mg</p> <p>SiO₂</p>

現場空白樣品：樣品數約 10%(≥2 個)	預估偵測極限：1.0µg SiO ₂
樣品重：1 至 5 克	分析精密度偏差(CV ₁)：9.0% [2]
適用範圍：在空氣或總粉塵中，結晶形二氧化矽，此三種結晶形屬於同質異像體，並無法利用本方法來區別之，本方法於 500L 空氣樣品中的有效分析範圍是 0.04~5 mg/m ³ 。	
干擾：任何含 Silicon 的化合物皆可溶於 HF 中，但因溶於 HF 中會產生一個正誤差。	
其它方法：P&CAM 106[2], X-ray 繞射法 (XRD, 方法 7500) 可區分三種不同型態之同型異構物，但無法偵測 amorphous silica, silicates 會干擾 XRD 之偵測，但可以磷酸清洗來解決。NIOSH 7602, IR 分析方法亦可決定三種同型異構物，若存在有大量之 Amorphous silica 及 silicates，則會干擾 IR 之測定。	

1· 試藥

1.1 Si 標準溶液(1000 ppm, 1 g 稀釋到 1000 mL，故為 1000 µg/mL)。

1.2 異丙醇。

1.3 48% 氫氟酸。

1.4 85% 磷酸。

1.5 所有用水必須去離子後，並儲存在 PE 容器瓶內備用。

1.6 1：10% (V/V) 鹽酸。

1.7 10N 硫酸

加 555 mL 濃硫酸到大約 1.3 L 的去離子水中，待冷卻後，稀釋到 2 L 刻度。

1.8 5% 硼酸溶液

200g 硼酸溶在 4L 溫去離子水中，冷卻後用 0.45 µm 的 MCE 濾紙過濾，並儲存在 PE 容器內備用。

1.9 鉬酸試劑

溶解 50g 的鉬酸鉍在約 400 mL 的去離子水中，再加入 50 mL 濃硫酸，待冷卻後，以去離子水再稀釋到 500 mL，並密閉儲存。

1.10 還原溶液

溶解 9g 的亞硫酸氫鈉於 80 mL 去離子水中。另於 10mL 去離子水中，溶解 0.7g 亞硫酸鈉和 0.15g 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid，混合上述溶液並利用去離子水稀釋到 100 mL，若儲存於冰箱中約可穩定儲放 1 個月之久。

2· 設備

2.1 採集設備：10mm 耐龍之旋風分離器，直徑 37mm，5 或 0.8 µm 之 PVC 或 MCE 濾紙，兩層層濾紙匣。

2.2 個人採樣泵流量：1.7 L/min。

2.3 高採樣體積設備：0.5 吋 HASL Cyclone；直徑 37mm，5 或 0.8 µm 孔徑之 PVC 或 MCE 濾紙，兩層濾紙匣，高採樣泵流量 9L/min。

- 2.4 可消化 "PVC" 濾紙之高溫爐 (溫度可達到 800°C 以上為佳)。
- 2.5 精確刻度之加熱器，550 瓦、115 伏特、Type RH；並有可定速攪拌裝置，且加熱器的表面溫度可達到 150°C 為宜。
- 2.6 計時器或鬧鐘。
- 2.7 250 mL Teflon 燒杯、鉗子、坩鍋及 PE 攪拌子、PE 製 50 mm 之塑膠薄片，漏斗。
- 2.8 MCE 濾紙，0.45 μm 孔徑，直徑 47 mm。
- 2.9 10 mL PE 製滴管。
- 2.10 水浴裝置。
- 2.11 分光光度計 (UV/Vis)，波長範圍 190 nm~900 nm 為佳。
- 2.12 100 mL, 50 mL 和 25 mL 之 PE 製容量瓶。
- 2.13 坩鍋 (附蓋)。

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一同校正流速調於 1.7 L/min。
- 3.2 採樣空氣體積最小 499 L，最大 800 L，在濾紙上收集的粉塵量不超過 2 mg。

