

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號：2318 (等級B)	審查日期：97年2月15日
化合物中文名：石綿及其他纖維	化合物英文名：Asbestos and other fibers by PCM
容許濃度：見表1	參考資料：NIOSH 7400 (8/15/1994)
基本物性：纖維狀固體、結晶狀、異向的(非均質的)	分子式：依化合物之不同而不同
	分子量：依化合物之不同而不同
	RTECS：依化合物之不同而不同
	別名：依化合物之不同而不同；見表2

採 樣	分 析
<p>採樣介質：具導電石綿濾紙匣(詳見圖 1) 內裝直徑 25 mm 纖維素酯濾紙(0.45~1.20 μm)，含墊片</p> <p>流 率：0.5~16.0 L/min</p> <p>採樣體積：最小：400 L @ 0.1 f/cc 最大：預估濾紙上纖維密度 100~1300 f/mm²(見採樣步驟3)</p> <p>樣品運送：緊密包裝，包裝材質應防靜電產生，採樣面向上，避免碰撞</p> <p>樣品穩定性：穩定，可長時間儲存</p> <p>現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需二個以上</p>	<p>方 法：位相差顯微鏡法</p> <p>分 析 物：纖維(人工計數)</p> <p>前 處 理：丙酮/三醋酸甘油酯(加熱裱敷)</p> <p>計數規則：詳見本文A規則</p> <p>設 備：1.正位相差顯微鏡 2. Walton-Beckett計數板視野，G-22 型(計數範圍100 μm) 3.HSE/NPL檢查玻片</p> <p>校 正：HSE/NPL檢查玻片</p> <p>範 圍：100~1300 f/mm²濾紙上纖維密度</p> <p>可量化最低纖維密度(LOD)：7 f/mm²濾紙上纖維密度</p> <p>分析變異係數(CV_a)：0.10~0.12[1](詳見步驟8方法評估)</p>
準 確 度 [1]	
<p>範圍：80~100 根纖維</p> <p>偏差：見方法評估</p> <p>總變異係數(CV_T)：0.115~0.130</p> <p>準確度：見方法評估</p>	
<p>適用範圍[1]：本方法是以1000 L的空氣為樣本時，定量範圍為0.04至0.50 f/cc，可量化最低濃度隨採樣體積及所採集之粉塵量多寡而定，如沒有粉塵干擾，小於0.01 f/cc，此方法為判斷空氣中纖維量之指標，雖然位相差顯微鏡法無法鑑別石綿與其他纖維種類，但此方法仍為定量空氣中石綿濃度之主要方法，合併此方法與電子顯微鏡(NIOSH7402)法可以有助於鑑定纖維種類；此方法無法偵測直徑小於0.25 μm之纖維，如利用其他計數規則(B規則)，本方法可以用於其他纖維之計數，例如玻璃纖維 (詳見附錄C)。</p>	
<p>干 擾[1]：其他符合計數規則之粉塵或纖維皆會造成干擾，鏈狀粉塵可能被視為纖維。高濃度非纖維狀粉塵會干擾視野中的纖維，因而影響偵測極限。</p>	

安全衛生注意事項[1]：1.石綿危害性分類為第9類其他危害物質。2.丙酮極易燃，不可有火花。加熱超過1 mL丙酮時需在無火燄且通風良好排煙櫃中進行。

其他方法：本方法取代NIOSH7400方法(5/15/1989 第3版)。

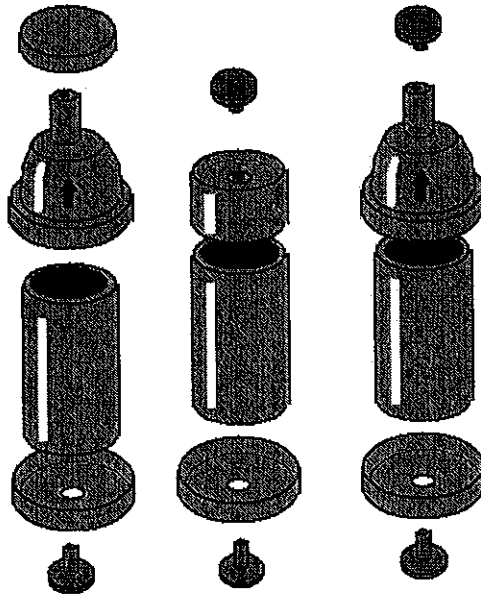


圖1 石綿採樣濾匣

1. 試藥

- 1.1 丙酮，試藥級。
- 1.2 三醋酸甘油酯，試藥級。

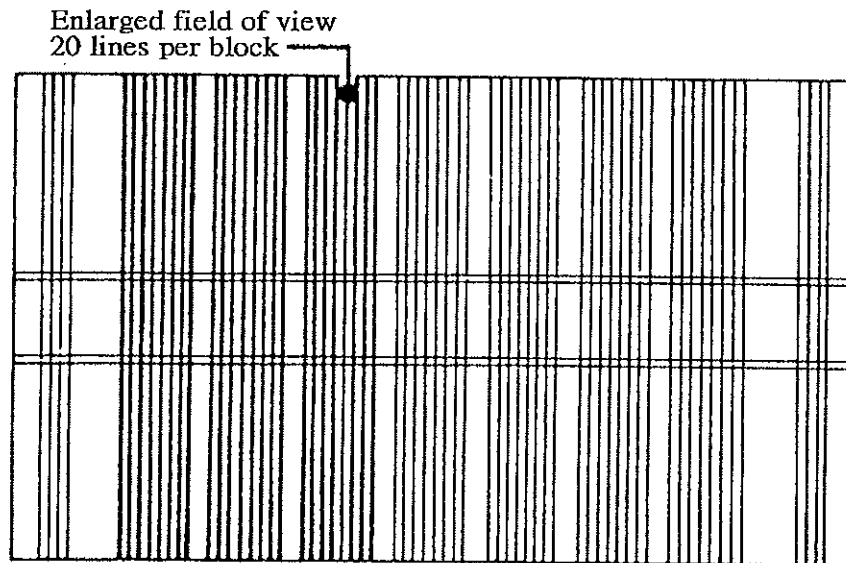
2. 設備

2.1 採樣器：直徑 25 mm，具長約 5 cm 導電性延伸管之三片式濾紙匣，內含纖維素酯濾紙及墊片，濾紙孔徑 0.45~1.20 μm 。必要時需使用 O 型環(O-ring)以固定濾紙匣。

備註：

- 1.實驗室空白濾紙：如果空白濾紙中鏡檢 100 個視野發現纖維數在 5 根以上，捨棄此批濾紙。
 - 2.具導電性之濾紙匣可以減低採樣時之靜電影響，採樣時儘可能濾紙匣予以接地。
 - 3.個人採樣時，以使用 0.8 μm 孔徑濾紙為主，0.45 μm 孔徑濾紙是供穿透式電子顯微鏡鏡檢分析用，個人採樣時採樣泵會產生背壓過高而不適用。
- 2.2 個人採樣泵：流率 0.5-16.0 L/min(見步驟 3)，包含可曲折性連接管。
- 2.3 附夾子之具導電性電線，連接濾紙匣接地用。
- 2.4 收縮膜。
- 2.5 載玻片：25 × 75 mm，預先洗淨之單邊磨砂玻璃片。
- 2.6 蓋玻片：22 × 22 mm，No.1-1/2 之玻璃片。
- 2.7 指甲油或透明漆。
- 2.8 切割刀，使用 #10 鋼質外科手術刀，刀片為彎曲形狀。
- 2.9 鑷子。
- 2.10 丙酮蒸發器：將丙酮汽化並可使濾紙透明化而裱敷固定於玻片。
- 2.11 注射針(5 mL)及微量吸管(10 mL)。

- 2.12 位相差顯微鏡：附有綠色或藍色濾光片，可調整光圈，接目鏡：8~10 倍，接物鏡：40~45 倍(總放大倍數：400 倍)，數位鏡直徑(numerical aperture)：0.65 至 0.75。
- 2.13 計數板視野(Graticule)：Walton-Beckett，具有直徑 100 μm 圓形視野面(面積約 0.00785 mm^2)，A 規則使用 G-22 型，B 規則使用 G-24 型，計數板視野是依個別位相差顯微鏡製作而成(詳見附錄 A)。
- 2.14 HSE/NPL 檢查玻片(Mark II)：標準之檢查玻片，檢視位相差顯微鏡之解析度及眼睛狀況，具有七組溝紋，詳見圖 2。



資料來源：Australian Government/Australian Safety and Compensation Council

圖 2 HSE/NPL Test Slide

- 2.15 位相環調整用望遠鏡(Telescope)。
- 2.16 平台微米計(stage micrometer)：每一刻度 0.01 mm。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結採樣器，進行流率校正，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣[2]。
- 3.2 個人採樣時需將採樣器固定在靠近工人衣領上，採開口式(open-face)進行採樣，即濾紙匣前方蓋子取下，採樣濾紙匣開口面向下，利用收縮帶密封使導電濾紙匣與濾紙匣底部不致分開。
備註：區域採樣時應將導電濾紙匣接地，特別是採樣地點相對濕度較低之場所，使用夾子可確保電線與導電濾紙匣連接在一起(設備 2.3)，電線另一端接地(例如接地金屬管)。
- 3.3 每次採樣至少準備 2 個現場空白樣本(若超過 2 個則準備樣本總數 10% 以上的空白樣本)。在採樣前將現場空白樣本與其他樣本之卡匣蓋子皆打開。在採樣期間，將空白樣本卡匣與蓋子貯存在乾淨之區域(密封袋或盒內)。
- 3.4 採樣泵流速 0.5 L/min 以上，為使濾紙達到適合計數之纖維密度(100~1300 f/mm²)，調整採樣流率及採樣時間，採樣時間預估公式如下：

$$t = \frac{Ac \times E}{Q \times C \times 10^3} \text{ min}$$

A_c ：濾紙有效收集面積，例如直徑 25 mm 濾紙，有效收集面積為 385 mm²。

E ：濾紙上纖維密度(f/mm²)，100~1300 f/mm²

Q ：採樣流率(L/min)

C ：纖維濃度(f/cc)

10³：變換係數(1000 cc/L)

備註：

1. 調整採樣時間是為了使濾紙上能有最適宜分析的纖維數量，在 0.5~16.0 L/min 的流率範圍內，捕集效率並未有明顯差異。當採樣場所有相當大直徑的纖維存在時(>3 μm)，則會有吸入量減少及堆積在濾紙匣入口的情形發生。假使非石綿粉塵數量很少的作業場所，現場纖維濃度約 0.1 f/cc，採樣流率設定在 1~4 L/min，則可進行 8 小時採樣。高粉塵場所需降低採樣體積(≤400 L)以獲得較佳計數樣本，縮短採樣時間並進行連續性多段採樣，其平均結果將超過單一時段連續採樣。短時間採樣應使用較高流率(7~16 L/min)。在較乾淨場所，石綿濃度<0.1 f/cc，則應採集較大的體積(3000~10000 L)以達到適宜分析的纖維數量，但仍需考量粉塵是否會造成濾紙負荷量過高的問題，假如濾紙表面有 50% 以上被粉塵覆蓋，則濾紙的負荷量可能過高，造成石綿計數困難及計數濃度產生偏差。

2. OSHA 法令規定石綿最小採樣體積為 48 L，最大採樣流率為 2.5 L/min。

3.5 採樣完成後，蓋上開口蓋及塞子，將採樣濾紙匣置於堅固容器內，容器材質應防靜電產生，並以填充物加以固定，避免運送過程發生碰撞。

備註：為避免採樣濾紙上纖維因靜電而掉落，不可使用未經處理過之聚苯乙烯泡綿作為運送容器或容器內之充填物。

4. 樣品前處理

4.1 確定載玻片或蓋玻片不含灰塵或纖維。所有器具(如手術刀、鑷子、切割台等)亦應擦拭乾淨，避免沾上纖維。

4.2 丙酮蒸發器插電並打開電源加熱大約至 70°C，假如不在排煙櫃中使用丙酮蒸發器，必須將丙酮蒸發器置放在陶瓷板上並隔絕任何熱源可能產生的熱危害。

4.3 將濾紙置於乾淨切割台上，含塵面向上，使用邊緣彎曲之鋼質外科手術刀進行切割，切割時手應前後搖動避免濾紙破裂(勿以劃線方式切割，此易造成濾紙破裂)，而將濾紙切下約 1/4。

4.4 將切割下來的濾紙置於乾淨載玻片上，含塵面向上，通常靜電會使濾紙附著在玻片上。

4.5 將含有 1/4 面積濾紙的載玻片置於丙酮蒸發器的蒸氣出氣口正下方，以微量注射針吸取少量丙酮(約 0.25 mL)，再將丙酮注入加熱台內使丙酮產生汽化，約 3-5 秒便可將濾紙透明化並裱敷固定於玻片上，之後移去微量注射針及載玻片，須注意不可使濾紙產生扭曲或未完全透明。若濾紙無法產生透明化或製片失敗可重覆 4.3 至 4.5 之步驟。

備註：操作此步驟必須在通風良好之地點(如實驗室排煙櫃內)，且無明火或火花產生之慮，以避免人員中毒或爆炸。在通風不良場所連續經常使用此裝置，丙酮蒸氣濃度將可能達到爆炸下限。

4.6 使用 10 mL 微量吸管即抽取少許三醋酸甘油酯，滴一滴(約 100 μL)三醋酸甘油酯於玻片上，使玻片上之濾紙清晰，然後以微小角度(約 45°)蓋上蓋玻片，以避免氣

泡產生，放蓋玻片時避免力量太大及移位。三醋酸甘油酯不可過量，以免纖維隨之移動。

備註：假如有太多氣泡產生或三醋酸甘油酯的量不夠，會影響鏡檢結果。假如過量之三醋酸甘油酯殘留於蓋玻片下濾紙之邊緣，可能會發生纖維移動。

4.7 使用透明漆或指甲油將載玻片與蓋玻片固定。

備註：將玻片置於溫度約 50°C 之加熱板上，以加速濾紙清晰，約 15 分鐘後即可計數。若無加熱板，可以自然陰乾方式亮乾，約 30 分鐘後即可計數。小心地加熱以避免形成氣泡。

4.8 以有色之油性筆自載玻片背面將濾紙範圍標示出來以利計數。

備註：

1. 本方法目的是使樣本在折射率 1.46 以下之介質中產生平滑之鏡檢背景。利用丙酮蒸氣使濾紙透明化，之後裱數固定於玻片上(可保存 1-10 年)，可使顯微鏡光線穿透濾紙，利於品管與實驗室間比對。鋁製丙酮蒸發器或其他快速蒸發技術亦可產生相同效果。其他裱數技術若能符合上述標準亦可使用(例如，NIOSH 7400 5/15/1985 第 2 版或 P & CAM 239 之分析方法)。除非濾紙有效收集面積可得知，否則應量測濾紙有效收集面積及記錄相關資訊與濾紙編號。

2. 含有過量水份的丙酮會減緩濾紙透明化，並使石綿自濾紙表面中被沖刷出來，又濾紙暴露於高濕度下，透明化後濾紙會產生細紋。

5. 顯微鏡之校正及品管

5.1 顯微鏡之校正：顯微鏡每次使用前應使用吹球清除接目鏡、接物鏡及光圈上之粉塵，必要時使用拭鏡紙沾酒精擦拭接目鏡、接物鏡及光圈清潔。打開電源開關鈕，然後依照廠商提供之說明書進行校正(調焦)工作。調焦完成後再利用廠商提供之望遠鏡(Telescope)調整位相環，使明環及暗環重疊成同心圓。每一台顯微鏡皆必須有一本記錄簿以登錄清潔與維護保養之日期。

5.1.1 每次在使用顯微鏡分析樣本前必須

1. 重新調整光源。
2. 針對要分析之纖維狀物質聚焦。
3. 確定光圈完成對焦後打開照明至完全照明。

5.1.2 每隔一段時間或每次分析樣本前以 HSE/NPL 檢查玻片(Mark II)測試顯微鏡之偵測極限，測試步驟如下：

1. 取出 HSE/NPL 檢查玻片(Mark II)，將玻片中心置於接物鏡下。
2. 觀察計數板範圍，找出該玻片內之溝紋，調焦使其溝紋清晰可見。

備註：此玻片包含有七組溝紋，每一組有 20 條溝紋，可見度隨著第一組到第七組而漸趨不明顯，纖維計數所需要之條件為顯微鏡必須能夠完全清晰看見前三組之溝紋，第四組及第五組應為部分可見但可能非常模糊，而第六及七組則完全不可見，假使顯微鏡之解析度太高或太低，均不符合纖維計數。

