

中國醫藥大學

碩士論文

編號：IEH-1904

鑄造廠結晶型游離二氧化矽之 XRD 暴露研究

The Study of Foundry's Free Silica Exposure by XRD

所別：環境醫學研究所

指導教授：郭錦堂 博士

許惠棕 博士

學生：黃惠慈 Huang, Hui-Tzu

學號：9665004

中 華 民 國 98 年 7 月

誌謝

時光飛逝，兩年的研究所生涯終於即將畫上句點了，一路走來，需要感謝的人真的太多了。首先我要感謝我的指導老師郭錦堂教授，謝謝老師在學習與生活給予我許許多多的協助及照顧，還要包容我三不五時的任性，讓我一路走來比別人擁有更多的機會與經驗，也讓我的世界更加的寬廣，也請老師好好保重身體，無論如何健康永遠是最重要的。接著感謝我的共同指導老師許惠宗老師，謝謝老師兩年在生活上與學習上的關心。同時我要感謝我的口試委員梁正中老師與汪禧年博士，謝謝你們的鼓勵與建議，讓我的論文可以更加的完善與充實。

在論文進行中，還要感謝智超學長的協助與教導，讓我可以一步一步的踏入研究的領域，讓我的論文可以如此順利完成。也謝謝倍滋與凱鈞在這兩年來的關心及協助，還有書賢、雅婷、誌偉，謝謝你們替我帶來許許多多的歡笑及給予我許多的力量。也要感謝研究所與大學的同學們及高中的好姊妹們，在生活與課業上的打氣與關心。

最後我要感謝我最親愛的爸爸、媽媽、哥哥們，謝謝你們用無盡的愛與體諒支持著我，讓我無後顧之憂的去完成所有我想做的事情，因為有你們，我才能夠走到今天，謝謝你們。

惠慈 2009.07.15

摘要

國際癌症研究署 (IARC) 在1997年時將結晶型游離二氧化矽分類為確定為人類致癌物質 (Group1)，長期暴露於游離二氧化矽下會造成人體之呼吸系統嚴重傷害。鑄造業為台灣的基礎產業，其作業環境產生之揚塵中包含了結晶型游離二氧化矽。目前台灣結晶型游離二氧化矽之環境檢測因分析方法過程繁瑣且價格昂貴，故推行困難。因此本研究主要之目的為建製簡單且便宜的採樣與分析方法，此方法針對目前既有之市售SKC之鋁製旋風分離器與GS-3旋風分離器進行可用性與均勻度測試，並使用日本JIS A1481 χ 光繞射儀分析方法進行基底標準吸收補正法之測試與評估，以目前既有之資源建製檢量線，最後將此方法應用於作業環境現場中，並且評估此方法之可行性。結果顯示，因為鋁板對於結晶型游離二氧化矽具有較良好的補正係數，因此做為本研究的基底標準吸收校正的校正元素；SKC鋁製旋風分離器搭配開匣式濾紙匣於一階中環、二階中環、三階中環均有良好之均勻度，反之，搭配閉匣式濾紙匣其均勻度均不佳；分析檢量線具有良好線性關係($r=0.995$)，因作業型態不同，作業環境會有不同的濃度分布，綜觀作業環境中可呼吸性結晶型游離二氧化矽之含量均小於10%以下，總粉塵結晶型游離二氧化矽之含量約為10-30%之中。此方法可改善目前鑄造業作業環境游離二氧化矽之採樣

與分析，並可建製一個簡易、環保與成本低廉且非破壞性之採樣與分析方法，以利鑄造業作業環境之改善。

關鍵字：鑄造業、結晶型游離二氧化矽、均勻度、 χ 光繞射儀



Abstract

In 1997, the International Agency for Research on Cancer (IARC) classified crystalline free silica as a carcinogenic substance to human (Group 1). Exposure to crystalline free silica for a long period of term may damage human respiratory system seriously. Foundry is the basal industry in Taiwan, the dust containing crystalline free silica is produced in that working environment. Environmental monitoring of crystalline free silica is very difficult, this is because that the analysis of this substance is not only complicated but also costly. The main purpose of this project is to develop an inexpensive alternative method of analysis with simpler process. First of all, we used the SKC aluminum cyclone and GS-3 cyclone to test the usability and the uniformity of the sampling method. Second, we used the method of Japanese JIS A1481 X-ray diffractometry to analyze samples. Third, we developed our own standard materials to build the calibration curve. Finally, we applied this method in the working environment. The results showed that the aluminum plates had a much better effect than zinc plates in identifying crystalline free silica. The all open-faced samples had good uniformity in the filter no matter how many middles were used, but not so good for the closed-faced sampling. The calibration curve had a good correlation coefficient ($r=0.995$). Due to different industrial operating patterns, the distribution of crystalline free silica concentration varied by the industrial environment. The dust consisted of 10- 30% of crystalline free silica in all samples obtained from the foundry environments. The crystalline free

silica was accounted for less than 10% in the respirable dusts. These data suggest high concentrations of crystalline free silica at the foundry processing sites must be measured carefully. This simple and low cost method can be adapted to monitor improve the foundry working environment for improving workers' health.

Key words: foundry, crystalline free silica, uniformity, X-ray diffractometry



目錄

誌謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	IV
目錄.....	VI
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
第一節 研究緣起.....	1
第二節 研究動機.....	4
第三節 研究架構.....	5
第四節 研究目的.....	8
第二章 文獻回顧.....	9
第一節 鑄造業中可能造成危害的因子.....	9
第二節 鑄造的流程.....	10
第三節 結晶型游離二氧化矽簡介.....	12
第四節 結晶型游離二氧化矽之細胞毒性.....	17

第五節 結晶型游離二氧化矽危害特性.....	20
第一項 矽肺症 (silicosis).....	22
第二項 肺癌 (lung cancer).....	23
第三項 感染性肺部疾病 (infection).....	23
第四項 肺功能異常 (abnormalities in pulmonary function).....	24
第五項 免疫系統疾病 (autoimmune disease).....	24
第六項 肺心症 (corpulmonale).....	24
第七項 腎臟發炎 (nephritis).....	24
第六節 結晶型游離二氧化矽容許濃度標準.....	25
第一項 我國作業場所空氣中粉塵容許濃度標準.....	25
第二項 世界各國作業場所中空氣中粉塵容許濃度標準.....	25
第七節 結晶型游離二氧化矽之分析方法.....	30
第一項 分光光度法.....	30
第二項 紅外線光譜法.....	30
第三項 χ 光繞射法.....	31
第八節 我國對於結晶型游離二氧化矽之研究.....	33
第三章 研究材料與方法.....	35