4· 樣品脫附

欲成功使用該方法，依賴於小心謹慎操作及處理樣品種序之一致性。

- 4.1 打開濾紙匣，將 PVC 濾紙放入坩鍋中加蓋，放入高溫爐內，以 600°C 持續加熱二小時 (若含有石墨存在則以 800°C 為佳)。
- 4.2 利用異丙醇把坩鍋清洗數次，將清洗液倒入 250 mL Teflon 燒杯中，並用數毫升異丙醇清洗燒杯內緣，再利用加熱板將異丙醇蒸發至乾。
 - * 若為 MCE 濾紙，則直接以 HNO_3 進行消化，並置於加熱板上加熱 (200°C)，至 NO_2 褐色消失，而殘餘物呈白色為止。
- 4.3 加入 25 mL 85% 的磷酸到燒杯中，並用 PE 的圓片蓋住。
- 4.4 將加熱板的熱源開到最大，先預熱 45 分鐘，將樣品及空白加熱 8 分鐘整，並以定速度攪拌。注意時間之控制，僅量不超過 8 分鐘。
- 4.5 將燒杯從加熱板上移去，並攪拌 1 分鐘，使燒杯冷卻。再加入 125 mL (60~70°C) 之去離子水，並攪拌之。
- 4.6 用 47mm 0.45 μm 之濾膜過濾上述溶液，濾液丟棄 (並做好廢液處理)，並利用 10% (V/V) HCl 清洗燒杯及濾紙表面。
- 4.7 將 47 mm 的濾紙放 150 mL PE 燒杯中，加入 0.5 mL 48% HF 到濾紙表面，並在濾紙表面上放一個 50mm 的 PE 薄片，以完全覆蓋住濾紙，並利用塑膠片蓋住燒杯，靜置，隔夜為佳 (使 HF 能完全溶解 SiO_2)。

5· 檢量與品管

準備一系列標準溶液，濃度範圍為 0.005~4 $\mu\text{g/mL}$ 。

5.1 將約 20 mL 去離子水置於 100 mL 量瓶中。

5.2 以 Si 標準溶液，配製濃度範圍為 0.005~4 $\mu\text{g/mL}$ 之檢量線，注意：至少應配製五種不同濃度之溶液測定之，以建立檢量線。

5.3 加入 50 mL，5% 硼酸於 100 mL 量瓶中，搖晃均勻，並放入 40°C 水浴中，10 分鐘。

5.4 從水浴中取出量瓶後，再加入 4 mL 鉬酸試劑 (molybdateragent)，20 分鐘後再加 20 mL 10N 的硫酸於量瓶中，搖晃均勻。

註：若 UV/Vis 無法測得 820 nm 之吸收值時，應在加入 10N 硫酸，40 分鐘內測 420 nm 之吸收值（因黃色矽鉬酸非常容易衰退，故動作須非常快速）。

5.5 2~5 分鐘後再加入 1 mL 還原劑。

5.6 以去離子水稀釋到 100 mL 量瓶的標線處，靜置。

5.7 約 40 分鐘後測 820 nm 之吸收值。

5.8 以 Si 溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$) 對吸光度作圖，以建立檢量線。

5.9 配製三個 QC 樣品，分析方法同檢量線之步驟。

6· 儀器分析

6.1 將 4.7 步驟之燒杯加入 25 mL 去離子水。

6.2 以下處理過程，與 5.3~5.7 步驟相同。

6.3 將所測得 Si 標準溶液、樣品、空白樣品的吸光度，加以記錄。

6.4 儀器條件：

(1) 波長 820 nm

(2) 光徑 1 cm

7· 計算

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

7.2 換算為 SiO_2 之絕對量 (mg)：

$$M = \frac{(A - b) \times 60}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \times 100(\text{mL})$$

註 1：M 為換算後含 SiO_2 之絕對量 (mg)

b 為空白樣品所測之濃度 $\mu\text{g/mL}$

註 2：由於無法直接利用 SiO_2 稱重；再溶於 HF 中，來製做 SiO_2 之檢量線。故本方法以 Si 標準溶液來製做檢量線，再以一 factor 來反推 SiO_2 之含量。