3. 假如影像品質衰退可清潔顯微鏡之光學系統，若問題依然存在，則須通知儀器商進行維修。

5.2 品管：實驗室分析員重覆計數分析之精密度

5.2.1 每一實驗室要有一組參考玻片，基本上每天都使用以確保品質保證的完整性，這些玻片應該包括不同現場來源以及熟練分析測試(PAT)樣品，此組參考玻片的濃度範圍及粉塵背景值應符合標準，品管員保管參考玻片要能確定每一計數員最少每天都計數一個參考玻片當作品保程序。每隔一段時間必須改變參考玻片之標示，以避免計數員熟悉這些樣本。

5.2.2 針對參考玻片進行盲樣重覆計數分析，可獲得實驗室計數員本身及各計數員間分析之精密度，針對濃度範圍 5~20 f/100 視野、20~50 f/100 視野以及 50~100 f/100 視野之每一樣本進行分析，可分別獲得相對標準偏差(Sr)，並製作其品質管制圖。

備註：某些樣本(如石綿水泥)分析時會造成精密度不佳。

5.2.3 現場空白樣本應隨同現場樣本一起分析計數，並回報計數結果。

備註：

1.分析員應不知道何者為現場空白樣本，直到分析完成為止。

2.如果現場空白樣本濃度 100 個視野大於 7 根纖維，應報告樣本可能被污染。

5.2.4 進行盲樣重覆計數分析，其法為將已計數完成的樣本數取 10%之樣本給同一計數員再計數(玻片由其他計數員標示)，依此計數結果，個別實驗室可建立每一計數員執行未知樣品重覆計數之精密度。將上述計數結果利用下列方法決定同一樣本及同一計數員之計數結果是否因可能計數偏差而無法通過測試，假如兩次計數(f/mm^2)結果均方根差異值其絕對值($| (X_1)^{1/2} - (X_2)^{1/2} |$)大於 $2.77 \times (X) \times \text{Sr}'$ ，則該批次樣本分析結果不予採計應重新分析，X 代表兩次計數(f/mm^2)之均方根平均值($(X_1)^{1/2} + (X_2)^{1/2} / 2$)。 $\text{Sr}' = \text{Sr} / 2$ ，Sr 為計數員在適當計數範圍內之相對標準偏差(詳見步驟 5.2.1, 5.2.2)，詳細內容可參考 NIOSH 7400 (8/15/1994)參考文獻 13。

備註：

1.由於所計數之纖維為隨機分布，也許如同 Poisson 分布，所計數纖維之均方根值的變化情形類似常態分布。

2.假使重覆計數之結果無法通過標準，重新計數該批樣本，並以新計數之結果代替原先計數之結果，原先計數不予採計。空白樣本計數不需要進行上述狀況之統計處理。

5.3 分析員在分析過程中是非常重要的關鍵，應提供一個沒有壓力及舒適的纖維計數環境。符合人因工程的座椅，顯微鏡之接目鏡應調整在適當的高度及寬度以供鏡檢，周圍環境之照明應與顯微鏡內部照明相似，以降低眼睛疲勞。計數員每次鏡檢 1~2 小時，應休息 10~20 分鐘，以減少疲勞，休息時，眼睛、上背及頸部應進行紓解壓力的活動。

5.4 所有從事石綿計數的實驗室皆應參與石綿熟練測試計畫，如 AIHA-NIOSH 熟練分析測試(PAT)計畫，並與其他實驗室定期交換現場樣本以了解計數員的表現情形。

6. 分析

6.1 將裱數好的玻片放在已校正過之顯微鏡載物台上，將接物鏡鏡頭轉到放大約 40 倍之倍數，調整焦距。

6.2 依據步驟 5.1 進行顯微鏡校正。

備註：使用 HSE/NPL 檢查玻片確認纖維最小偵測直徑(大約 0.25 μm)。

6.3 計數規則

A 計數規則 (與 NIOSH 分析方法 P & CAM 239 相同，計數範例詳見附錄 B)

1.計數長度大於 5 μm 之纖維且整根纖維完全在計數板視野內。

a.如纖維呈捲曲狀則應沿其捲曲曲線測量其長度。

b.僅計數長寬比等於或大於 3:1 之纖維。

2.如果纖維橫越該計數板視野邊緣，則依下列方式計數：

a.合乎上述條件 1 之纖維，但只有一端在該計數板視野內，計數 1/2 根纖維。

b.若纖維橫過該計數板視野邊緣超過1次以上(2次或以上)則不予計數。

c.合於上述規定以外之纖維，則不予計數。

3.成束的纖維除了其中有兩端都能明顯看出是個別纖維，才可予以個別計數，否則應計數為1根纖維。

4.若計數所得之纖維數累計 ≥ 100 根，即可停止計數，但其計數的視野數不得少於20個。若所計數的視野數已達100個，則不論計數的纖維數有多少，均應停止計數。

6.4 計數時由濾紙圓心開始，依相反的方向上下移動並沿放射狀轉至濾紙外緣，其視野之選擇為隨機的(選擇視野時眼睛需離開接目鏡)，並確保分析時皆可涵蓋濾紙圓心至濾紙外緣。所計數之視野若有團塊顆粒或氣泡蓋住視野面積達1/6以上，則該視野不予計數，重新選擇視野計數，不予計數的視野不可併入計算。

備註：

1.當計數一個視野時，調整微調焦距連續掃描聚焦平面上下範圍內可能被隱藏的細小纖維。直徑小的微細纖維非常不明顯，但是對整個計數卻有很大的影響，為達計數準確性，每一視野計數時間最短是15秒。

2.本方法無法以纖維形狀區分纖維種類，雖然有些有經驗的計數員以具石綿形狀作選擇性計數，但在各實驗室間目前並沒有可以接受的方法確保判斷石綿纖維的一致性，因此所有實驗室以本方法所得計數結果為纖維總數而非石綿總數。如果有非常多的非石綿纖維干擾計數，則應以穿透式電子顯微鏡確認石綿(詳見NIOSH 7402)；在某些情況下(纖維直徑 $>1 \mu\text{m}$)，可使用偏光顯微鏡確認及消除非結晶纖維的干擾(詳見NIOSH 7403)。

3.避免在濾紙切開邊緣計數，計數時至少應離濾紙邊緣1 mm。

4.在某些情況下，靜電可能影響濾紙的採樣，靜電影響大多發生於相對濕度低於20%及採樣接近氣膠發生源，造成濾紙上纖維沉積減少，尤其是靠近濾紙邊緣，如計數時發現此情形，儘量選擇接近濾紙中心的視野。

5.計數時應將計數結果記錄於資料表，包括紀錄每一視野計數纖維數、濾紙編號、分析員姓名、計數日期、總計數纖維數、總計數視野數、每一視野之平均纖維數、纖維密度、計數狀況說明。每一視野之平均纖維數(纖維數/視野數)為總計數纖維數除以總計數視野數。纖維密度(f/mm^2)為每一視野之平均纖維數($f/\text{視野}$)除以視野面積($\text{mm}^2/\text{視野}$)。

7. 計算及報告

7.1 計算及報告濾紙之纖維密度 $E(f/\text{mm}^2)$ ，以每一視野之平均纖維數(F/n_f)減去空白樣本

之平均纖維數(B/n_b)，除以視野面積($A_f, 0.00785 \text{ mm}^2$)：
$$E = \frac{\left(\frac{F}{n_f} - \frac{B}{n_b} \right)}{A_f}, f/\text{mm}^2$$

備註：纖維密度大於 $1300 f/\text{mm}^2$ 且大於50%濾紙面積被粒狀物蓋住時，應報告為“無法計數”或“可能產生計數偏差”，其他計數在 $100\sim 1300 f/\text{mm}^2$ 範圍外時，應報告為“濃度的變異性變化很大”及“可能產生計數偏差”。

7.2 計算濃度

計算纖維濃度 $C(f/\text{cc})$ ，以纖維密度 $E(f/\text{mm}^2)$ 乘以濾紙有效採集面積 A_c (25 mm濾紙面積為 385 mm^2)除以採樣體積 $V(L) \times 10^3(\text{cc}/L)$ 。

$$C = \frac{E \times A_c}{V \times 10^3}$$

備註：必要時應定期檢查及修正濾紙有效採集面積Ac。

7.3 計算每一組樣本實驗室間及實驗室內的相對標準偏差(詳見步驟5.2)。

備註：精密度依計數纖維總數而定，已有相關文獻報告提出對於計數100個視野有100根纖維之相對標準偏差值，以下討論實驗室間相對標準偏差之比較，纖維計數大於20根，則纖維計數信賴上限及下限分別為213%及49%(詳見圖2)。

8. 方法評估

8.1 本方法乃P&CAM239之修訂，修訂總結如下：

8.1.1 採樣

在相同採樣體積的情況下，採樣濾紙由37 mm改成25 mm，可增加方法之敏感度(濾紙上纖維數增加)。假如濾紙上非纖維性之粉塵無過負荷之情況下，則採樣流率改變後可允許單一全程採樣之體積為2000 L，在採樣流率為0.5~16.0 L/min狀況下，採樣器之捕集效率與流率並相關性存在。

8.1.2 樣本前處理步驟

使用丙酮蒸氣/三醋酸甘油酯之前處理技術較二甲基苯二酸/二乙基草酸法裱數為快速且樣本保存較為長久，鋁製丙酮蒸發器可以將每個樣本前處理所需之丙酮使用量減至最低。

8.1.3 鏡檢分析

1. Walton-Beckett計數板將鏡檢視野面積固定(標準化)。
2. HSE-NPL檢查玻片可對位相差顯微鏡計數之纖維直徑大小的感度予以標準化。
3. 由於過去對於低濃度之纖維計數偏差較大，因此建議濾紙最低計數濃度已提升至100 f/mm²(計數100視野總計數纖維78.5根，視野面積為0.00785 mm²)。一般而言，與建議的分析範圍比較，較低濃度會有纖維計數高估的現象。濾紙纖維密度在適合計數的範圍內(100~1300 f/mm²)，鏡檢員纖維計數之個人相對標準偏差Sr應達到0.1~0.17之間。

8.2 實驗室間的比較

國際間針對16家實驗室進行石綿水泥業、研磨業、採礦業、紡織業與摩擦材料業之石綿樣本分析，分析之相對標準偏差會隨著樣本型態與實驗室計數規則不同而有所差異，其範圍如下：

	實驗室內標準偏差Sr	實驗室間標準偏差Sr	總標準偏差Sr
AIA(NIOSH A計數規則)*	0.12~0.40	0.27~0.85	0.46
修訂之計數規則(NIOSH B計數規則)**	0.11~0.29	0.20~0.35	0.25

*在AIA計數規則，只有直徑小於3 μm之纖維才予以計數，假使纖維被直徑3 μm以上之粉塵蓋住則不予計數，除此之外，此計數規則與NIOSH A計數規則相似。
**詳見附錄C

NIOSH針對現場石綿樣本進行計數研究，得到實驗室內標準偏差Sr介於0.17~0.25之間，而實驗室間標準偏差Sr為0.45，與其他研究所得之結果類似。

在當時對於整體準確度並無獨立的評估方法，評估信賴度的方法之一乃計數單一樣本時，其計數結果是否與許多實驗室計數的平均數一致，下列討論顯示評估方法可根據實驗室間計數之變異性得知，並且可算出計數的精密度與實驗室內及實驗室間標準偏差Sr(備註：下列討論並未包括偏差評估以及低濃度範圍的樣本與適宜計數濃度範圍的樣本其準確度是否一致的問題。)

理論上，濾紙上的纖維分布為隨機分布(Poisson分布)，計數濾紙上的纖維所得到的標準偏差Sr可由所計數的纖維數(N)求得，如下：

$$Sr=1/(N)^{1/2}$$

因此，纖維數為100根時，Sr=0.1，纖維數為10根時，Sr=0.32，許多研究發現，真正的標準偏差Sr要比理論推估所得到的標準偏差還要高。

另一個變異性主要來自於實驗室間分析的主觀差異，針對10位計數員進行計數研究(連續樣本交換方案)，Ogden發現實驗室內標準偏差Sr大約為0.2，整體標準偏差可由下列公式求得：

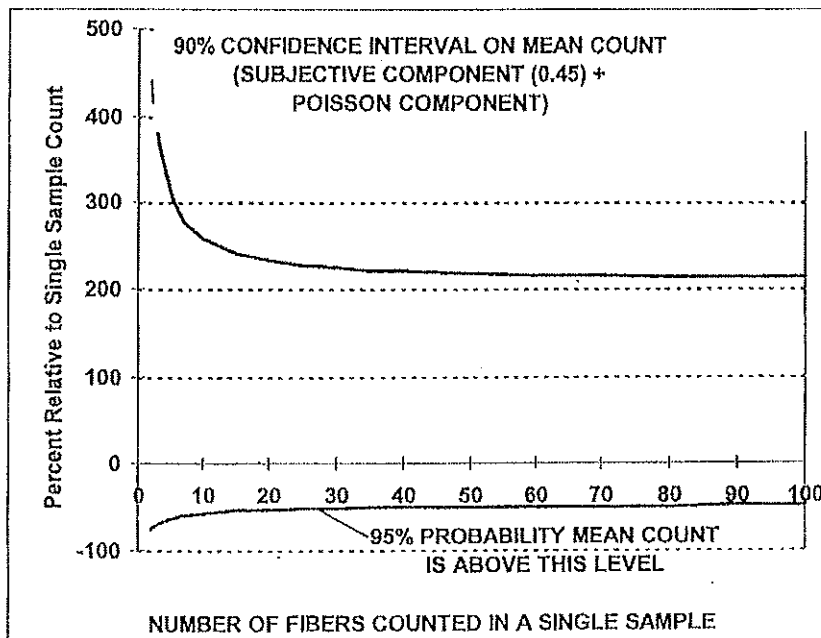
$$[N+(0.2 \times N)^2]^{1/2}/N$$

Ogden發現實驗室內90%上下信賴區間之標準偏差Sr分別為+2Sr及-1.5Sr，在這個研究，10個樣本中，其中一個為品管樣本，假使實驗室未參與品質保證方案，則其主觀變異性可能會更高。

石綿資訊協會(AIA)針對46家實驗室進行現場樣本研究發現，變異性隨著纖維成份及數量而改變，此結果可得到主觀的實驗室間標準偏差Sr(與Ogden的設定基礎相同)，其標準偏差Sr為0.45。針對12家實驗室進行現場樣本分析，可得到類似的標準偏差值，此次研究所得到的標準偏差Sr比1984~1985年NIOSH針對80家實驗室進行PAT方案所得到的標準偏差Sr稍為偏高(0.25~0.45)，該研究的樣本來源為實驗室所製作。

對一個特定實驗室而言，影響標準偏差Sr的因子包括：實驗室精確計數評估及樣本型態；由於現場樣本之實驗室間的品保方案資料不足，主觀的實驗室標準偏差Sr選擇0.45，因此建議執行實驗室間的品保方案以改善及降低實驗室標準偏差Sr。

當所有樣本的平均值已經確定，則可使用前面所述的相對標準偏差，以單一樣本進行纖維計數，這對實驗室而言是一項可以獲得平均纖維數預估在90%信賴區間的好方法(詳見圖3)，這些曲線假設實驗室內及實驗室間計數的分布狀況相似。



資料來源：NIOSH, Method 7400

圖3 實驗室間纖維計數精密度

例如，假設一個樣本計數24根纖維，圖2指出實驗室間平均計數纖維有90%將落在227%以上及52%以下，針對空氣中濃度我們也可直接運用這些百分比，例如，假設樣本(已計數為24根纖維)之採樣體積為500 L，則可得知濃度為0.02 f/mL(假定計數100個視野，濾紙直徑為25 mm，計數面積為0.00785 mm²)，而若同樣以樣本由一群實驗室予以計數，其計數所得之平均濃度值，會有90%之機率落在0.01~0.08 f/mL之間。而在進行實驗室間比較時亦需提出這些假設。

注意使用圖2標準偏差Sr=0.45作為許多實驗室濃度計數的推估值時，假如原來就是執行品保方案的實驗室，發現實驗室間之標準偏差Sr小於上述數值，則應更正用較小數值作為依據。然而用標準偏差Sr=0.45是因上述資訊不足時才予以使用。有些研究發現，特定類型的樣本其標準偏差Sr可能會更高，例如石綿水泥業。