第一節 藥品、材料與儀器	35
第二節 研究對象	37
第三節 實驗方法與步驟	38
第一項 基底標準吸收校正法之分析載盤選擇	39
第二項 檢量線的建立	42
第三項 方法偵測極限確認	43
第四節 空氣樣本採樣	44
第一項 採樣器之均勻度測試	44
第二項 可呼吸性粉塵的採樣	46
第三項 總粉塵的採樣	46
第五節 應用軟體進行作業環境實際樣本粒徑大小評估分析	49
第一項 布拉格繞射定律 (Bragg's Law)	49
第二項 半高寬 (Full Width at Half Maximum, FWHM)	49
第三項 施瑞爾關係式 (Scherr Equation)	50
第六節 樣本分析之品質控制	52
第四章 結果	54
第一節 基底標準吸收校正基質選用	54
第二節 儀器分析系統穩定性測試	56

第三節 檢量線	58
第四節 方法偵測極限確認	62
第五節 採樣器均勻度測試	64
第六節 作業現場結晶型游離二氧化矽濃度分布	71
第七節 作業環境現場中樣本粒徑分布評估	76
第五章 討論	77
第一節 基底標準吸收校正基質	77
第二節 檢量線建製方法的選用	77
第三節 採樣器之均勻度測試	78
第四節 作業環境現場濃度暴露	78
第五節 各國結晶型游離二氧化矽容許濃度標準與本研究之比較	80
第六節 作業場所粒徑的分布	81
第六章 結論與建議	82
第一節 結論	82
第二節 建議	82
第一項 法規容許濃度標準	82
第二項 作業環境檢測	83
第三項 作業環境改善	83

第四項 勞工教育訓練	84
第五項 行政管理	84
第七章 參考文獻	85



表目錄

表 一、結晶型游離二氧化矽之物理、化學特性 ^[14]	16
表 二、我國作業場所空氣中粉塵容許濃度標準	27
表 三、各國結晶型游離二氧化矽容許暴露濃度標準	28
表 四、各國結晶型游離二氧化矽容許暴露濃度標準(續)	29
表 五、結晶型游離二氧化矽分析方法之比較	32
表 六、結晶型游離二氧化矽與鋅板、鋁板之波峰角度	41
表 七、XRF 樣本分析條件	45
表 八、鋁板、鋅板補正係數比較表	55
表 九、結晶型游離二氧化矽標準品重複分析七次的一致性	57
表 十、結晶型游離二氧化矽檢量線最低點之偵測極限比較	63
表 十一、濾紙均勻度對於 XRD 強度影響	66
表 十二、A 鑄造廠脫模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度	73
表 十三、A 鑄造廠鑄模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度	73
表 十四、B 鑄造廠脫模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度	74
表 十五、B 鑄造廠鑄模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度	74
表 十六、C 鑄造廠鑄模、脫模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度	75

圖目錄

圖 一、研究架構流程圖	7
圖 二、鑄造流程圖	11
圖 三、二氧化矽之結晶與非結晶型態之分子結構圖 ^[24]	14
圖 四、二氧化矽之結晶型態結構式	14
圖 五、結晶型游離二氧化矽之晶形變化圖 ^[31]	15
圖 六、一大氣壓下結晶型游離二氧化矽之晶形變化圖 ^[32]	15
圖 七、結晶型游離二氧化矽與巨噬細胞之吞噬作用 ^[33]	19
圖 八、呼吸系統與粉塵粒徑示意圖 ^[37]	21
圖 九、基底標準吸收校正	41
圖 十、濾紙均勻度之測試流程	45
圖 十一、作業環境現場採樣流程圖	48
圖 十二、晶格繞射與布拉格方程式示意圖	51
圖 十三、繞射峰與半高寬之示意圖 ^[70]	51
圖 十四、結晶型游離二氧化矽標準品重複分析一致性之示意圖	57
圖 十五、結晶型游離二氧化矽 XRD 標準圖譜	59
圖 十六、再發法石英檢量線	60
圖 十七、再發法方矽石檢量線	60

圖 十八、再發法鱗矽石檢量線	60
圖 十九、過濾法石英檢量線	61
圖 二十、過濾法方矽石檢量線	61
圖 二十一、過濾法鱗矽石檢量線	61
圖 二十二、濾紙均勻度測試示意圖	66
圖 二十三、SKC 濾紙匣之結構圖	67
圖 二十四、三階 GS-3 旋風分離器之濾紙均勻度分布圖	67
圖 二十五、一階閉匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布	68
圖 二十六、二階閉匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布	68
圖 二十七、三階閉匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布	69
圖 二十八、一階開匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布	69
圖 二十九、二階開匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布	70
圖 三十、三階開匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布	70

第一章 緒論

第一節 研究緣起

地殼中主要的構成元素為鐵、氧、矽、鎂，其含量分別為鐵佔34.63%、氧佔29.53%、矽佔15.20%及鎂佔12.70%，所以在地質中常會見到以矽、氧為主體構成的矽酸鹽類礦物(silicates)。此矽酸鹽類礦物以矽、氧原子結合其他元素而成，因此又可稱為「結合型二氧化矽」(combined silica)。結晶型游離二氧化矽(free silica)主要是指二氧化矽只有矽原子與氧原子結合而成的純物質^[1]。結晶型游離二氧化矽又可分為結晶型態(crystalline)、非結晶型態(amorphous)及隱晶型態(cryptocrystalline)三類。所謂結晶型態係指矽、氧原子在空晶上的排列遵循一定的特徵，每種原子之距離相等，而有一定的結晶形狀，代表物為石英(quartz)、方矽石(cristobaltite)及鱗矽石(tridymite)，而自然界中較不常見者則有如正矽石(keatite)、斜矽石(coesite)、重矽石(stishovite)。非結晶型指二氧化矽分子之間並無一定之排列方式，原子間也無固定距離，代表物為蛋白石(opal)。隱晶型則介於二者之間，代表物為石髓(chalcedony)^[1]。