60 及 60 為 SiO₂之分子量

—— : |

28 及 28 為 Si 之原子量

8 · NIOSH 7601 分析方法

8.1 本分析方法是參考 NIOSH 7500 (XRD), P&CAM 106 方法而成。

8.2 分析條件

儀器：UV/Vis

分析物：silicon complexes-silicomolybdate (420 nm) 及 molybdenum blue (820 nm)

消化：磷酸，以移去干擾之 silicon compounds

過濾：收集未被消化之殘餘物

標準溶液：Quartz 溶於 HF 中

檢量線範圍：silicomolybdate：0.1~2.5 mg SiO₂

molybdenum blue：0.02~0.15 mg SiO₂

預估偵測極限：10 μg SiO₂

分析精密度偏差：9.0% [2]

8.3 方法評估

本分析方法是依據已被公認之 Talvitie 方法 [2,3,4]。

8.4 其他驗證分析方法~GR9

	測試 1	
儀器	UV/Vis	
波長	820 nm	
光徑	1 cm	
標準值	0.0901	0.1203
容許範圍	0.0346~0.1455	0.0400~0.2006
測得值	0.1654	0.1277
偏差(%)	+ 83.5%	+ 5.79%

9. 文獻

[1] Criteria for a Recommended Standard...Occupational Exposure to Crystalline Silica, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 75-120 (1974).

[2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V.1, P&CAM106, U.S. Department of

Health, Education, and Welfare, Pub. (NIOSH) 77-157-A (1977).

[3] Talvittie, N.A. Determination of Free Silica: Gravimetric and Spectrophotometric Procedures Applicable to Airborne and Settled Dust, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 25, 169-178 (1964).

[4] Talvittie, N.A. Determination of Quartz in Presence of Silicates Using phosphoric Acid, Anal. Chem., 23(4), 623-626 (1951).

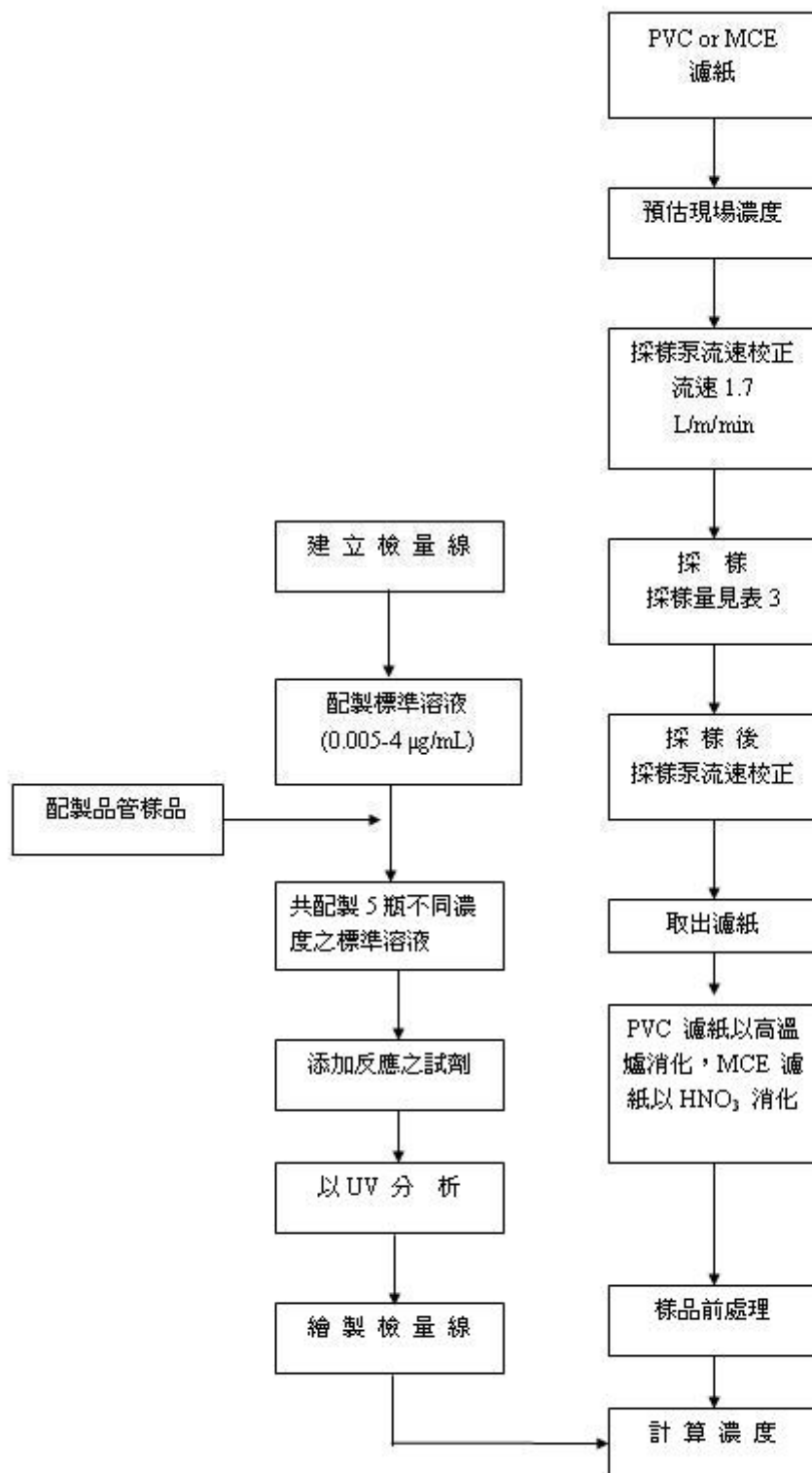
[5] Talvittie, N.A. and Frances Hyslop. Colorimetric Determination of Siliceous Atmospheric Contaminants, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 19(1), 54-58 (1958).