空氣中石綿濃度常常是與法規標準比較而推估得到，例如，單一樣本纖維計數為100根，濃度為0.5 f/mL，則依圖2顯示0.5 f/mL時，會比測量的空氣中濃度高213%以上。假設纖維濃度為0.16 f/mL(已計數為100根纖維)，則許多實驗室計數的平均纖維數有95%會小於0.5 f/mL(0.16+2.13×0.16=0.5)。由圖2可看出，除非計數的纖維數非常少，否則Poisson的變異性不是很明顯，因此，針對計數100根纖維估算其上下平均信賴值分別為213%及-49%。

圖2之曲線可由下列公式確認：

$$UCL = \frac{2X + 2.25 + [(2.25 + 2X)^2 - 4(1 - 2.25Sr^2)X^2]^{1/2}}{2(1 - 2.25Sr^2)}$$

$$LCL = \frac{2X + 4 - [(4 + 2X)^2 - 4(1 - 4Sr^2)X^2]^{1/2}}{2(1 - 4Sr^2)}$$

Sr=實驗室間主觀的相對標準偏差，當計數之纖維數約為100根時，其值與全部實驗室間的相對標準偏差值相近。

X=總計數纖維數

LCL=95%下信賴區間。

UCL=95%上信賴區間。

此二個信賴區間表示全部範圍之90%

9. 參考文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods, Asbestos and Other Fibers by PCM 4th ed. Method 7400 15 August 1994, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH), 1994.
- [2] 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。
- [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92年12月。

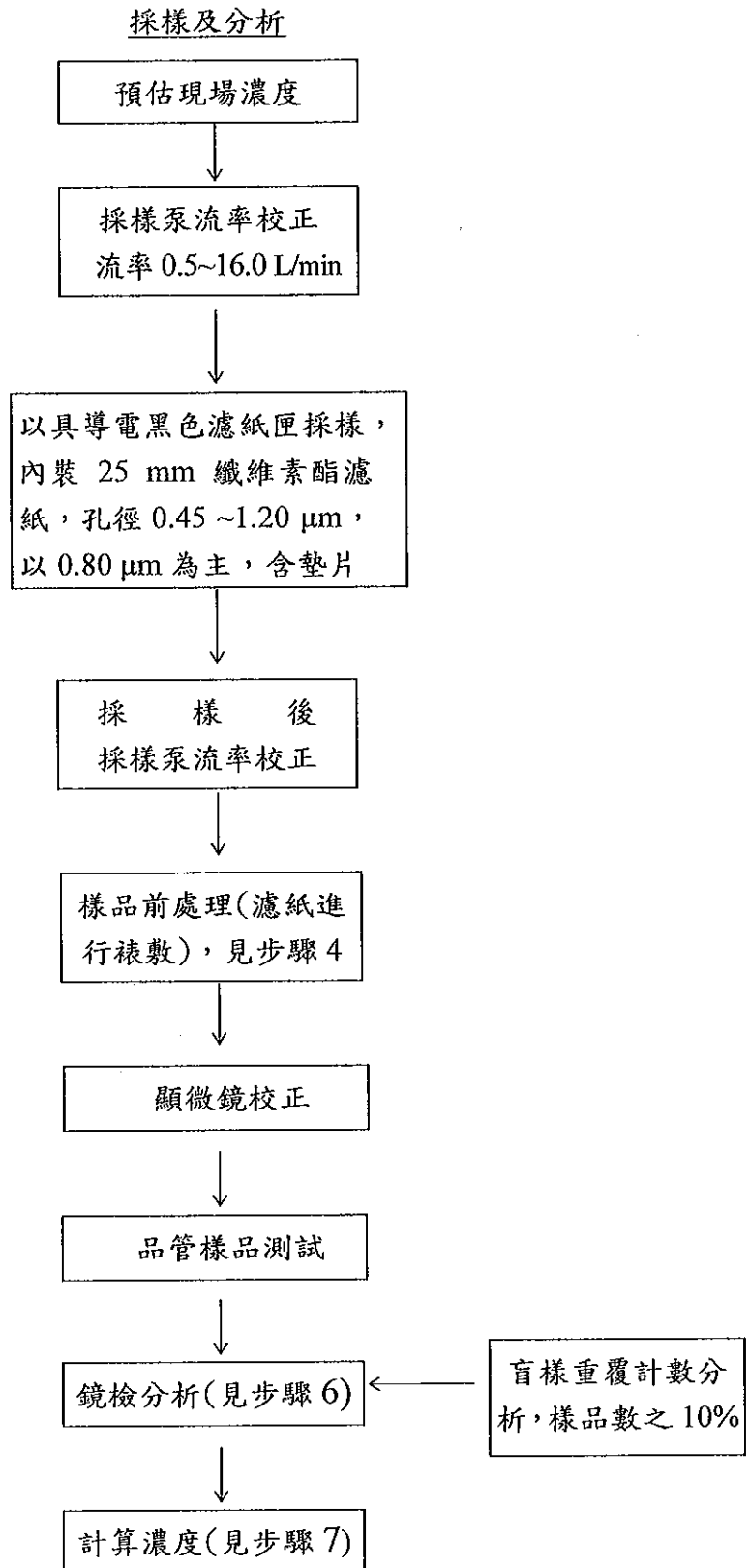
表1 容許濃度資料

單位	容許濃度 (f/cc)				備註
	白石綿	青石綿	棕石綿	其他石綿	
勞工委員會	1	--	--	--	長度>5 μm，長寬比等於或大於3:1
OSHA	0.1	--	--	--	長度>5 μm；1 f/cc 30分鐘短時間時 量平均容許濃度；致癌物
MSHA	2	--	--	--	
NIOSH	0.1	--	--	--	長度>5 μm，致癌物
ACGIH	2	0.2	0.5	2	致癌物

表2 石綿及其他纖維別名

化合物	別名
石綿及其他纖維	陽起石 (CAS No.77536-66-4) 或含鐵陽起石 (CAS No.15669-07-5)；棕石綿 (CAS No. 12172-73-5)；斜方角閃石 (CAS No. 77536-67-5)；白石綿 (CAS No.12001-29-5)；蛇紋石 (CAS No. 18786-24-8)；青石綿 (CAS No.12001-28-4)；透閃石 (CAS No.77536-68-6)；角閃石 (CAS No.1332-21-4)；陶製耐火纖維 (CAS No.142844-00-6)；玻璃纖維

附註 1 採樣分析流程圖



附錄A：Walton-Beckett計數板視野校正程序

訂購Walton-Beckett計數板視野之前，必須進行下列校正程序以獲得直徑100 μm的計數區域，在訂購Walton-Beckett計數板視野時，計數區域的圓形直徑 d_c (mm)必須規格化。

- 1.將計數板放在接目鏡內並調整焦距使計數板視野上之線條清晰。
- 2.調整適當的距離並重新設定接目鏡使得放大倍數維持固定。
- 3.裝設接物鏡使其放大倍數為40~45倍。
- 4.將以微尺(stage micrometer)玻片置於顯微鏡載物台上，並予以對焦。
- 5.利用微尺玻片測量計數板之放大長度 L_o (μm)。
- 6.移開計數板並使用VERNIER測量計數板之真實長度 L_a (μm)。
- 7.計算計數板之圓形直徑。

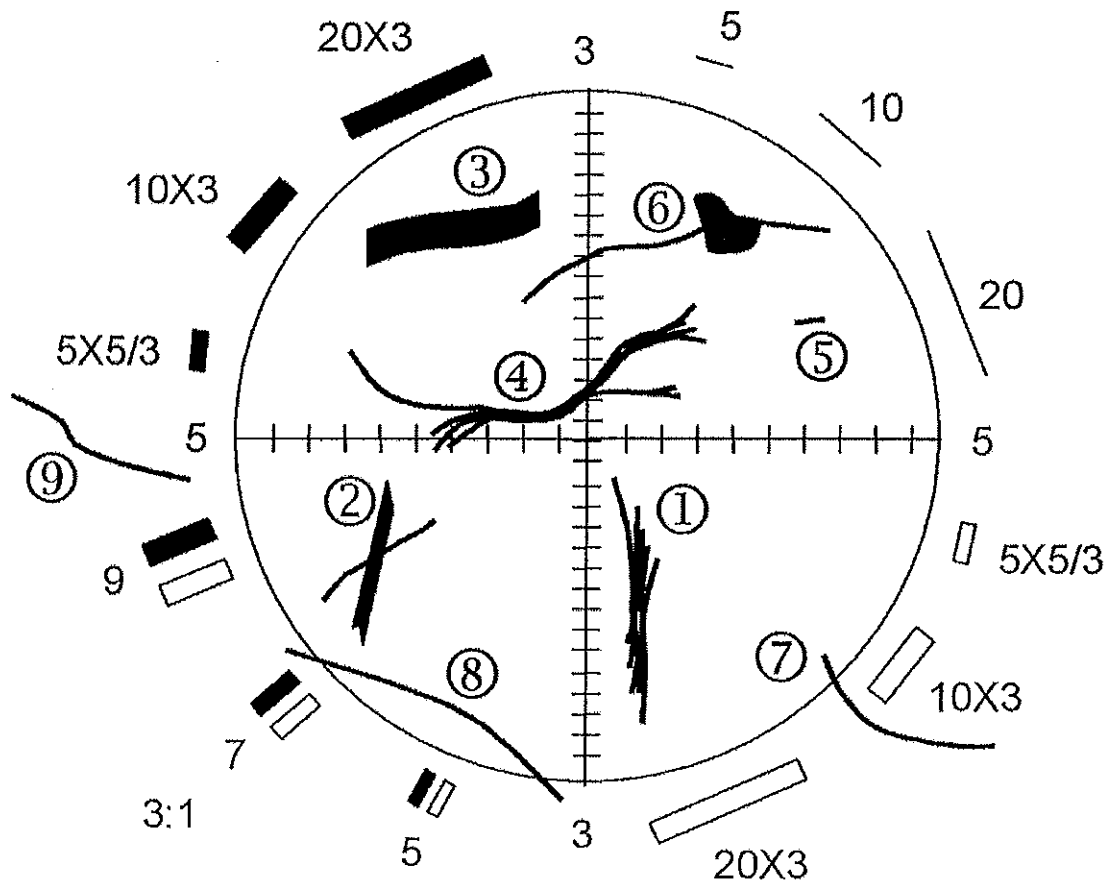
$$d_c = L_a / L_o \times D$$

範例：假使 $L_o = 112 \mu\text{m}$ ， $L_a = 4.5 \text{ mm}$ ， $D = 100 \mu\text{m}$ 則 $d_c = 4.02 \text{ mm}$

- 8.使用微尺玻片檢查從製造商處訂製之計數板直徑 D (可接受範圍為 $100 \pm 2 \mu\text{m}$)，決定計數板面積(可接受範圍為 $0.00754 \text{ mm}^2 \sim 0.00817 \text{ mm}^2$)。

附錄B：計數規則之比較

圖4 顯示使用顯微鏡觀察Walton-Beckett計數板上之纖維，分別利用A計數規則及B計數規則說明圖中標註號碼之纖維。



資料來源：NIOSH, Method 7400

圖4 Walton-Beckett計數板上之纖維

A計數規則

編號	纖維數量	說明
1	1根纖維	成束的細小纖維，假如纖維似乎是來自同一束的纖維，且纖維長度及長寬比符合計數標準，則不論其是否為石棉，皆可計數為1根纖維。
2	2根纖維	假如纖維長度及長寬比符合計數標準(長度大於5 μm 且長寬比等於或大於3:1)，且纖維並非來自於同一束的纖維，則可分別計數纖維數量。
3	1根纖維	雖然纖維直徑 $>3 \mu\text{m}$ ，但依計數規則仍可視為1根纖維，A計數規則並未對纖維直徑予以規範，量測纖維直徑是以最寬的地方作為量測點。
4	1根纖維	雖然細小長纖維從整束纖維中向外延伸，但細小長纖維似乎是整束纖維的一部分，則依計數規則視為1根纖維。
5	0根纖維	長度 $<5 \mu\text{m}$ ，則不予計數。
6	1根纖維	纖維部分被粒狀物蓋住，假使纖維並非來自於粉塵且長度及長寬比符合計數標準，則可視為分開的纖維。
7	0.5根纖維	纖維的一端在計數板內，則視為0.5根纖維。
8	0根纖維	纖維橫過該計數板視野邊緣超過1次以上，則不予計數。
9	0根纖維	纖維在計數板範圍外，則不予計數。

B計數規則

編號	纖維數量	說明
1	6端纖維	成束的細小纖維，若該纖維有分叉時，且纖維長度、直徑及長寬比符合計數標準，則應分別計數其分叉之端數。
2	4端纖維	纖維長度、直徑及長寬比符合計數標準，纖維並非來自於同一束的纖維，可分別計數纖維端數。
3	0端纖維	雖然纖維長度及長寬比符合計數標準(長度大於5 μm 且長寬比等於或大於5:1)，但纖維直徑 $>3 \mu\text{m}$ ，依計數規則不予計數。
4	10端纖維	成束的細小纖維，若該纖維有分叉時，且纖維長度、直徑及長寬比符合計數標準，則應分別計數其分叉之端數，但每一視野之纖維端數最高不得超過10端。
5	0端纖維	長度 $<5 \mu\text{m}$ ，則不予計數。
6	2端纖維	纖維部分被粒狀物蓋住，則不論粒狀物大小，均應計數合乎計數規則1、2條件之纖維端數。
7	1端纖維	纖維的一端在計數板內，則視為一端纖維。
8	0端纖維	纖維的2端雖然橫越計數板，但纖維的2端都不在計數板範圍內，則不予計數。
9	0端纖維	纖維在計數板範圍外，則不予計數。

附錄C：非石綿纖維的計數規則

其他特定的非石綿纖維，例如玻璃纖維，應使用其他適當的計數規則，包括下列所述的B計數規則(NIOSH 7400方法8/15/1987 第2版)、世界衛生組織公告的人造礦物纖維參考分析方法及NIOSH針對玻璃纖維標準發表之文件，這些方法針對可吸入性纖維規範限制纖維直徑的上限，在這些方法中需注意長寬比的限制，NIOSH建議計數纖維時要考慮長寬比3：1之規定。

B 計數規則：

1. 僅計數纖維的端數，且纖維長度需大於 $5\ \mu\text{m}$ ，直徑小於 $3\ \mu\text{m}$ 。
2. 僅計數長寬比等於或大於 5：1 之纖維端數。
3. 合乎上述 1、2 條件之纖維，但只有一端在該計數板視野內，則計數一端。假使成束的纖維合乎上述 1、2 條件，則應個別計算其分叉之端數。
4. 假使纖維上面附著粒狀物，則不論粒狀物大小，均應計數合乎上述 1、2 條件之纖維端數，假使粒狀物蓋住纖維之一端，若粒狀物直徑 $< 3\ \mu\text{m}$ ，則該端仍予以計數。
5. 個別計數合乎上述 1、2 條件之成束纖維及整團的纖維之端數，但每一視野之纖維端數最高不得超過 10 端(5 根)。
6. 若計數所得之纖維端數累計 ≥ 200 端，即可停止計數，但其計數的視野數不得少於 20 個。若所計數的視野數已達 100 個，則不論計數的纖維端數有多少，均應停止計數。
7. 將計數所得之纖維端數加總除以 2 即為纖維根數。

附錄D：偵測極限及數量之關係(Equivalent Limits of Detection and Quantitation)

濾紙上纖維密度 ^a		空氣中纖維濃度(f/cc)	
纖維數/每100個視野	纖維密度(f/mm ²)	採樣體積為 400 L	採樣體積為 1000 L
200	255	0.25	0.10
100	127	0.125	0.05
80(LOQ ^b)	102	0.10	0.04
50	64	0.0625	0.025
25	32	0.03	0.0125
20	25	0.025	0.010
10	12.7	0.0125	0.005
8	10.2	0.010	0.004
5.5(LOD ^c)	7	0.0075	0.0027

備註：

- a：假定濾紙有效面積為 $385\ \text{mm}^2$ ，視野面積為 $0.00785\ \text{mm}^2$ ，相當乾淨濾紙(很少粒狀物)。
- b：適合計數之最低濃度(LOQ)
- c：可量化最低濃度(LOD)

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號：1219 (等級A)	審查日期：97年6月11日
化合物中文名：乙酸異丙酯	化合物英文名：Isopropyl acetate
容許濃度	參考資料：NIOSH 1454 8/15/1994 [2]
勞委會：250 ppm [1]	
OSHA：250 ppm	分子式：CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂
NIOSH：無建議值	
ACGIH：250 ppm；310 ppm (STEL)	分子量：102.14
(1 ppm = 4.18 mg/m ³ , @ NTP)	
基本物性：	別名：methyl isobutyl acetate
液態，密度 0.87 g/mL @ 20°C	CAS No.：108-21-4
沸點：89.4 °C	
蒸氣壓：6.33 kPa (47.5 mmHg) @ 20°C	RTECS No.：AI4930000
溶解度：可溶於許多有機溶劑中	