結晶型游離二氧化矽具有化學性穩定、低溶解度及進入肺部不易排出的特性，會藉由慣性衝擊(interial impaction)、重力沉降(gravitational settling)、布朗擴散(Brownian diffusion)、攔截(interception)、靜電沉降

(electrostatic precipitation)而沉積於肺泡中造成肺部組織纖維化之不可逆傷害，也就是所謂的矽肺症(silicosis)。結晶型游離二氧化矽對於健康的危害早在約 15~16 世紀即被大家發現，但是當時主要暴露的族群以礦工、採時工人等中下階層為主，所以並未被受到關注^[2-6]，直到 1935 年，美國 Gaulay Bridge 地下道挖掘工程，參與的 3000 名勞工中，有大約 700 名勞工罹患急性矽肺病而死於職場上，並有超過 1500 名勞工罹患矽肺症或矽-肺結核(silico-tuberculosis)，因此結晶型游離二氧化矽的危害才引起國際的關注。

結晶型游離二氧化矽主要的暴露行業分布十分廣泛，包括：耐火磚業、鑄造業、營造業、隧道挖掘業、採礦業、焚化爐拆爐作業、藝術陶瓷業、噴砂業、拋光研磨業、寶石琢磨加工業等，因此暴露結晶型游離二氧化矽工作人員數也十分龐大，若這群工作人員因為職業的暴露而罹患職業病，會使得生產力下降，同時也造成社會成本的上升。其中鑄造業為工業之母，早期應用於各式各樣的武器製造，隨工業化後，目前運用於日常生活以及機械零件的製造，為不可或缺的產業之一，台灣目前金屬鑄造業約有 407 家，員工數為 13,922 人^[7]。鑄造業的作業流程中，因其特殊製程的因素，所以會產生許多的危害，例如：粉塵、高溫、金屬煙與一般煙等危害。其中在鑄造過程的混砂、製作鑄模、脫砂、清砂以及加工處理時均有可能受到粉塵暴露的危害，粉塵暴露又以可呼

吸性粉塵(respirable particulate)的危害性最為嚴重，長期暴露於粉塵會造成塵肺症(pneumoconiosis)^[8,9]。因我國早期採礦工業十分盛行，故塵肺症曾經佔據我國職業病給付的榜首，因此，塵肺症為我國十分重視的職業病，根據統計資料顯示，近年來，我國職業病給付每年塵肺症皆佔百分之十左右^[10]，其中自 2005 年至 2009 年 2 月的統計，共有 11 名勞工確定罹患矽肺症與相關併發症。過去的研究發現鑄造廠勞工暴露「新鮮」(freshly)游離二氧化矽 20 年以上，會增加罹患矽肺症的機率^[11-13]。

國際癌症研究中心(International Agency for Research on Cancer, IARC)回顧 1986 年以後有關肺癌與暴露結晶型游離二氧化矽的流行病學文獻後，於 1997 年結晶型游離二氧化矽由疑似人類致癌物質(Group 2A)改為確定人類致癌物質(Group 1)^[14]，因此世界各國將結晶型游離二氧化矽列入作業場所之有害物，以做為管控，而我國將結晶型游離二氧化矽列入粉塵管制。

第二節 研究動機

由文獻的探討我們可以知道塵肺症在我國職業病的給付佔有相當比例，其中暴露於結晶型游離二氧化矽引發的矽肺症又為不可逆之疾病。目前，世界上常用於分析結晶型游離二氧化矽的方法有：分光光度法^[15]、紅外線光譜法^[16]、 χ 光繞射法^[17, 18]，但目前常用的方法會因分析方法的因素而有極大的變異性與極小的再現性。再搭配我國目前結晶型游離二氧化矽的容許標準在針對結晶型游離二氧化矽方面法規上參考美國職業安全衛生署（OSHA）的計算方式，即可呼吸性粉塵為： $10 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$ ，總粉塵： $30 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$ 。但是依照目前的分析方法卻無法精確的指出其游離二氧化矽的百分比含量，因此都以 90-100% 的二氧化矽進行計算，時常會造成濃度的高估，因為基於成本與實際操作面可行性之考量，業者很少在製程上以百分之百高濃度的游離二氧化矽進行，因此如何得到作業場所揚塵中正確的結晶型游離二氧化矽含量百分比與現場勞工所受到的實際暴露濃度，成為目前研究最重要的課題。

第三節 研究架構

本研究主要經過文獻探討後，由美國國家職業安全衛生研究所 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) 的分析方法分光光度法 (NIOSH 7601)、紅外線光譜法 (NIOSH 7602)、X 光繞射法 (NIOSH 7500) 與日本工業規格 (Japan Industrial Standard, JIS) 的分析方法 (JIS A1481) 進行探討比較。

透過文獻發現^[15-18]，分光光度法其分析時間需使用到 2 天，同時準確度與精確度較紅外線光譜法與 X 光繞射法差，無法分辨同分異構物，且需要大量溶劑將不純物去除，對於環境的危害還是很大，因而排除在外。紅外線光譜法雖然分析時間與分光光度法相較下來已大幅降低，但仍需要大量有機溶劑將不純物去除，又準確度與精確度不如 X 光繞射法佳，且紅外線光譜法操作也較為複雜。X 光繞射法中 NIOSH 7500 與 JIS A1481 方法最大不同為銀膜濾紙使用與否，NIOSH 7500 方法需使用銀膜濾紙作為基底背景校正之基質，但銀膜濾紙價格昂貴且取得不易，同時會因出廠批次不同而有極大變異性等缺點；JIS A1481 的方法使用分析樣本盤(鋁板或鋅板)進行背景校正，且無須進行前處理，即可直接上機分析，因此本研究選定日本 JIS A1481 χ 光繞射法做為結晶型游離二氧化矽分析方法。

由於 JIS A1481 建議之基底標準吸收校正基質有鋅板與鋁板兩種，故

須先做基質之選用，並於基質選用後建立檢量線與做分析方法偵測極限的確認，最後在實際採樣之前進行採樣器之均勻度測試及確認，並探討鑄造廠之暴露狀況與應用軟體進行樣本粒徑大小分析，希望可以更進一步探討粒徑與實際暴露狀況的關聯性，如圖一所示。