[6] Sweet, D.V., F.R. Wolowicz, and J.V. Crable. Spectrophotometric Determination of Free Silica, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 34, 500-506 (1973).

測試撰寫人：廖敏惠、施慧中

驗證人：黃灶生、郭錦堂

二氧化矽
採樣及分析流程圖



附錄 A

干擾

部分矽酸鹽可能無法被磷酸所消化^[4]，無法被磷酸所移去之矽酸鹽干擾，將會產生正干擾，同型之二氧化矽異構物，若無法被磷酸所移去，會產生正干擾，磷酸鹽離子加入鉬酸試劑，會產生黃色的磷鉬酸鹽，以 10N 的硫酸使其 pH 值降低，過多之三價鐵離子（超過 1mg），將會消耗還原劑並且抑制矽鉬酸鹽還原成鉬酸藍，假如超過 1 mg 的三價鐵離子存在，必須利用 10：1 的 HCl/HNO₃處理來除去三價鐵離子。

附錄 B

PVC 濾紙的灰化

假如沒有過氯酸燻煙抽氣櫃可以利用，PVC 濾紙之處理可利用下列方法：

(1) 高溫爐灰化：

假如樣品含有方解石（總粉塵約 20%）用 25% V/V HCl 清洗濾紙；否則以下述方式進行：放 0.5 μm 37mm PVC 濾紙於過濾設備上，將採得樣品濾紙置於前述 PVC 濾紙上，加入 10 mL HCl 和 5 mL 的 IPA 到漏斗，維持到 5 分鐘，應用真空抽氣移去濾紙上之酸／醇溶液，以 10 mL 去離子水分三次清洗後再將壓力放掉。

將濾紙置於坩鍋中，蓋緊，並以 600°C 高溫加熱 2 小時(假如有石墨存在則以 800°C 加熱 2 小時)，將坩鍋中的殘餘物以刮勺刮鬆，加入數毫升的 IPA；並將其倒入 250 mL 的燒杯中，清洗坩鍋數次，並且清洗燒杯杯緣，用加熱板加熱，並將 IPA 蒸發。待燒杯中溶液乾後，再依分析步驟 4.3 進行樣品處理。

(2) 低溫灰化

將濾紙放在 50 mL 的玻璃燒杯內，用低溫消化，使樣品適當的曝露於電漿 (plasma) 之下，灰化步驟依照儀器製造商之建議。消化之後，加 IPA 到燒杯中，以將殘餘物轉換到 250 mL 的硼矽酸鹽燒杯中，用加熱板將 IPA 除去，待燒杯內溶液乾後，依分析步驟 4.3 進行樣品處理。