採 樣	分 析
採樣介質：活性碳管 (100 mg/50 mg) 流 率：20~200 mL/min 採樣體積：最小：0.1 L @ 250 ppm 最大：8.3 L 樣本運送：例行性 樣本穩定性：28天，室溫 現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需二個以上	方 法：GC/FID 分析物：乙酸異丙酯 脫 附：1 mL二硫化碳，振盪30分鐘 注射量：1 µL 儀器分析條件： 溫度—注入口：230°C —偵檢器：250°C —管柱：50°C (恒溫)
準 確 度 [2] 範圍：446~1870 mg/m ³ (8 L空氣樣本) 偏差：1.1% 總變異係數(CV _T)：0.067 準確度：±9.4%	載流氣體：氮氣，16 mL/min 管柱：DB-WAX 30 m × 0.53 mm (ID)，1 µm毛細管柱 標準樣本：分析物溶於二硫化碳中 檢量線範圍：8.7 × 10 ⁻³ ~ 17.4 mg/mL 可量化最低量：8.7 × 10 ⁻³ mg/sample 分析變異係數(CV _a)：2.47 %

適用範圍[2]：本方法是以8 L的空氣為樣本時，有效分析範圍1.5~450 ppm(6~1870 mg/m³)。

干擾[2]：未確認。

安全衛生注意事項[2]：二硫化碳(閃火點=-30°C)是非常易燃的有毒液體。因此，在使用時，必是在排煙櫃中進行。

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：二硫化碳 (分析級)。
- 1.2 分析物：乙酸異丙酯 (分析級)。
- 1.3 氮氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

2. 設備

- 2.1 採集設備：活性碳管(100 mg/50 mg)，見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之採樣介質[3]。
- 2.2 個人採樣泵：20~200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器(FID)、積分器以及管柱。
- 2.4 1.8 mL玻璃小瓶，備聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 10 μ L到50 μ L的微量注射針筒；1 mL的注射針筒。
- 2.6 振盪器。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之採樣[3]。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率為20~200 mL/min。應採集的空氣體積約0.1~8.3 L。
- 3.3 以塑膠蓋封蓋，並以石蠟薄膜(parafilm)加封後運送。

4. 脫附效率測定及樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之脫附效率[3]。
- 4.1.2 將活性碳管兩端切開，倒出後段的活性碳管，丟棄之。
- 4.1.3 以微量注射針筒取適量的脫附效率儲備液，直接注入前段的活性碳管上。添加量為 1.74~6.96 mg/sample。
- 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。

4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

4.2 樣本脫附

4.2.1 打開活性碳管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之活性碳管倒入 1.8 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲基醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳管倒入另一個 1.8 mL 的玻璃小瓶中。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑 1 mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 以振盪器振盪 30 分鐘後，進行分析。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之檢量線製作與品管[3]。

5.1.2 以注射針筒將標準品直接注入含有 1 mL 脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 $8.7 \times 10^{-3} \sim 17.4 \text{ mg/mL}$ 。(註：至少應配製 5 種不同濃度，以建立檢量線。)

5.1.3 將樣品標準溶液與空白樣品一起分析。

5.1.4 以波峰面積對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之檢量線製作與品管[3]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

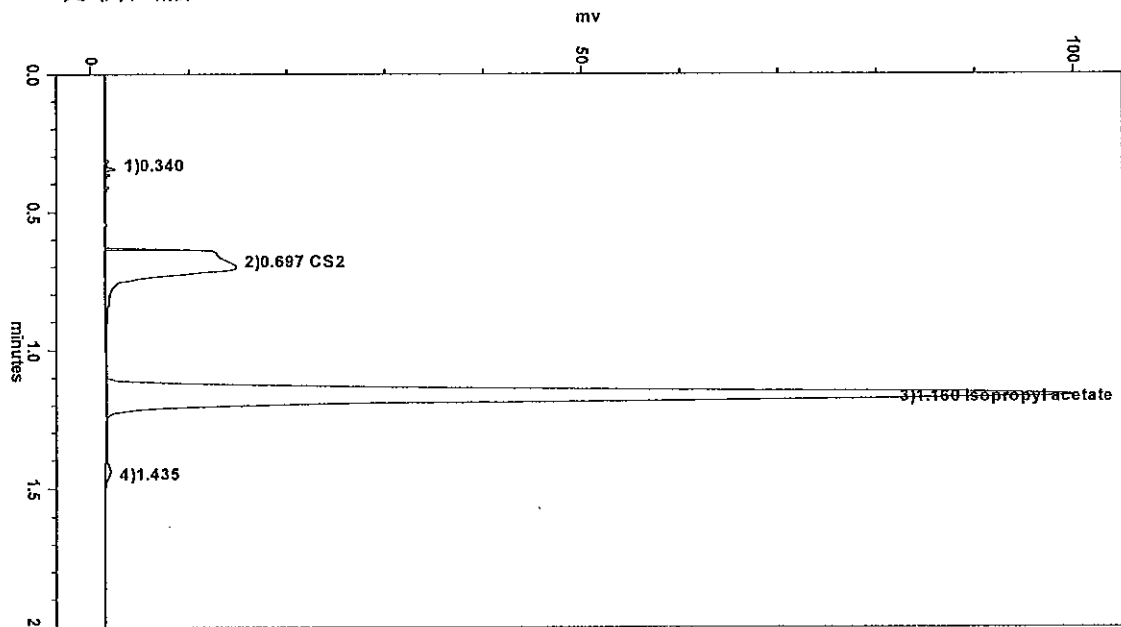
	條 件
儀器	GC/FID
管柱	DB-WAX 30 m × 0.53 mm(ID), 1 μm
流率 (mL/min)	
空氣	410
氫氣	38
氮氣	16
分流比	不分流
溫度(°C)	
注入口	230
偵檢器	250
管柱	50 (恒溫)

註：以SHIMADZU GC-14A爲例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

6.2 大約滯留時間

化合物	滯留時間 (分鐘)
二硫化碳	0.697
乙酸異丙酯	1.160

6.3 分析圖譜



6.4 脫附效率*

化合物	容許濃度 (ppm) **	相當採樣體積 (L)	脫附量 (mg/sample)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
乙酸異丙酯	250	1.67 ~ 6.66	1.74~6.96	102	2.47

* 採樣介質為SKC 226-01 (100 mg/50 mg) 活性碳管

**民國92年12月，勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準。

6.5 注射樣本進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷技術(solvent flush injection technique)——利用10 μL之注射針筒先以溶劑沖刷數次，濕潤針管與活塞，取約3 μL溶劑後，吸入約0.2 μL空氣，以分開溶劑與樣本，針頭再浸入樣本中吸入1 μL樣本後，在空氣中後退約1.2 μL，以減少針頭樣本蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣本佔0.9~1.1 μL實際取樣量。

6.6 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

由檢量線濃度所求得之濃度乘以脫附溶液的體積（以mL為單位），得到每個樣本分析物的質量(W)。

$$C = \frac{(W_f - B_f + W_b - B_b) \times 10^3}{V}$$

C：空氣中有害物濃度 (mg/m³)

V：採集氣體體積 (L)

W_f：前段活性碳管所含分析物之質量 (mg)

W_b：後段活性碳管所含分析物之質量 (mg)

B_f：現場空白樣本前段的平均質量 (mg)

B_b：現場空白樣本後段的平均質量 (mg)

註：如(W_b) > (W_f/10)即表破出，樣本可能有損失。

8. 方法驗證

	測試1	測試2
儀器	GC/FID (SHIMADZU GC-14A)	GC/FID (AGILENT GC-6890)
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管柱	50 (恒溫)	60 (恒溫)
流率(mL/min)		
空氣	410	450
氫氣	38	40
氮氣	16	4
分流比	不分流	不分流
管柱	DB-WAX 30 m(長)×0.53 mm(內徑)，管內 膜厚1 μm	DB-WAX 60 m(長)×0.25 mm(內徑)，管內膜 厚0.25 μm
檢量線範圍	$8.7 \times 10^{-3} \sim 17.4 \text{ mg/mL}$	$8.7 \times 10^{-3} \sim 21.8 \text{ mg/mL}$
線性相關係數	0.99997	0.99974
平均脫附效率	102 %	100 %
CV _a	2.47 %	0.98 %
滯留時間	1.160 min	4.101 min

9. 高濕環境下破出測試

本方法評估是以注射驅動法 (syringe pump drive method) 產生標準氣體，並於30°C，80% RH高濕環境下進行6個樣本之破出測試；乙酸異丙酯測試濃度為502 ppm，採樣流率為100 mL/min，經125分鐘後，出現破出現象產生，故建議最大採樣體積為8.3 L。

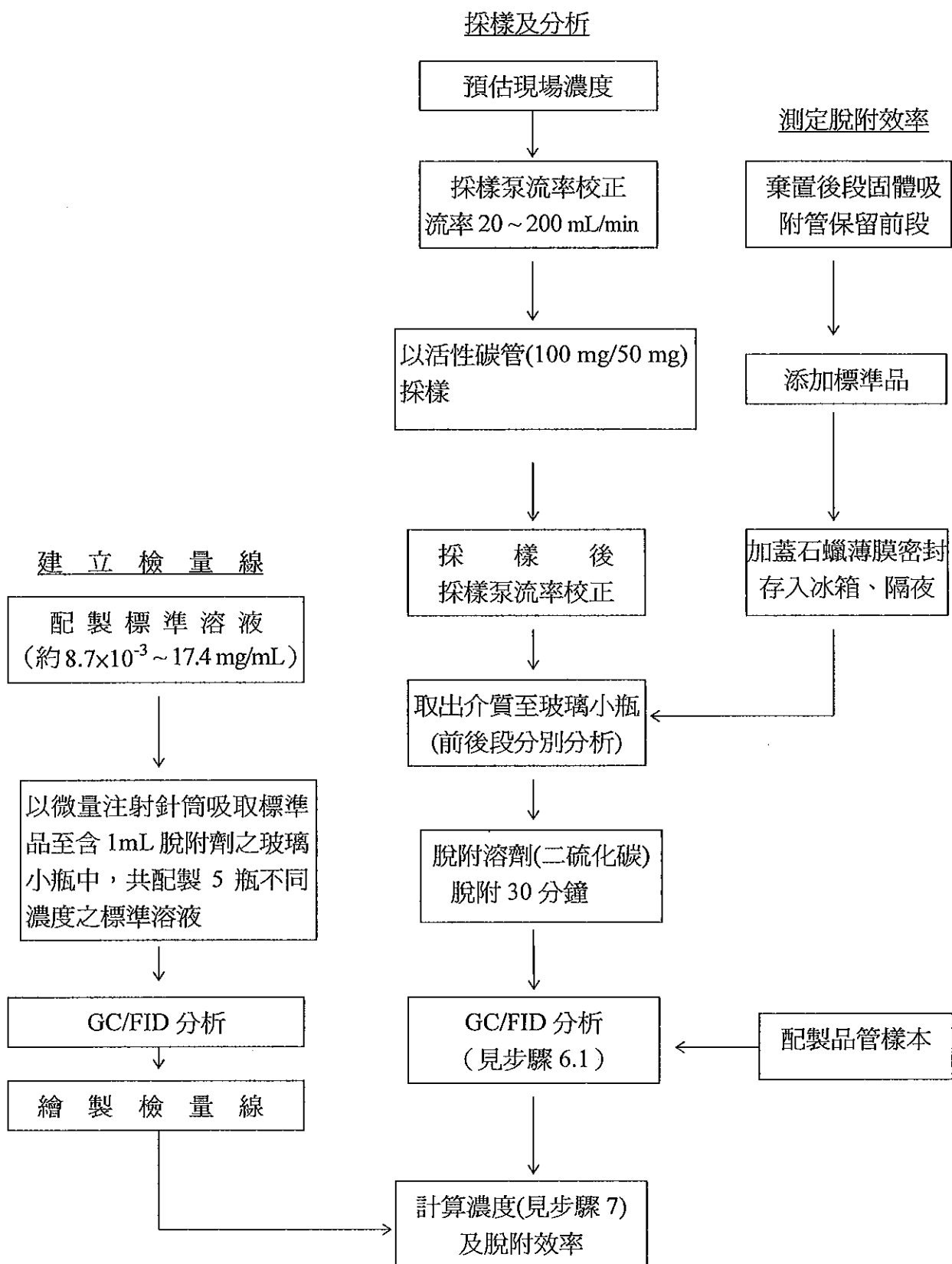
10. 樣本貯放穩定性測試

添加3.48mg乙酸異丙酯於採樣管，進行樣本貯放穩定性測試。於室溫貯存7天樣本之回收率為98%，14天回收率為98%，21天回收率為94%，28天回收率為90%；於冷藏下貯存7天樣本之回收率為99%，14天回收率為98%，21天回收率為96%，28天回收率為96%，見表2。

11. 參考文獻

- [1] 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92年12月。
- [2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Method 1454, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH), 1994.
- [3] 勞工作業環境空氣中有害物標準分析方法建議方法通則篇，行政院勞工委員會，中華民國84年12月。

附註 1 採樣分析流程圖



附註2 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法是參照NIOSH第四版分析方法1454而成。

2. 儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1 mL 二硫化碳。

注射量：5 μ L

溫度 — 注入口：225°C

— 偵檢器：250°C

— 管 柱：60°C (恒溫)

載流氣體：氮氣，30 mL/min

管 柱：不銹鋼管柱，10 ft \times 1/8 inch，5% FFAP填充100/120 mesh Supelcoport。

標準樣本：乙酸異丙酯標準液體溶於二硫化碳。

測試範圍：0.05~15 mg/sample

平均精密度(S_r)：0.007 (3.6~15 mg/sample)

預估值測極限：0.01 mg/sample

表1 乙酸異丙酯脫附效率

	添加量：1.74 mg		添加量：3.48 mg		添加量：6.96 mg		
	介質空白 (mg/sample)	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)
1	0	1.76	101	3.69	106	7.11	102
2	0	1.67	96	3.64	105	6.98	100
3	0	1.87	107	3.59	103	6.99	100
4	0	1.76	101	3.55	102	6.99	100
5	0	1.80	103	3.62	104	6.99	100
6	0	1.82	105	3.51	101	7.03	101
平均脫附效率(%)			102		103		101
變異係數(%)			3.81		1.79		0.71

三個添加量的平均脫附效率：102%

分析變異係數：2.47%

表2 儲存穩定性

相對回收率*						
儲存天數	樣本數	冷藏		室溫		
		前段平均分析量 (mg)	相對百分比(%)	前段平均分析量 (mg)	相對百分比(%)	相對百分比(%)
0	3	3.48	100	3.48	100	100
7	3	3.43	99	3.40	98	98
14	3	3.41	98	3.42	98	98
21	3	3.35	96	3.28	94	94
28	3	3.35	96	3.14	90	90

* 相對百分比：相對於儲存 0 天所得回收率百分比

* 乙酸異丙酯添加量 3.48 mg

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號：4001 (等級 A)	審查日期：97 年 9 月 17 日		
化合物中文名：可呼吸性粉塵	化合物英文名：respirable dust		
容許濃度	參考資料：NIOSH 0600 8/15/1994[2]		
勞委會：見表 2[1]	分子式：--		
OSHA：5 mg/m ³	簡式：--		
NIOSH：--	分子量：--		
ACGIH：3 mg/m ³	別名：		
基本物性：	CAS No.：--		
固態：密度--g/mL @ --°C	RTECS No.：--		
沸點：--°C			
熔點：--°C			
蒸氣壓：--kPa(--mmHg, --%v/v) @--°C			
爆炸範圍：--%(v/v in air)			
採	樣	分	析
採樣設備：見表 3	流 率：見表 3	方法：重量法	
採樣體積：見表 2	樣品運送：例行性	分析物：可呼吸性粉塵	
樣品穩定性：未測定	現場空白樣品：每批樣品數的 10%，至少需二個以上空白樣品	天平：精確到 0.01 mg	
		校正：使用 E2[註 1]或同等級砝碼	
		範圍：0.1-2.0 mg/樣品[2]	
		預估偵測極限：0.03 mg/樣品[2]	
		分析變異係數(CVa)：1.9%	
準 確 度 [2]			
範圍：0.5-10 mg/m ³			
分析偏差：依粉塵粒徑分布			
總變異係數(CV _T)：依粉塵粒徑分布			
準確度：依粉塵粒徑分布			
適用範圍：適用於 200 L，0.5-10 mg/m ³ 之空氣樣品。			
干擾：			
安全衛生注意事項：			
註：			
1. E2：為 OIML (International Organization for Legal Metrology；國際法定計量組織) 所定的標準法碼等級規範之一。			
2.此方法與 NIOSH 0600 分析方法類似；本方法有標出參考文獻處，指內容係直接引用該文獻。			