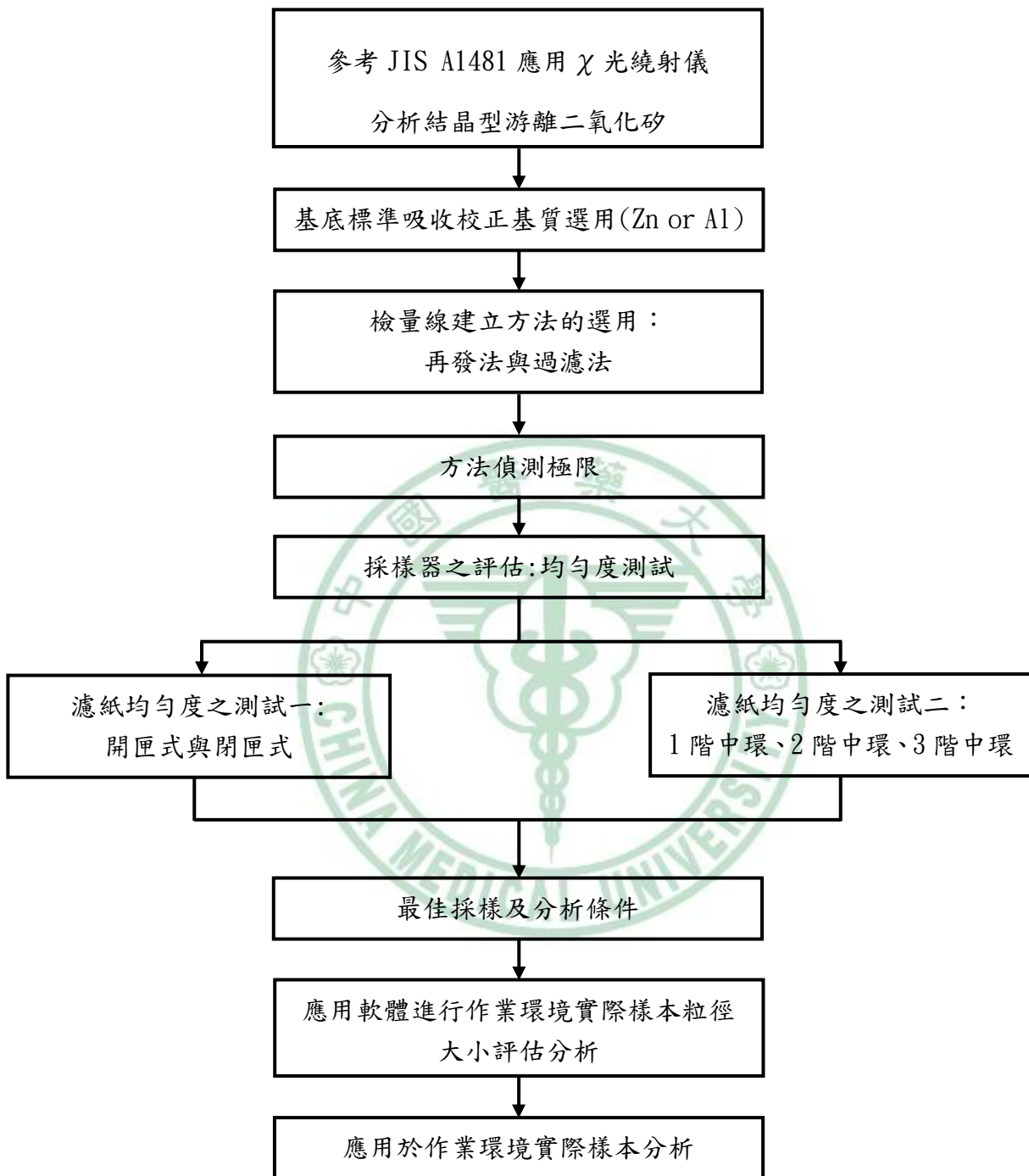


圖 一、研究架構流程圖

第四節 研究目的

1. 應用日本的 JIS A1481 分析方法與結合美國 NIOSH 7500 粉塵採樣的優點，應用於鑄造廠內之粉塵採樣，以進行結晶型游離二氧化矽的分析。
2. 探討現有旋風分離器之均勻度分析。
3. 瞭解鑄造業作業現場結晶型游離二氧化矽的暴露現況。
4. 應用 Shimadzu XRD 軟體進行作業現場結晶型二氧化矽的粒徑大小探討。
5. 期望可以建立最省時、最準確、最環保且成本較低的方法進行結晶型游離二氧化矽的採樣與分析。



第二章 文獻回顧

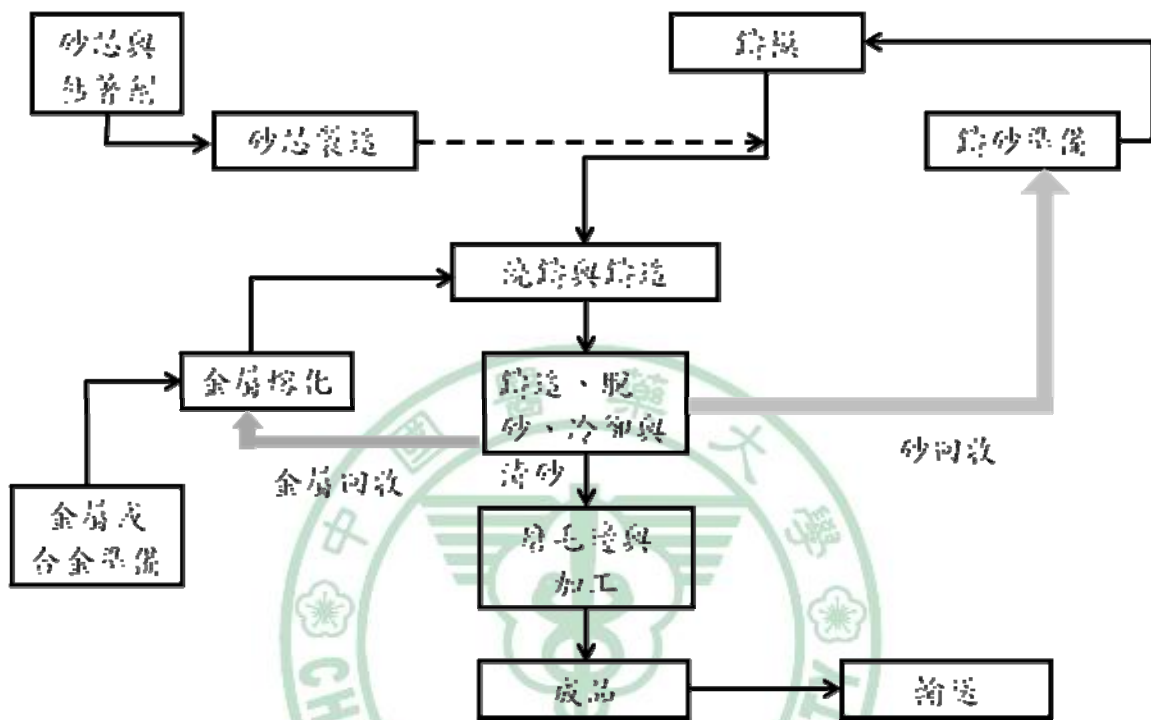
第一節 鑄造業中可能造成危害的因子

鑄造的方法早在西元四千多年前就開始被用來製造各種器皿、裝飾品、工具和武器等，目前的鑄造技術已能適用於各種材料，大小及複雜外形的零件，得到良好的表面粗糙度及很小的尺寸公差，甚至可改進材料性質，並達到高生產率。鑄造(casting)主要是將金屬原料加熱熔化後，以高溫的金屬熔融狀態將金屬溶液澆注於特定形狀的鑄模中，等待一段時間後鑄件冷卻與凝固，並將成品加以清理、加工，成為所需的鑄件。在鑄造過程中主要可分為鑄砂的準備、製作鑄造模型、澆鑄、拆鑄模、鑄件表面處理、砂回收、鑄件處理等步驟，如圖二所示。因此在鑄造的過程中，所暴露的有害因子也十分廣泛，例如：(一)結晶型游離二氧化矽的暴露^[19]；(二)礦物纖維的暴露^[20]；(三)高溫金屬的碰觸^[21]；(四)爆炸或火災的發生；(五)游離與非游離輻射^[21]；(六)噪音與震動^[21]；(七)皮膚接觸化學物質^[22]等等危害。

第二節 鑄造的流程

鑄造程序主要可分為鑄砂的準備、鑄造模型、製作鑄模、澆鑄、拆鑄模、砂回收與鑄件處理等^[23]。

- (1) 鑄砂的準備：因價格較低廉且能耐高溫，鑄砂以矽砂和鋸砂為主要材料，通常可分成天然模砂與合成模砂兩種。合成模砂之成分可精確控制，且砂的選用因素，細小圓顆粒形狀的砂可擠壓緊密形成光滑的模樣。一般現在均使用自動混砂機或人工將模砂、回收砂、黏結劑與催化劑混合成鑄砂。
- (2) 鑄造模型：於鑄模內製出鑄件所需之相同形狀，常見材料為：木材、金屬模型、塑膠模型與蠟模型等。
- (3) 鑄模製作：將模型埋入鑄砂中後，將模砂壓實後取出模型，製作成型後將表面塗上塗模劑，並將模型組合與製作其流路系統，而形成鑄模。
- (4) 澆鑄：將熔融的金屬溶液裝入澆桶中，將金屬溶液澆鑄於鑄模中。
- (5) 拆模：金屬冷卻成型後，利用強烈的震動打砂機、工具與人工的方式將鑄件與鑄模分離。
- (6) 鑄件處理：拆模後取出的鑄件，除去流路系統、砂心與黏著於鑄件上的砂後，進行磨毛邊與加工處理，成品即完成。



圖二、鑄造流程圖

第三節 結晶型游離二氧化矽簡介

游離二氧化矽可分為結晶型(crystalline)、非結晶型(amorphous)與隱晶型(cryptocrystalline)三種型態，如圖三所示^[24]。結晶型態指矽、氧原子於三維空間具有一定之排序規則，原子間具固定距離，故可以形成特定之結晶面，常見的結晶型游離二氧化矽為石英(quartz)、方矽石(cristobaltie)及鱗矽石(tridymite)，其中又以 α -石英的含量最多^[25]。非結晶型態指二氧化矽分子之間並無一定之排序方式，原子間也無固定距離，常見的非結晶型態為蛋白石(Opal)；隱晶型態則介於結晶型態與非結晶型態中間，其代表為石髓(chalcedony)^[26-30]。

結晶型游離二氧化矽之結構為 SiO_4 四面共用四個氧相互結合，如圖四所示。由於其鍵結力量強所以不容易被破壞，經過其他相同的結構堆砌後，彼此會鍵結在一起，而形成晶面。以此架構可組成同素異形體(Polymorphs)，在自然界中常見的為石英、方矽石與鱗矽石。石英主要為六方體、方矽石為八面體、鱗矽石為板狀假六方形，分子量均為 60.09，均溶於氫氟酸，不溶於水與其他有機溶劑，密度為 2.5 左右，外觀多為透明或淡色系，如表一所示。

結晶型游離二氧化矽之同素異形體會因為溫度與壓力等外在因素導致矽、氧鍵的破壞和四面的重新排列而相互轉換。其中，石英是地殼中較常見的礦物，對熱變化較為穩定，常以 α -石英與 β -石英的形體存在於

多數沉積岩與火成岩中。根據研究，花崗岩中的石英含量約為 25-40%；頁岩石英含量約為 22%；砂岩則含約為 67%的石英。在一大氣壓下， α -石英轉變為 β -石英的溫度為 573°C ，石英轉變為鱗矽石的溫度為 867°C ，鱗矽石轉變為方矽石的溫度為 1470°C ，如圖五、圖六所示。因為結晶型游離二氧化矽對於高溫度具有耐受性及特殊的異形體變化性，因此就廣泛的用於工業製程上。