1.設備：

- 1.1 捕集設備：濾紙匣附旋風分粒採樣器，參考表 3，內裝 PVC 濾紙，直徑 37 mm、孔徑 5 μm 及纖維素材質支撐墊片[2]，勞工作業環境空氣中有害物標準分析方法建議方法通則篇[3]。

- 1.2旋風分粒採樣器參考表3。
- 1.3個人採樣泵，流率參見表3。
- 1.4精密微量天平可精確至0.01 mg。
- 1.5鑷子，不鏽鋼材質，扁平鑷嘴。
- 1.6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。

2.採樣前準備工作：

- 2.1每批樣品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品。
- 2.2將濾紙置於電子乾燥箱過夜。
- 2.3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 ，空白樣品濾紙所稱重量平均值為 B_1 ：
 - 2.3.1天平每次稱重前都要歸零。
 - 2.3.2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。
 - 2.3.3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。
- 2.4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。
- 2.5依據勞工作業環境空氣中有害物標準分析方法建議方法通則篇採樣泵之校正步驟進行流率校正[3]。
- 2.6採樣器材組裝及採樣流率參考表3，建議之採樣體積參考表2，採集粉塵量不要超過濾紙之最大負荷量，一般約2 mg。

3.樣品稱重前準備事項：

- 3.1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，以降低樣品處理過程之污染。
- 3.2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。

3.3 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. 校正與品質管制：

4.1 精密微量天平每天使用前需以標準砝碼(E2或同等級)校正，並於每次稱重前都要歸零，且採樣前、後使用相同天平。

4.2 採樣前後濾紙的稱重，其天平置放室的溫度控制變動在±5℃以內，相對濕度控制變動在±10%以內。

5. 樣品稱重測量：

5.1 將每一個樣品稱重，包括現場空白樣品，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。

6. 計算：

6.1 計算：

$$C = \frac{(W_2 - W_1) - (B_2 - B_1)}{V} \times 10^3$$

C：空氣中有害物濃度(mg/m³)

V：採集氣體體積(L)

W₁：採樣前濾紙重量(mg)

W₂：採樣後濾紙(含樣品)重量(mg)

B₁：採樣前現場空白濾紙平均重量(mg)

B₂：採樣後現場空白濾紙平均重量(mg)

7. 文獻：

[1] 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，中華民國92年12月。

[2] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed., Method 0600 (1994).

[3] 勞工作業環境空氣中有害物標準分析方法建議方法通則篇，行政院勞工委員會，中華民國84年12月。

[4] 勞工作業場所粒狀有害物採樣器性能評估，行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，IOSH95-A314，中華民國96年3月。

- [5] 工業衛生實驗室粉塵重量分析能力比試樣品製備，工業技術研究院工業安全衛生技術發展中心，勞工安全衛生研究季刊，85 年 9 月，第四卷第三期，第 71-79 頁。
- [6] Documentation of the NIOSH Validation Tests, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publication No. 77-185, p.11(1977).

附註一 採樣分析流程圖

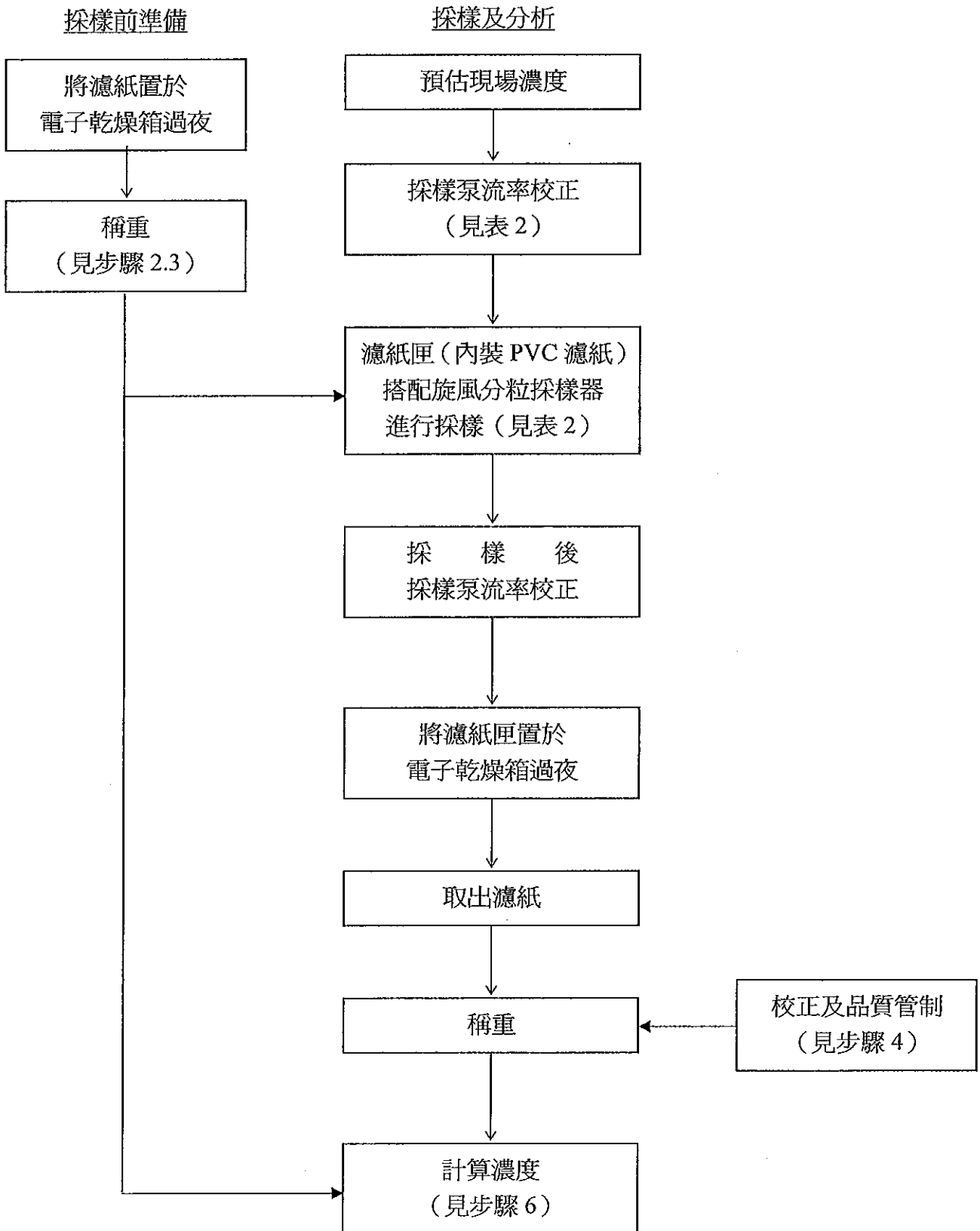


表 1 可呼吸性粉塵容許濃度與建立最小、最大採樣體積

有害物	容許濃度 (mg/m ³)	最小採樣體積 @1PEL	最大採樣體積	備註
雲母石	3	33 L	670 L	
滑石	2	50 L	960 L	
第一種粉塵	$\frac{10 \text{ mg/m}^3}{\% \text{SiO}_2 + 2}$	10L × (%SiO ₂ + 2)	200 L × (%SiO ₂ + 2)	
第二種粉塵	1	100 L	1920 L	
第四種粉塵	5	20 L	400 L	

表 2 採樣設備組合

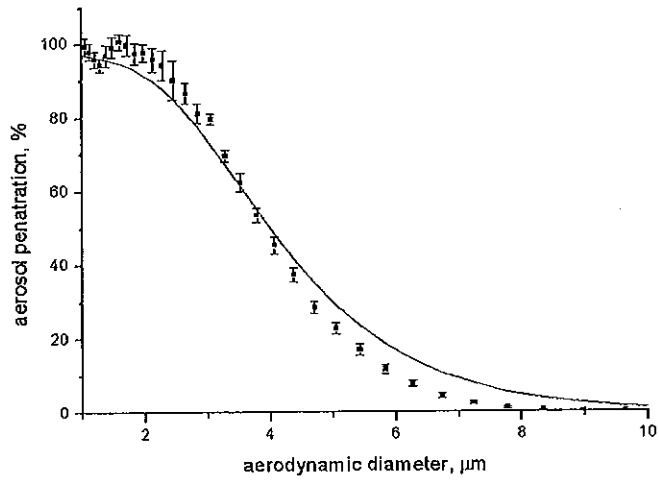
採樣設備	採樣流率 (L/min)	備註
Nylon cyclone + 濾紙	1.7	4 μm cut-off size [註 3]
Higgins-Dewell (HD) cyclone + 濾紙	2.2	4 μm cut-off size [註 3]
SKC Aluminum cyclone + 濾紙	2.5	4 μm cut-off size
SKC GS-3 Respirable dust cyclone + 濾紙	2.75	4 μm cut-off size
IOSH 旋風分粒採樣器 + 濾紙	2.1	4 μm cut-off size, 95%信賴區 間範圍為 3.8-4.1 μm [註 4]
IOSH 虛擬分粒採樣器 + 濾紙	3.6	4 μm cut-off size, 95%信賴區 間範圍為 3.7-4.0 μm [註 5]

註：1 尼龍旋風分粒採樣器 (Nylon cyclone)：10-mm cyclone。

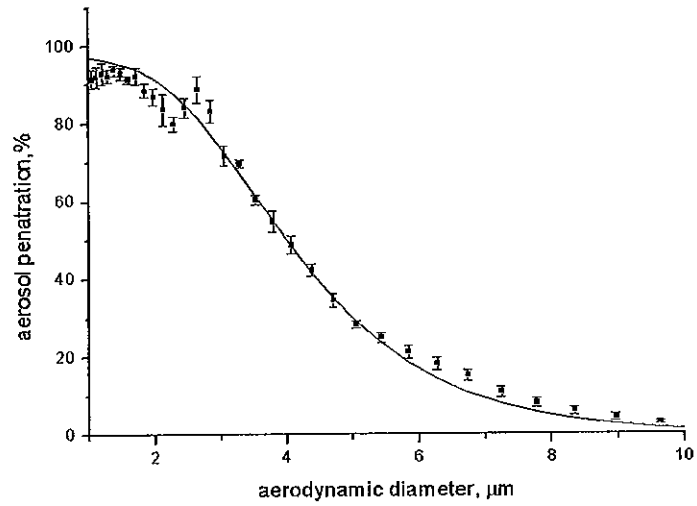
2 濾紙：PVC 濾紙，直徑 37mm，孔徑 5μm。

3 可呼吸性粉塵係指可透過離心式或水平析出式等分粒裝置所測得之粒徑者，其分粒裝置之 50% cut-off size 是 4 μm [3]。

4. IOSH 旋風分粒採樣器粒徑沉積分布圖[4]。



5. IOSH 虛擬分粒採樣器粒徑沉積分布圖[4]。



行政院勞工委員會採樣分析建議方法

可呼吸性結晶型游離二氧化矽

方法編號：4003 (等級 B)

審查日期：97 年 11 月 26 日

化合物中文名：可呼吸性結晶型游離二
化矽

化合物英文名：Respirable Crystalline Free
Silica

容許濃度	參考資料：JIS A1481[2]
勞委會：見表 1[1]	分子式：石英、方矽石、鱗矽石
OSHA：見表 2	簡式：SiO ₂
NIOSH：見表 2	分子量：60.08
ACGIH：見表 2	別名：游離結晶矽；結晶型游離二氧化矽
基本物性：	CAS No.：14808-60-7 (石英)
固態：密度 2.65 g/cm ³ @0°C	14464-46-1 (方矽石)
沸點：--°C	15468-32-3 (鱗矽石)
熔點：--°C	RTECS No.：VV7330000 (石英)
蒸氣壓範圍：--kPa(--mmHg, --%v/v)@ --°C	VV325000 (方矽石)
爆炸範圍：--%(v/v in air)	VV7335000 (鱗矽石)
採 樣	分 析
採樣介質：旋風分離器加上 25 mm 聚四氟 乙烯濾紙裱敷玻璃纖維濾紙 (T60A20 或同級品)	方法：X 光繞射法[3]
採樣流速：	分析物質：結晶型游離二氧化矽
鋁製旋風分離器：2.5 L/min (4 μm)	XRD 條件：
GS-3 旋風分離器：2.75 L/min (4 μm)	銅靶；X-ray 燈管；石墨單光器
採樣體積：	Cu ka 40 kV-30 mA
最小採樣體積 400 L	DS：1°；SS：1°；RS：0.3 mm
最大採樣體積 1000 L	掃描速度：0.5°/min，0.02 step
樣品運送：例行性	樣本轉速：30 rpm
樣品穩定性：穩定	檢量線範圍：0.03~1.59 mg/sample
現場空白樣品：每批樣品數的 10%，至少 需二個以上空白樣品	偵測極限：0.005 mg/sample
準 確 度	分析變異係數：5.74%
誤差：依檢測粒徑提供評估結果	
總變異係數(CV _T)：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 2 mg/sample 以下。	
干擾：雲母、碳酸鉀、長石、鋯石、石墨及鋁矽酸鹽類。	
其他方法：-----	

1. 試藥：
 - 1.1 石英(NIST 1878 及 2679 ; JAWE451)
 - 1.2 方矽石(NIST 1879 ; JAWE551)
 - 1.3 鱗矽石(JAWE651)。

註：可利用 Standard Reference Materials (SRM) Program, Rm. 204, Bldg. 202, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD 20899.

*特別注意：避免吸入含二氧化矽粉塵。[2]
2. 設備：
 - 2.1 捕集設備：濾紙匣附旋風分離器，內裝 25 mm 聚四氟乙烯濾紙裱敷玻璃纖維 (T60A20 或同級品)，以玻璃纖維做為捕集面。
 - 2.2 旋風分離器：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： γ -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 10% 以內。
3. 採樣：
 - 3.1 每批樣品採樣前需將空白濾紙以 XRD 測定空白濾紙鋁板強度。
 - 3.2 每批樣品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 ，空白樣品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 以鑷子夾取濾紙。
 - 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 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內與在 $\pm 10\%$ 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。
 - 3.6 採樣器材組裝及採樣流速鋁製旋風分離器為 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 1000 L，採集粉塵量不要超過濾紙之最大負荷量。

4. 樣品：

4.1 若採樣完成之濾紙匣外表有積塵，可以用濕紙巾擦拭濾紙匣之表面灰塵，以降低樣品處理過程之污染。

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，取出濾紙秤重。

註：取濾紙時，需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，需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 將每一個樣品秤重，包括現場空白樣品，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)建製檢量線。將標準品填充於發生源，再產生適量的粉塵於暴露腔，幫浦流速搭配其採樣器進而採取所需之量，以建製 0.03~1.59 mg/sample 在濾紙之五點以上檢量線。

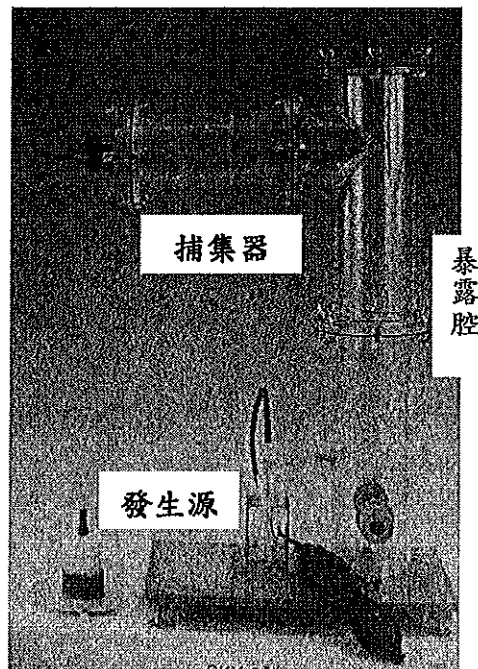


圖 1 可呼吸性結晶型游離二氧化矽再發法示意圖

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1)