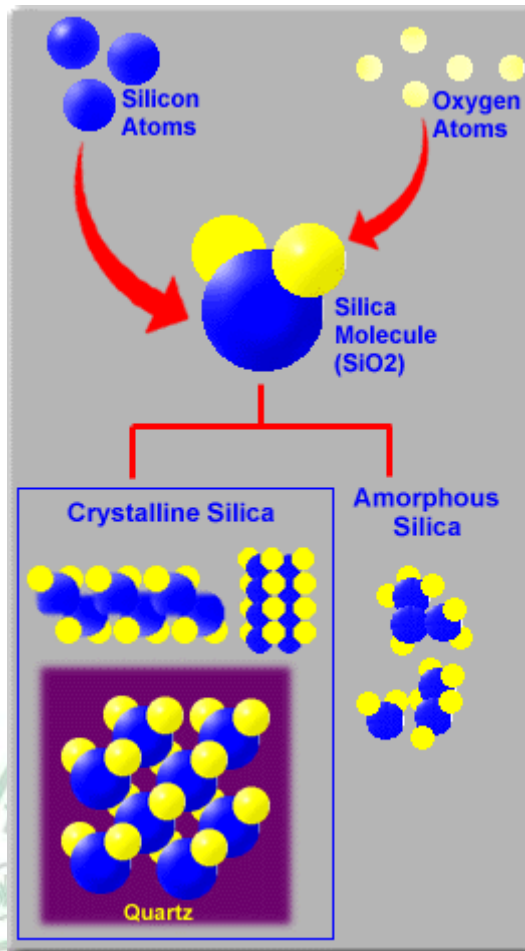


圖 三、二氧化矽之結晶與非結晶型態之分子結構圖^[24]

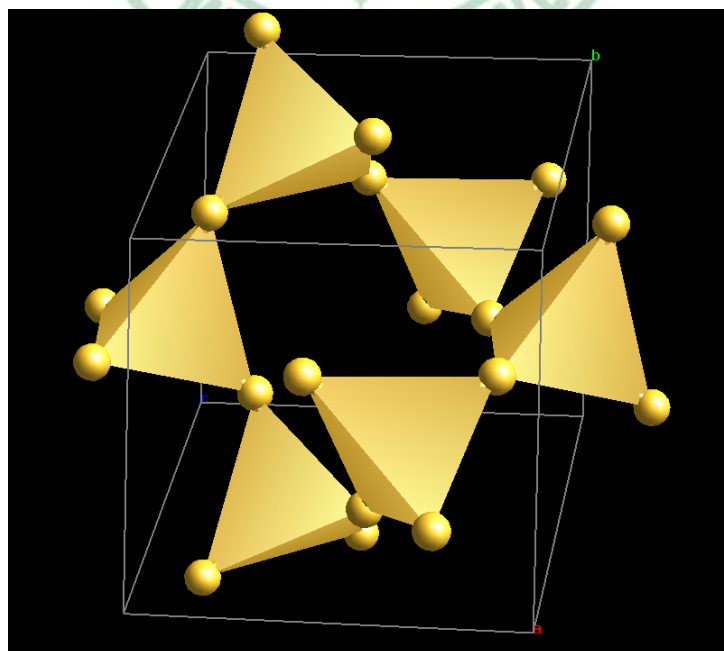
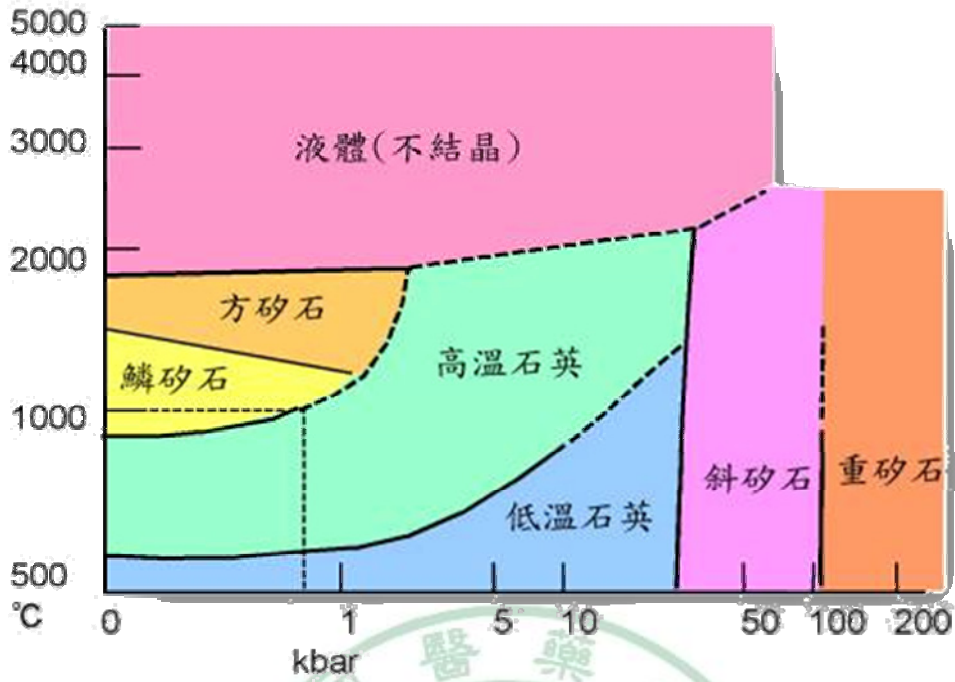


圖 四、二氧化矽之結晶型態結構式



圖五、結晶型游離二氧化矽之晶形變化圖^[31]



圖六、一大氣壓下結晶型游離二氧化矽之晶形變化圖^[32]

表 一、結晶型游離二氧化矽之物理、化學特性^[14]

特性	石英	方矽石	鱗矽石
分子量	60.09	60.09	60.09
物理特性	透明、淡白色、淡黑色、淡綠色固體	淡白色、淡黃色固體	淡白色固體
密度	2.65	2.33	2.26
結晶型態	六方體或其他型塊狀	較常見者為八面體或其他型塊狀	板狀假六方形、或其他型塊狀
水溶解性	不溶	不溶	不溶
酸溶解性	溶於氫氟酸	溶於氫氟酸	溶於氫氟酸
有機溶劑溶解性	不溶	不溶	不溶