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， χ -ray	
石墨單光器	Cu α 40 kV-30 mA DS : 1° ; SS : 1° ; RS : 0.3 mm 掃描速度 : 0.5°/min , 0.02 step 樣本轉速 : 30 rpm	
檢量線範圍	0.03~1.59 mg/sample	
偵測極限	0.005 mg/sample	
分析變異係數	0.03@0.03~1.59 mg/sample	

6.2 以 XRD 測定採樣後濾紙與鋁板強度，預期波峰值呈現如下：

石英波峰：26.2°~27.0°

鱗矽石波峰：20.3°~21.1°

方矽石波峰：21.4°~22.4°

鋁波峰：37.4°~38.4°

6.3 結晶型游離二氧化矽之主要、次要、第三波峰角度[4]：

	波峰(2 θ)		
	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		

6.4 XRD 分析圖譜(圖 2)。

I (cps)

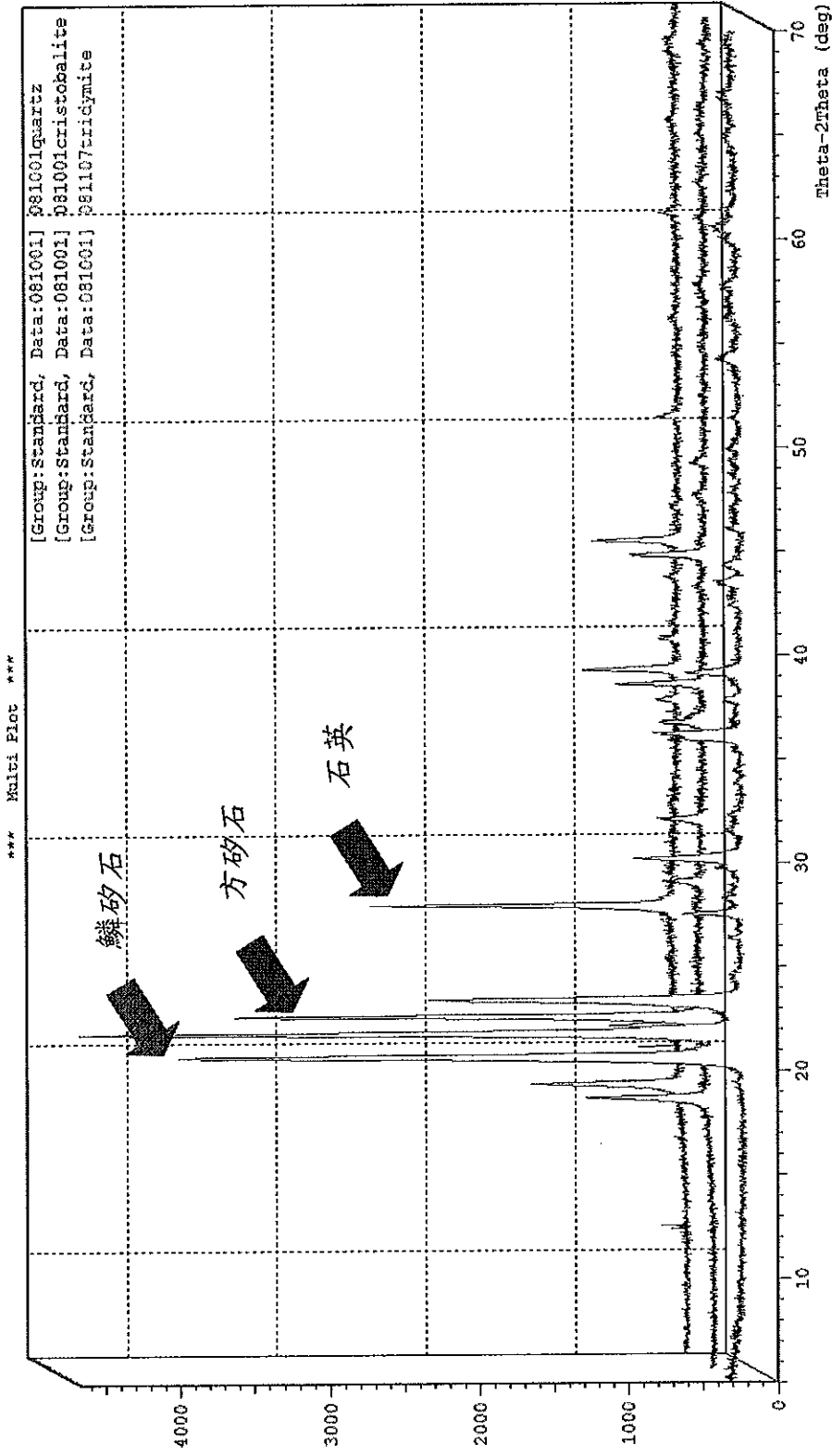


圖2 結晶型游離二氧化矽分析圖譜

7. 計算：

7.1 依據社團法人日本作業環境測定協會方法 1002 結晶型游離二氧化矽分析
方法之 χ -ray 繞射分析法進行基底標準吸收校正法[2][4]

計算濃度值(mg/m^3)如下：

$$W = \frac{\hat{I}_x \cdot K_f - b}{m}, \text{mg}$$

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

W =空氣中結晶型游離二氧化矽含量，mg

C_1 =空氣中有害物濃度， mg/m^3

\hat{I}_x =樣品波峰強度

b =截距

m =斜率，counts/mg

K_f =吸收校正因子

V =採樣體積， m^3

$$Q = \frac{W}{(W_2 - W_1) - (B_2 - B_1)}, \%$$

Q =空氣中結晶型游離二氧化矽含量百分比，%

W_1 =採樣前濾紙重量，mg

W_2 =採樣後(含樣品)濾紙重量，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)除以樣品淨重(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. 參考文獻：

- [1] 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，中華民國92年12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] General rules for χ -ray diffractometric analysis, JIS K 0131, 1996.
- [4] NIOSH [2003]. SILICA, 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.

表1 我國勞工作業環境空氣中粉塵容許濃度

種類	粉塵種類	容許濃度	
		可呼吸性粉塵	總粉塵
第一種粉塵	含游離二氧化矽 10% 以上之礦物性粉塵	$10 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$	$30 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$
第二種粉塵	未滿 10% 游離二氧化矽之礦物性粉塵	1 mg/m^3	4 mg/m^3
第三種粉塵	石棉纖維	每立方公分一根	
第四種粉塵	厭惡性粉塵	5 mg/m^3	10 mg/m^3

表2 結晶型二氧化矽之容許濃度規範

立法機構	粉塵種類	結晶型二氧化矽		
		石英	方矽石	磷矽石
OSHA (PEL)	可呼吸性粉塵	$10 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$	0.5×石英 PEL	0.5×石英 PEL
	總粉塵	$30 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$	0.5×石英 PEL	0.5×石英 PEL
NIOSH (TLV)	可呼吸性粉塵	0.05 mg/m^3	0.05 mg/m^3	0.05 mg/m^3
ACGIH (REL)	可呼吸性粉塵	0.10 mg/m^3	0.05 mg/m^3	0.05 mg/m^3

表3 其他驗證分析方法

	測 試 1	測 試 2
儀器	XRD	
發射光源	銅靶, χ -ray	
石墨單光器	Cu α 40kV-30mA	
	DS : 1° ; SS : 1° ; RS : 0.3 mm	
	掃瞄速度 : 0.5°/min 0.02 step	
	樣本轉速 : 30 rpm	
範圍	0.03~1.59 mg/sample	
偵測極限	0.005 mg/sample	
分析變異係數	0.03@0.03~1.59 mg/sample	
CV _a (%)	4.67 %	
廠牌	SHIMADZU XRD 6000	

附註1 基底標準吸收校正法

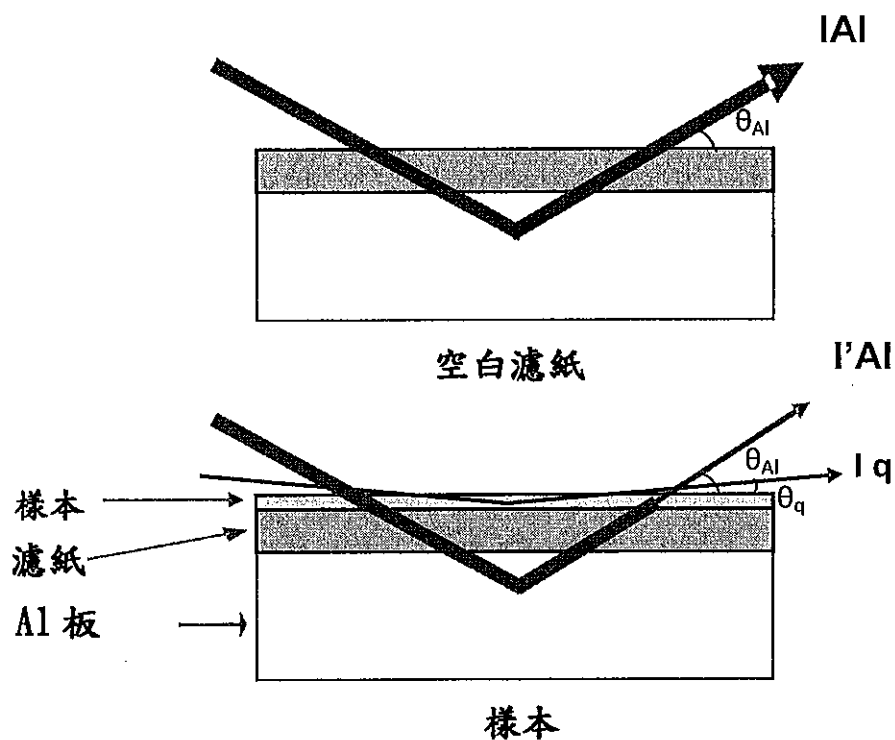


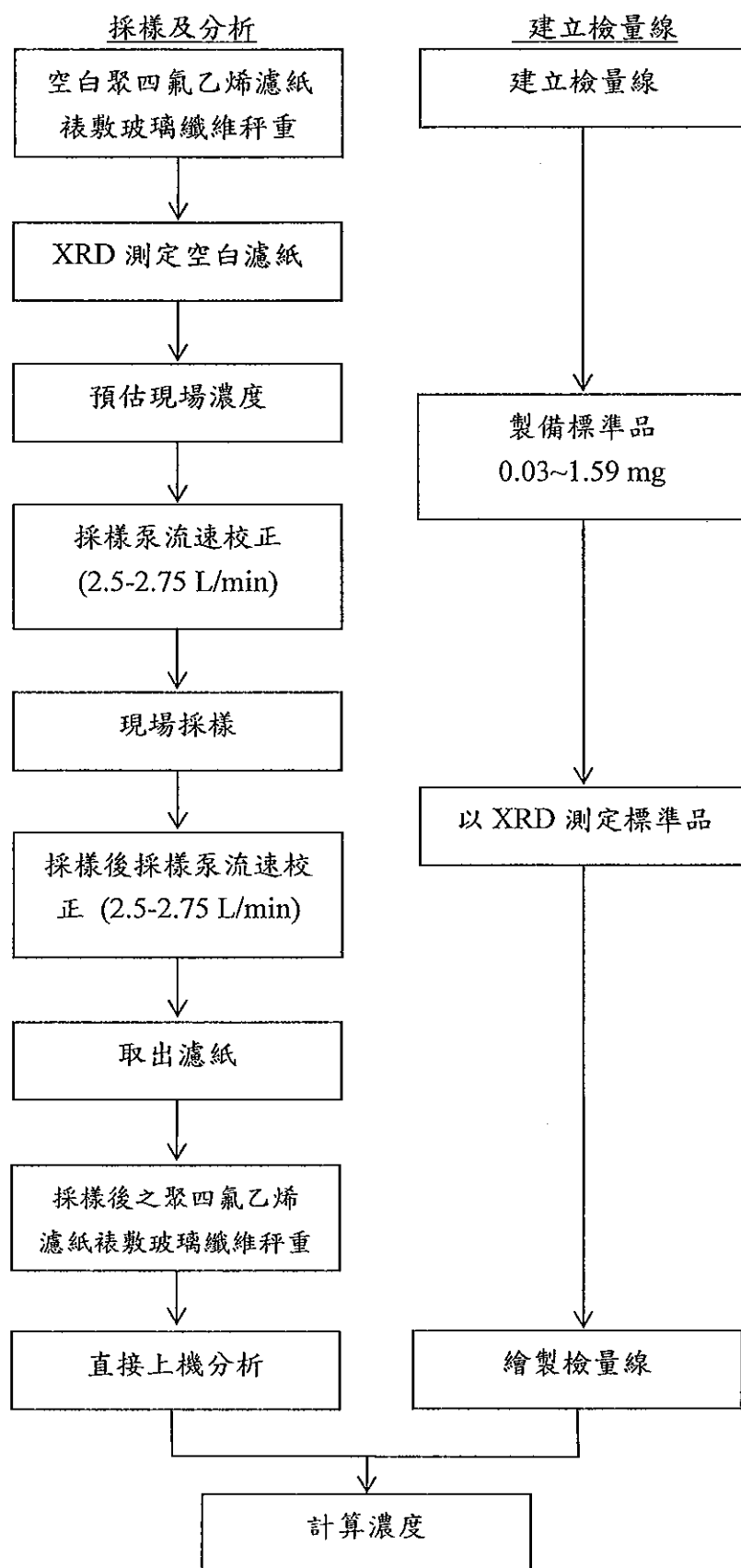
圖3 基底標準吸收校正法

*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 χ -ray繞射儀以鋁為材料的旋轉載盤當作基底標準物質，將採樣前後相對減少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。

* θ_{Al} =鋁板繞射角

θ_q =石英繞射角

附註 2 採樣及分析流程圖



行政院勞工委員會採樣分析建議方法

總粉塵之結晶型游離二氧化矽

方法編號：4004 (等級 B)

審查日期：97 年 11 月 26 日

化合物中文名：總粉塵之結晶型游離二氧
化矽

化合物英文名：Total Dust Crystalline Free
Silica

容許濃度	參考資料：JIS A1481[2]
勞委會：見表 1[1]	分子式：石英、方矽石、鱗矽石
NIOSH：見表 2	簡式：SiO ₂
ACGIH：見表 2	分子量：60.08
基本物性：	別名：游離結晶矽；結晶型游離二氧化矽
固態：密度 2.65 g/cm ³ @0°C	CAS No.：14808-60-7 (石英)
沸點：--°C	14464-46-1 (方矽石)
熔點：--°C	15468-32-3 (鱗矽石)
蒸氣壓範圍：--kPa(--mmHg, --%v/v)@ --°C	RTECS No.：VV7330000 (石英)
爆炸範圍：--%(v/v in air)	VV325000 (方矽石)
	VV7335000 (鱗矽石)
採 樣	分 析
採樣介質：開放式採樣匣加上 25 mm，聚 四氟乙烯濾紙裱敷玻璃纖維 (T60A20 或同級品)	方法：χ 光繞射法[3]
採樣流速：2~3 L/min	分析物質：結晶型游離二氧化矽
採樣體積： 最小採樣體積 400 L	XRD 條件：
最大採樣體積 1000 L	銅靶；χ-ray 燈管；石墨單光器
樣品運送：例行性	Cu Kα 40 kV-30 mA
樣品穩定性：穩定	DS：1°；SS：1°；RS：0.3 mm
現場空白樣品：每批樣品數的 10%，至少 需二個以上空白樣品	樣本轉速：30 rpm
準 確 度	檢量線範圍：0.03~1.59 mg/sample
誤差：依檢測粒徑提供評估結果	偵測極限：0.005 mg/sample
總變異係數(CV _T)：依檢測粒徑提供評估結果	分析變異係數：0.03@0.03~1.59 mg/sample
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 2 mg/sample 以下。	
干擾：雲母、碳酸鉀、長石、鋯石、石墨及鋁矽酸鹽類。	
其他方法：-----	

1. 試藥：
 - 1.1 石英(NIST 1878 及 2679; JAWE451)
 - 1.2 方矽石(NIST 1879; JAWE551)
 - 1.3 鱗矽石(JAWE651)。

註：可利用 Standard Reference Materials (SRM) Program, Rm. 204, Bldg. 202, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD 20899.

*特別注意：避免吸入含二氧化矽粉塵。[2]
2. 設備：
 - 2.1 捕集設備：開放式採樣匣，內裝 25 mm 聚四氟乙烯濾紙裱敷玻璃纖維 (T60A20 或同級品)，以玻璃纖維做為捕集面。
 - 2.2 開放式採樣匣。
 - 2.3 個人採樣泵，流速：開放式採樣匣流速為 2~3 L/min。
 - 2.4 精密微量天平可精確至 0.01 mg。
 - 2.5 XRD： γ -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 10%以內。
3. 採樣：
 - 3.1 每批樣品採樣前需將空白濾紙以 XRD 測定空白濾紙鋁板強度。
 - 3.2 每批樣品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秤重，並記錄欲採樣前濾紙所秤的重量 W_1 ，空白樣品濾紙所秤重量平均值為 B_1 ：
 - 3.4.1 天平每次稱重前都要歸零。
 - 3.4.2 以鑷子夾取濾紙。
 - 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 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內與在 $\pm 10\%$ 以內。

 - 3.5 依據勞工作業環境空氣中有害物標準分析方法建議方法通則篇採樣泵之校正步驟進行流速校正。
 - 3.6 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為 2~3 L/min，應採集的空氣體積約 400~1000 L，採集粉塵量不要超過濾紙之最大負荷量。

4. 樣品稱重前準備事項：

4.1 若採樣完成之濾紙匣外表有積塵，可以用濕紙巾擦拭濾紙匣之表面灰塵，以降低樣品處理過程之污染。

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 開放式採樣匣除去濾紙匣之收縮帶，並打開濾紙匣，取出濾紙秤重。

註：取濾紙時，需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，需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 將每一個樣品秤重，包括現場空白樣品，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)建製檢量線。將標準品填充於發生源，再產生適量的粉塵於暴露腔，幫浦流速搭配其採樣器進而採取所需之量，以建製 0.03~1.59 mg/sample 在濾紙之五點以上檢量線。

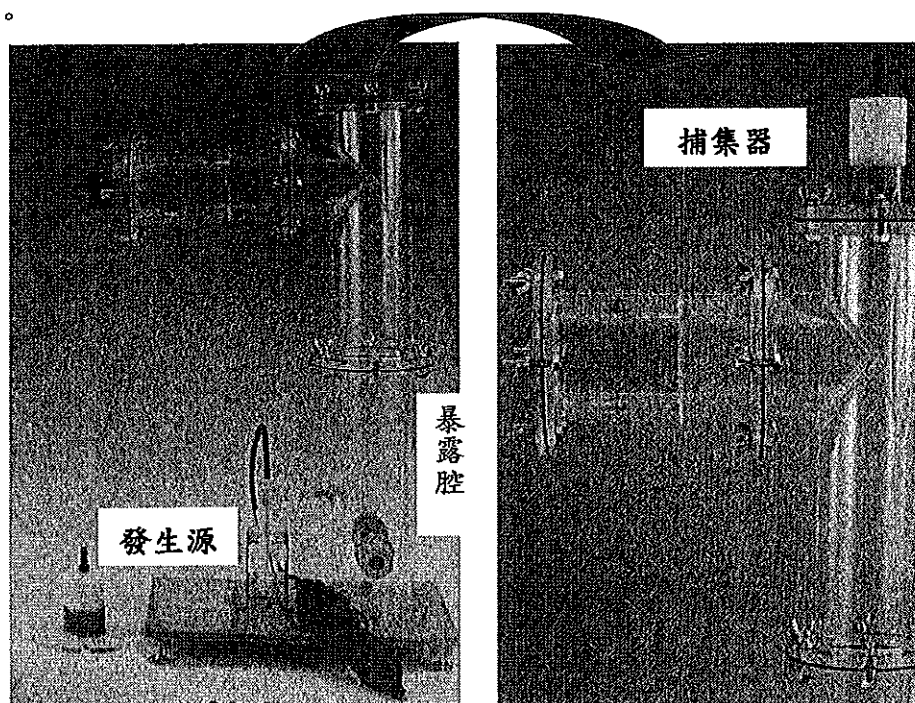


圖 1 總粉塵之結晶型游離二氧化矽再發法示意圖

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1)

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， γ -ray	
石墨單光器	Cu α 40 kV-30 mA DS : 1° ; SS : 1° ; RS : 0.3mm 掃描速度 : 0.5°/min , 0.02 step 樣本轉速 : 30 rpm	
檢量線範圍	0.03~1.59 mg/sample	
偵測極限	0.005 mg/sample	
分析變異係數	0.03@0.03~1.59 mg/sample	

6.2 以 XRD 測定採樣後濾紙與鋁板強度，預期波峰值呈現如下：

石英波峰：26.2°~27.0°

方矽石波峰：21.4°~22.4°

鱗矽石波峰：20.3°~21.1°

鋁波峰：37.4°~38.4°

6.3 結晶型游離二氧化矽之主要、次要、第三波峰角度[4]：

波峰(2 θ)

	<u>主要角度</u>	<u>次要角度</u>	<u>第三角度</u>
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		

6.4 XRD 分析圖譜(圖 2)。

I (cps)

*** Multi Plot ***

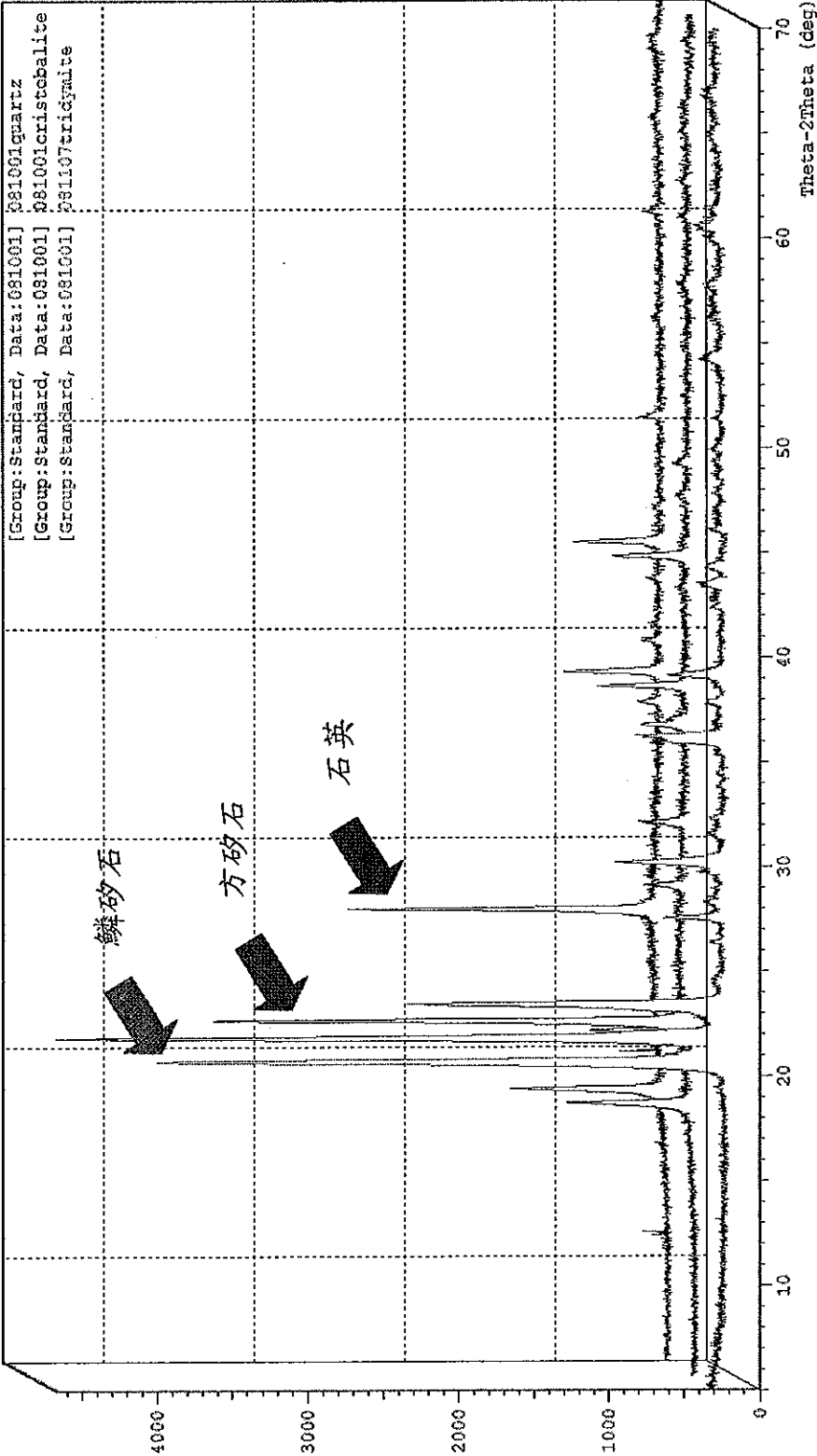


圖2 結晶型游離二氧化矽分析圖譜

7. 計算：

7.1 依據社團法人日本作業環境測定協會方法 1002 結晶型游離二氧化矽分析
方法之 χ -ray 繞射分析法進行基底標準吸收校正法[2][4]

計算濃度值(mg/m^3)如下：

$$W = \frac{\hat{I}_x \cdot K_f - b}{m}, \text{mg}$$

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

W =空氣中結晶型游離二氧化矽含量，mg

C_1 =空氣中有害物濃度， mg/m^3

\hat{I}_x =樣品波峰強度

b =截距

m =斜率，counts/mg

K_f =吸收校正因子

V =採樣體積， m^3

$$Q = \frac{W}{(W_2 - W_1) - (B_2 - B_1)}, \%$$

Q =空氣中結晶型游離二氧化矽含量百分比，%

W_1 =採樣前濾紙重量，mg

W_2 =採樣後(含樣品)濾紙重量，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)除以樣品淨重(mg)，得到結晶型游離二氧化矽含量百分比，得出我國勞工作業環境空氣中粉塵容許濃度(參照表 1)。

8. 參考文獻：

- [1] 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，中華民國92年12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] General rules for χ -ray diffractometric analysis, JIS K 0131, 1996.
- [4] NIOSH [2003]. SILICA, 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.

表1 我國勞工作業環境空氣中粉塵容許濃度

種類	粉塵	容許濃度	
		可呼吸性粉塵	總粉塵
第一種粉塵	含游離二氧化矽 10% 以上之礦物性粉塵	10 mg/m ³ /(%SiO ₂ +2)	30 mg/m ³ /(%SiO ₂ +2)
第二種粉塵	未滿 10%游離二氧化矽之礦物性粉塵	1 mg/m ³	4 mg/m ³
第三種粉塵	石棉纖維	每立方公分一根	
第四種粉塵	厭惡性粉塵	5 mg/m ³	10 mg/m ³

表2 結晶型二氧化矽之容許濃度規範

立法機構	粉塵種類	結晶型二氧化矽		
		石英	方矽石	鱗矽石
OSHA (PEL)	可呼吸性粉塵	10mg/m ³ /(%SiO ₂ +2)	0.5×石英 PEL	0.5×石英 PEL
	總粉塵	30 mg/m ³ /(%SiO ₂ +2)	0.5×石英 PEL	0.5×石英 PEL
NIOSH (TLV)	可呼吸性粉塵	0.05 mg/m ³	0.05 mg/m ³	0.05 mg/m ³
ACGIH (REL)	可呼吸性粉塵	0.10 mg/m ³	0.05 mg/m ³	0.05 mg/m ³

表3 其他驗證分析方法

	測 試 1	測 試 2
儀器	XRD	
發射光源	銅靶, γ -ray	
石墨單光器	Cu α 40 kV-30 mA DS : 1° ; SS : 1° ; RS : 0.3 mm 掃瞄速度 : 0.5°/min 0.02 step 樣本轉速 : 30 rpm	
範圍	0.03~1.59 mg/sample	
偵測極限	0.005 mg/sample	
分析變異係數	0.03@0.03~1.59 mg/sample	
CV _a (%)	4.67 %	
廠牌	SHIMADZU XRD 6000	

附註1 基底標準吸收校正法

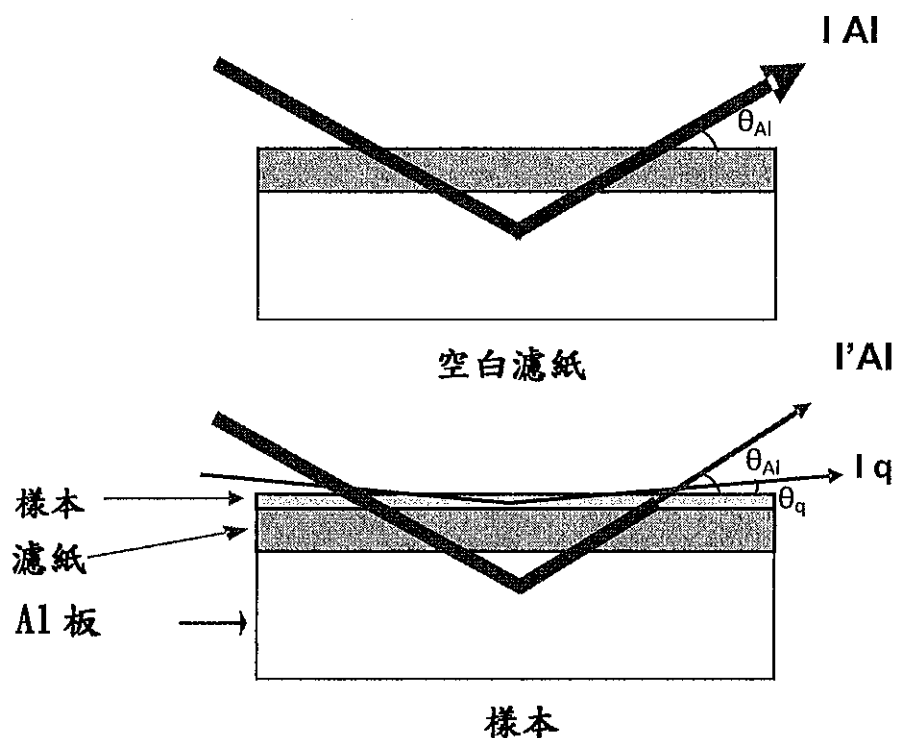


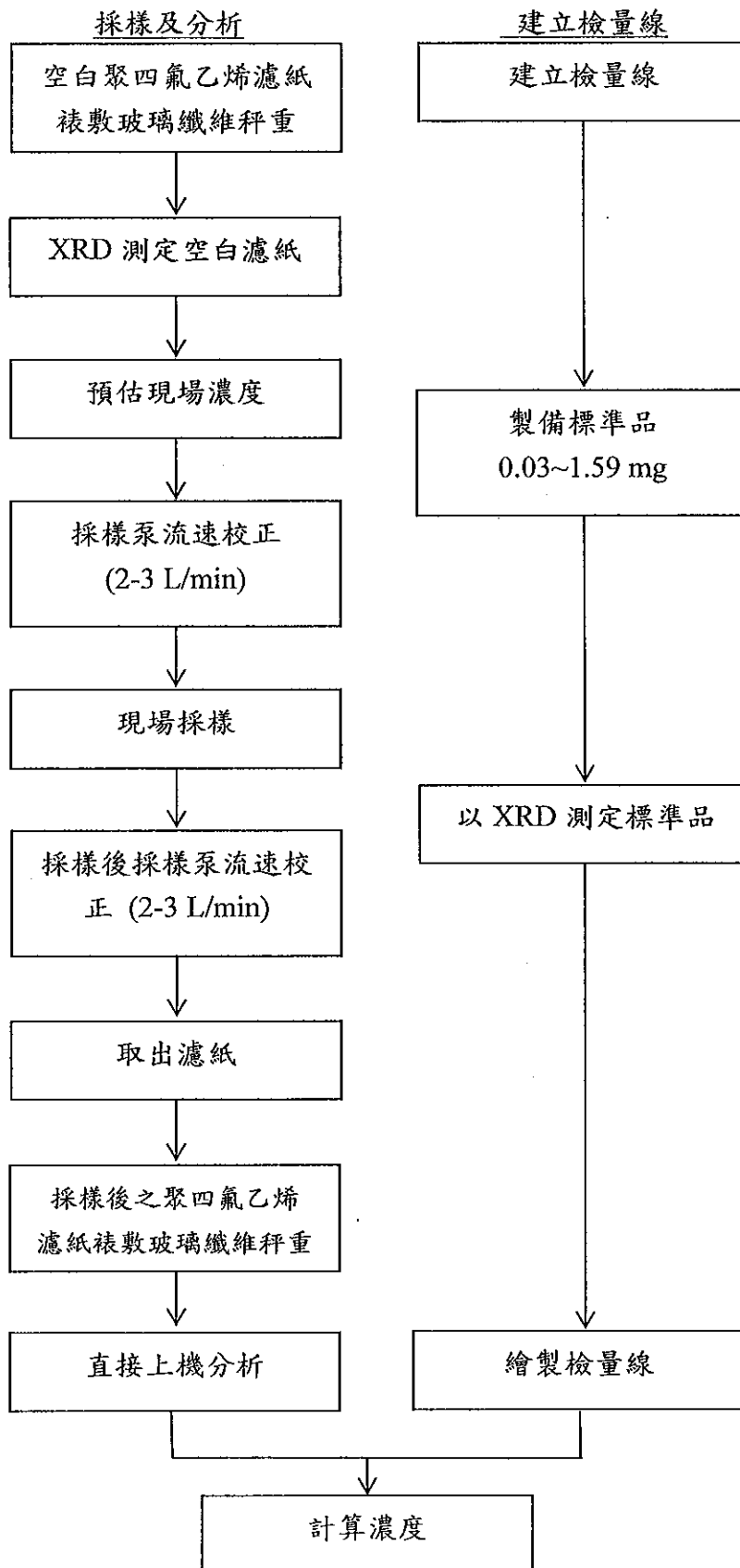
圖 3 基底標準吸收校正法

*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 χ -ray繞射儀以鋁為材料的旋轉載盤當作基底標準物質，將採樣前後相對減少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。