第四節 結晶型游離二氧化矽之細胞毒性

當人體吸入含矽之粉塵微粒大小在 2-5 μm 時，人體會發生間質網狀內皮反應，初期沈積於肺實質中的含矽之粉塵微粒會被巨噬細胞吞入，包藏其吞噬體中，石英能吸引巨噬細胞細胞漿內許多的溶小體前來進入吞噬體內並使其破裂。結晶型游離二氧化矽則沾黏在吞噬體四周的脂蛋白膜上，與其周圍斷裂且分離，使無數活性溶解酵素的吞噬體內容物漏出，進而進入細胞漿中破壞細胞漿中各種小機體，最後吞噬細胞便會凋亡，而釋放出含大量酵素之液體和結晶型游離二氧化矽晶粒到肺泡中，一部份結晶型游離二氧化矽晶粒又被其他巨噬細胞所吞噬，進而周而復始重複上述過程，如圖七所示^[33]。如果已無巨噬細胞或巨噬細胞的數目不足以處理存在的結晶型游離二氧化矽晶粒時，結晶型游離二氧化矽晶粒則會被顆粒型肺泡細胞（granula pneumocytes）所吞食，使被排放至環層體（lamellar bodies）和相連之脂質空隙中，造成局部的肺泡內脂蛋白堆積現象（alveolar lipoproteinosis），如果被破壞的顆粒型肺泡細胞為數極多，即可能產生全面的肺泡脂蛋白堆積症（alveolar lipoproteinosis）。在呼吸性細支氣管的階層，結晶型游離二氧化矽晶體被結締組織的吞噬細胞所吞食，在吞噬細胞內便會與肺泡巨噬細胞進行相同的過程，進而往破壞的方向前進，結果此處的小動脈便會被一團特殊組織所圍繞，這團組織是

由增殖的單核細胞、將死的巨噬細胞和產生網絲及膠原纖維以網住各細胞的纖維母細胞所組成；同時，部份結晶型游離二氧化矽晶粒和其它物質更順沿淋巴管直上，抵達肺門，刺激網狀內皮細胞的聚集；造成如前述的病灶，最後在淋巴腺的竇內也形成結節。由於纖維增生漸多，造成許多細胞成分運輸的困難，最後無法到達結節中心，而與結晶型游離二氧化矽晶體聚集在結節四周邊緣位置，最後發展成完全的矽病結節 (silicotic nodule) 中。若沈積在肺實質中的結晶型游離二氧化矽晶體數量極多，而自成小動脈旁淋巴管完全阻塞，最後導致肺葉四周間質纖維化。此外，顆粒型肺泡細胞被破壞，造成全面性的肺泡內脂蛋白堆積現象，此為急性矽肺病 (acute silicosis) 的特徵^[34]。



Silica-induced Cellular Responses

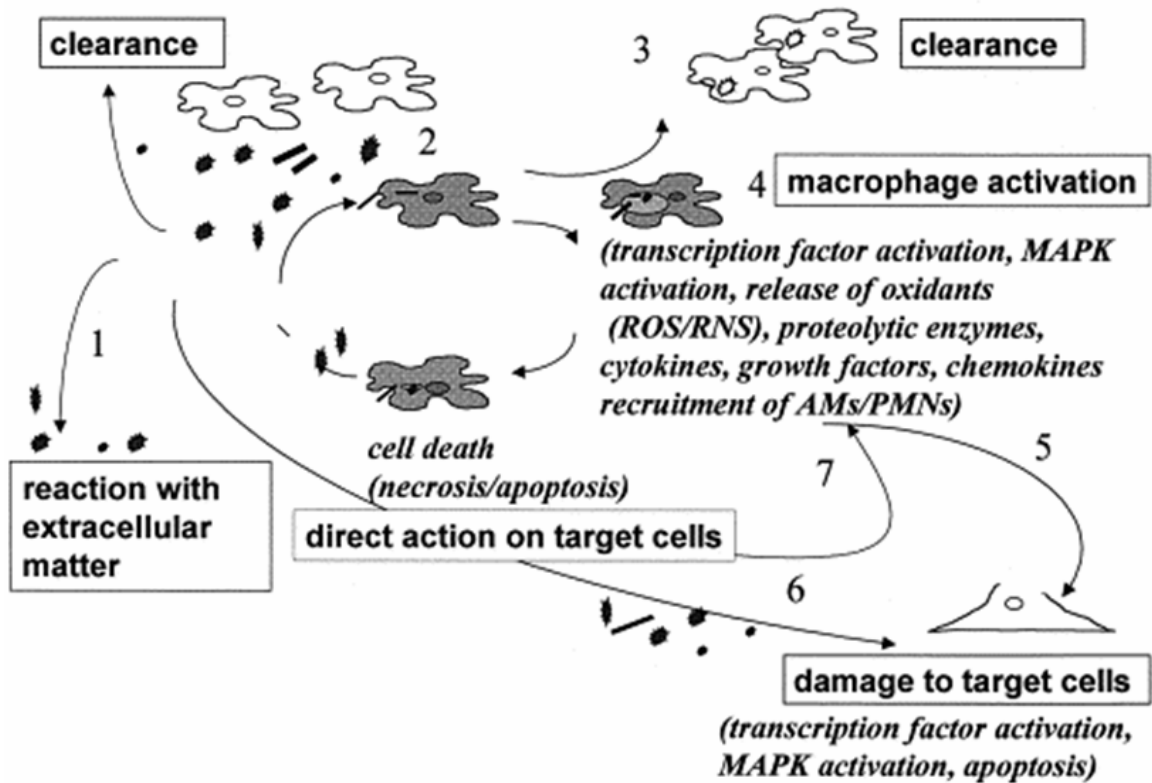
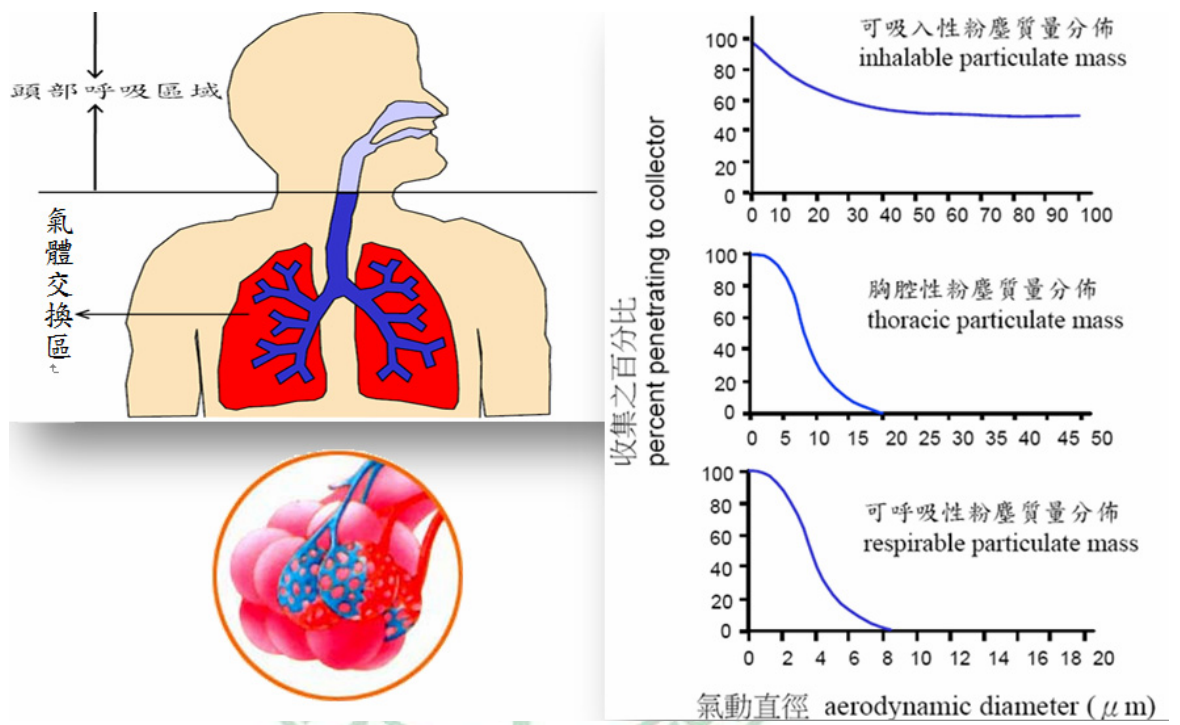