* θ_{Al} =鋁板繞射角

θ_q =石英繞射角

附註 2 採樣及分析流程圖



行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號：1009 (等級A)	審查日期：97年11月26日
化合物中文名：甲酸乙酯	化合物英文名：Ethyl formate
容許濃度	參考資料：NIOSH 1452 8/15/1994 [2]
勞委會：100 ppm [1]	分子式：HCOOC ₂ H ₅
OSHA：100 ppm	分子量：74.08
NIOSH：100 ppm，第一類殺蟲劑	別名：formic acid, ethyl ester；ethyl methanoate
ACGIH：100 ppm	CAS No.：109-94-4
(1 ppm = 3.03 mg/m ³ , @ NTP)	RTECS No.：LQ8400000
基本物性：	
液態，密度 0.917 g/mL @ 20°C	
沸點：54.5 °C	
蒸氣壓：26 kPa (194 mmHg) @ 20°C	
蒸氣密度：2.6(空氣=1)	
爆炸範圍：2.8~16% (v/v)	

採 樣	分 析
採樣介質：活性碳管 (100 mg/50 mg)	方 法：GC/FID
流 率：10~200 mL/min	分析物：甲酸乙酯
採樣體積：最小：0.3 L @ 100 ppm	脫 附：1 mL 二硫化碳，振盪30分鐘以上
最大：8.6 L	注射量：1 µL
樣本運送：冷藏4°C	儀器分析條件：
樣本穩定性：28天，冷藏4°C	溫度—注入口：230°C
現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需二個以上	—偵檢器：250°C
	—管 柱：40°C(恒溫)
準 確 度 [2]	載流氣體：氮氣，16 mL/min
範圍：171~666 mg/m ³ (10 L)	管柱：DB-WAX
偏差：7.3%	30 m × 0.53 mm ID，1µm 毛細管柱
整體精密度(S _r)：0.0782	標準樣本：分析物溶於二硫化碳中
準確度：±21.1%	檢量線範圍：9.17 × 10 ⁻³ ~7.34 mg/mL
	可量化最低濃度：9.17 × 10 ⁻³ mg/mL
	分析變異係數(CV _a)：1.09 %

適用範圍[2]：本方法是以10 L的空氣為樣本時，有效分析範圍3.3~210 ppm (10~630 mg/m³)。

干擾[2]：相同分析條件下，任何其他化合物的滯留時間若與甲酸乙酯相同，則會產生干擾，可使用不同的升溫條件或管柱可消除干擾。

安全衛生注意事項[2]：二硫化碳（閃火點=-30°C）是非常易燃的有毒液體。因此，在使用時，必須是在排煙櫃中進行。

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：二硫化碳(分析級)。
- 1.2 分析物：甲酸乙酯(分析級)。
- 1.3 氮氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

2. 設備

- 2.1 採集設備：活性碳管(100 mg/50 mg)，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣介質[3]。
- 2.2 個人採樣泵：10~200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器(FID)、積分器以及管柱。
- 2.4 1.8 mL及4 mL玻璃小瓶，備聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 10 μ L到50 μ L的微量注射針筒；1 mL的注射針筒。
- 2.6 振盪器。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣[3]。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率為10~200 mL/min。應採集的空氣體積約0.3~8.6 L。
- 3.3 以塑膠蓋封蓋，並以石蠟薄膜(parafilm)加封後運送。

4. 脫附效率測定及樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之脫附效率[3]。
- 4.1.2 將活性碳管兩端切開，倒出後段的活性碳管，丟棄之。
- 4.1.3 以微量注射針筒取適量的脫附效率儲備液，直接注入前段的活性碳管上。添加量約為 0.7336~2.9344 mg。
- 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。

4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

4.2 樣本脫附

4.2.1 打開活性碳管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之活性碳管倒入 1.8 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳管倒入另一個 1.8 mL 的玻璃小瓶中。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑 1 mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 以振盪器振盪 30 分鐘後，立即進行分析。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管[3]。

5.1.2 以注射針筒將標準品直接注入含有 1 mL 脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 $9.17 \times 10^{-3} \sim 7.34$ mg/mL。(註：至少應配製 5 種不同濃度，以建立檢量線。)

5.1.3 將樣品標準溶液與空白樣品一起分析。

5.1.4 以波峰面積對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管[3]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

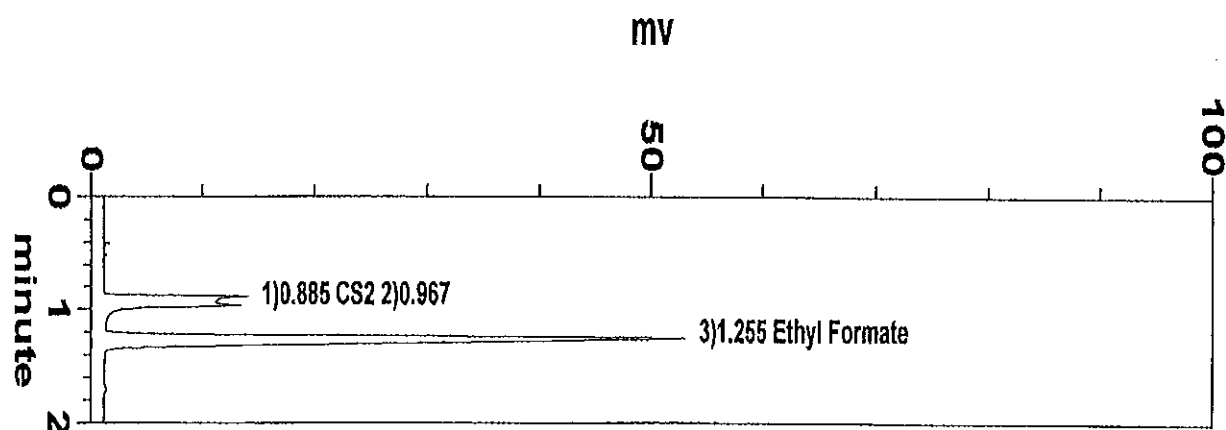
	條 件
儀器	GC/FID
管柱	DB-WAX 30 m(長)×0.53 mm(內徑)，管內膜厚 1 μm
流率 (mL/min)	
空氣	410
氫氣	38
氮氣	16
分流比	不分流
溫度(°C)	
注入口	230
偵檢器	250
管柱	40(恒溫)

註：以SHIMADZU GC-14A爲例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

6.2 大約滯留時間

化合物	滯留時間 (分鐘)
二硫化碳	0.885
甲酸乙酯	1.255

6.3 分析圖譜



6.4 脫附效率*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體積 (L)	脫附量 (mg/sample)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
甲酸乙酯	100	2.42~9.68	0.7336~2.9344	88.46	1.09

* 採樣介質為SKC 226-01(100 mg/50 mg) 活性碳管

6.5 注射樣本進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷技術(solvent flush injection technique)——利用10 μL 之注射針筒先以溶劑沖刷數次，濕潤針管與活塞，取約3 μL溶劑後，吸入約0.2 μL 空氣，以分開溶劑與樣本，針頭再浸入樣本中吸入1 μL 樣本後，在空氣中後退約1.2 μL，以減少針頭樣本蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣本佔0.9~1.1 μL實際取樣量。

6.6 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

由檢量線濃度所求得之濃度乘以脫附溶液的體積（以mL為單位），得到每個樣本分析物的質量(W)。

$$C = \frac{(W_f - B_f + W_b - B_b) \times 10^3}{V}$$

C：空氣中有害物濃度 (mg/m³)

V：採集氣體體積 (L)

W_f：前段活性碳管所含分析物之質量 (mg)

W_b：後段活性碳管所含分析物之質量 (mg)

B_f：現場空白樣本前段的算術平均質量 (mg)

B_b：現場空白樣本後段的算術平均質量 (mg)

註：如(W_b) > (W_f/10)即表破出，樣本可能有損失。

8. 方法驗證

	測試1	測試2
儀器	GC/FID (SHIMADZU GC-14A)	GC/FID (AGILENT GC-6890)
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	230 °C	230 °C
偵檢器	250 °C	250 °C
管柱	40 °C(恒溫)	40 °C(恒溫)
流率(mL/min)		
空氣	410	450
氫氣	38	34
氮氣	16	6
分流比	不分流	不分流
管柱	DB-WAX 30 m(長)×0.53 mm(內徑)，管內 膜厚1 μm	DB-WAX 60 m(長)×0.25 mm(內徑)，管內膜 厚0.25 μm
檢量線範圍	$9.17 \times 10^{-3} \sim 7.34 \text{ mg/mL}$	$9.17 \times 10^{-3} \sim 7.34 \text{ mg/mL}$
線性相關係數	0.99995	0.99980
平均脫附效率	88.46%	92.49%
CV _a	1.09%	2.15%
滯留時間	1.255 min	2.795 min

9. 高濕環境下破出測試

本方法評估是以注射驅動法(syringe pump drive method)產生標準氣體，並於30°C，80% RH高濕環境下進行6個樣本之破出測試；甲酸乙酯測試濃度為205.7 ppm，採樣流率為200 mL/min，經64.3分鐘後，出現破出現象產生，故建議最大採樣體積為8.6 L。

10. 樣本貯放穩定性測試

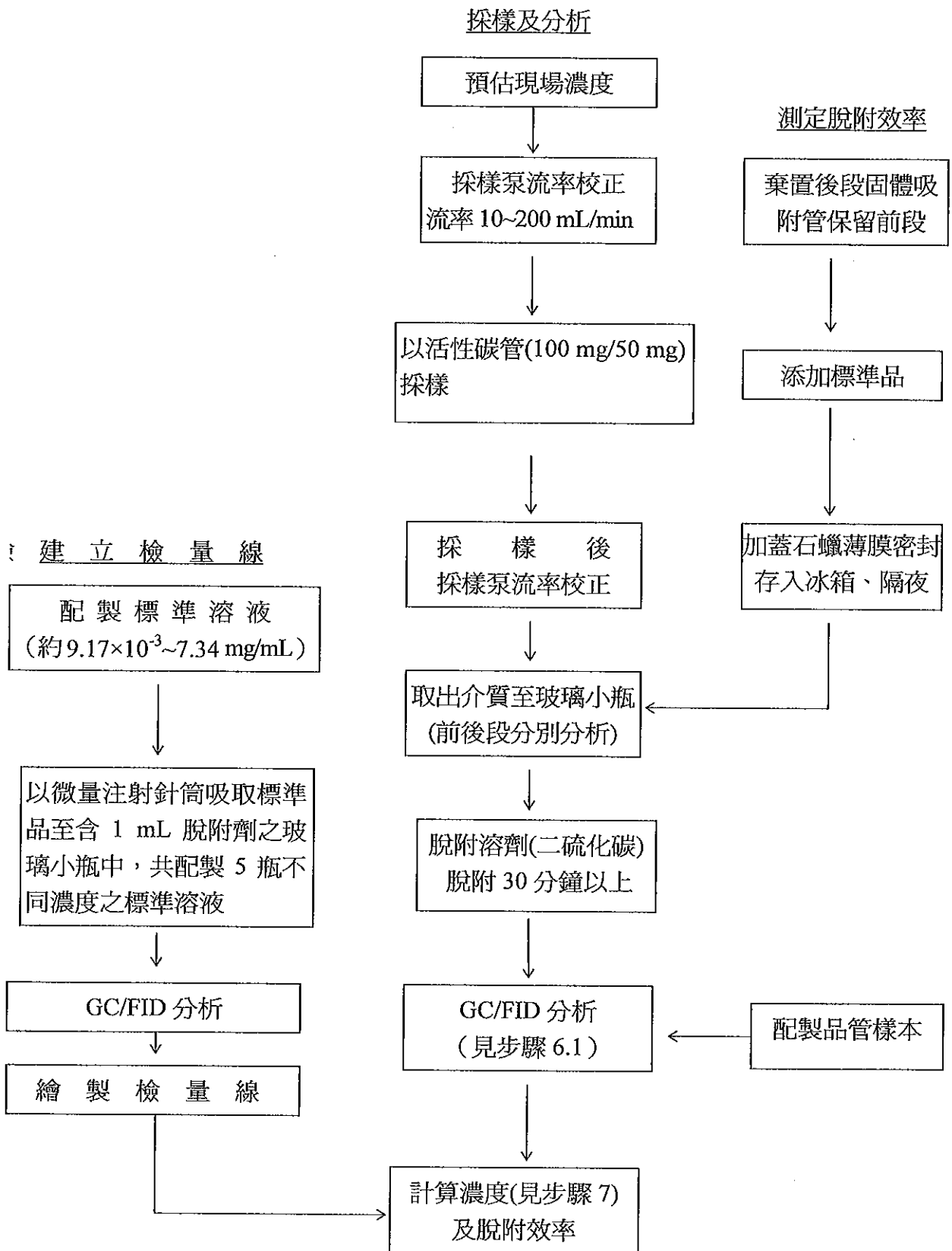
添加1.4672 mg甲酸乙酯於採樣管，進行樣本貯放穩定性測試。於室溫貯存7天樣本之回收率為81.93%，14天回收率為65.58%，21天回收率為55.25%，28天回收率為43.24%；於冷藏下貯存7天樣本之回收率為

102.13%，14天回收率為102.23%，21天回收率為103.65%，28天回收率為101.39%，見表2。

11. 參考文獻

- [1] 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92年12月。
- [2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Method 1452, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH), 1994.
- [3] 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。

附註 1 採樣分析流程圖



附註2 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法是參照NIOSH第四版分析方法1452而成。

2. 儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1 mL二硫化碳，放置30分鐘。

注射量：5 μ L

溫度 — 注入口：225°C

— 偵檢器：250°C

— 管 柱：65°C(恒溫)

載流氣體：氮氣，30 mL/min

管 柱：不銹鋼管柱，20 ft \times 1/8 inch，10% FFAP填充80/100 Chromosorb
WAW-DMCS。

標準樣本：甲酸乙酯標準液體溶於二硫化碳，正壬烷為內標。

測試範圍：0.1~6 mg/sample

平均精密度(S_r)：0.019(1.71~6.66 mg/sample)

預估偵測極限：0.02 mg/sample

表 2 甲酸乙酯脫附效率

		添加量：0.7336 mg		添加量：1.4672 mg		添加量：2.9344 mg	
介質空白	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)	
1	0	84.41	1.3122	89.44	2.7152	92.53	
2	0	86.54	1.3167	89.75	2.7048	92.18	
3	0	84.49	1.2911	88.00	2.6728	91.08	
4	0	86.32	1.2803	87.26	2.6544	90.46	
5	0	85.29	1.2853	87.60	2.6705	91.01	
6	0	86.36	1.2828	87.43	2.7046	92.17	
平均脫附效率(%)		85.57		88.25		91.57	
變異係數(%)		1.13		1.22		0.91	

三個濃度的平均脫附效率：88.46%

分析變異係數：1.09%

表3 儲存穩定性

相對回收率*						
			冷藏		室溫	
儲存天數	樣本數	前段平均分析量(mg)	相對百分比(%)	前段平均分析量(mg)	相對百分比(%)	相對百分比(%)
0	3	1.4672	100	1.4672	100	100
7	3	1.4985	102.13	1.2021	81.93	81.93
14	3	1.4999	102.23	0.9622	65.58	65.58
21	3	1.5208	103.65	0.8106	55.25	55.25
28	3	1.4876	101.39	0.6344	43.24	43.24

* 相對百分比：相對於儲存 0 天所得回收率百分比

* 甲酸乙酯添加量 1.4672 mg