圖 七、結晶型游離二氧化矽與巨噬細胞之吞噬作用^[33]

第五節 結晶型游離二氧化矽危害特性

一般而言，環境中危害物主要可以藉由食入、吸入及攝入進入人體，其中結晶型游離二氧化矽主要藉由呼吸道吸入造成危害。人體的呼吸系統主要由鼻腔、咽、喉、氣管、支氣管、細支氣管至終端細支氣管等構成，主要功能為提供在呼吸過程中將新鮮空氣自外界引入到達氣體交換部位及將氣體交換完畢之廢氣呼出體外^[35]。因為粉塵暴露之粒徑大小的不同會影響粉塵沉降在不同的位置與區域，若可經口鼻進入呼吸系統，稱為可吸入性粉塵(inhalable particulate)，其 50%截取粒徑(50% cut-point)為 100 μm 以下；若經呼吸系統可沉降於氣管與支氣管稱為胸腔性粉塵(thoracic particulate)，其 50%截取粒徑(50% cut-point)為 10 μm 以下；若可以沉降於肺泡者稱為可呼吸性粉塵(respirable particulate)，其 50%截取粒徑(50% cut-point)為 4 μm 以下^[25]，如圖八所示。當粉塵進入人體而沉降在頭部呼吸區域或氣管與支氣管區域時，人體的自動防禦機制會透過纖毛運動將大多數的粉塵排除；但若粉塵進入較深層的氣體交換區域肺泡時，則無較好的排除機制，進而造成累積，使人體的健康造成影響^[25, 36]。



圖八、呼吸系統與粉塵粒徑示意圖^[37]

第一項 矽肺症 (silicosis)

矽肺症主要致病過程是經由人體吸入之結晶型游離二氧化矽，會在肺泡細胞內形成細小的纖維小結，此小結位於血管周圍淋巴管、胸膜下面及胸腔內的淋巴結中，最後小纖維化微粒相互結合而較大的片狀纖維化，即為進行大量纖維化(progressive massive fibrosis)，進而導致呼吸困難，嚴重者會死亡^[2, 13, 38-49]。Churchard 等人研究顯示，南非 520 名中年齡大於 37 歲的黑人採金礦工，平均暴露可呼吸性粉塵濃度為 0.37 mg/m³，可呼吸性粉塵石英粉塵濃度為 0.05 mg/m³，其罹患矽肺症的盛行率為 18.3%-19.9%^[50]；Rosenman 等人於 1991 年調查一美國灰口鐵鑄造廠 575 名退休勞工與 497 名現任勞工，其平均暴露時間為 28.3 年，共有 28 名矽肺症病例，其中有 3 名為嚴重纖維化的現象^[19]；根據美國疾病管制局(Centers for Disease Control and Prevention, CDC)統計 1968 年到 2002 大於 15 歲的美國全國人民死亡率，發現全國有 16305 人死於矽肺症，當中有 15944 人(約 98%)為男性；14310 人(88%)為白種人，1925 人(12%)為黑人，70 人(<1%)為其他人種^[51]。

依照暴露於結晶型游離二氧化矽的粒徑大小、濃度、時間與頻率的不同，會有不同類型的矽肺症：

1. 慢性矽肺症(chronic silicosis)：暴露於較低濃度的結晶型游離二氧化矽，通常初次發病於初次暴露後的十年，為最常見的肺部纖維

化疾病。

2. 加速型矽肺症(accelerated silicosis)：暴露較高濃度的結晶型游離二氧化矽，通常初次發病於初次暴露後的五至十年，較慢性矽肺症早。
3. 急性矽肺症(acute silicosis)：短期內暴露極高濃度的游離二氧化矽，造成呼吸器管的細胞被破壞，使得肺部空氣的空間全被高脂質的蛋白碎片填塞造成。

第二項 肺癌 (lung cancer)

國際癌症研究中心(International Agency for Research on Cancer, IARC)在 1997 年公告結晶型游離二氧化矽由疑似人類致癌物質(Group 2A)改為確定人類致癌物質(Group 1)^[14]。

第三項 感染性肺部疾病 (infection)

在確定罹患矽肺症的過程中，患者肺部免疫力受到影響，容易遭受細菌及黴菌感染^[52]。

1. 矽-肺結核(silico-tuberculosis)：巨噬細胞過度吞噬游離二氧化矽時，無法抵禦外來的感染性微生物導致感染肺結核。
2. 非結核桿菌之感染：暴露於結晶型游離二氧化矽易可能同時受到非結核桿菌之感染。

第四項 肺功能異常 (abnormalities in pulmonary function)

許多研究指出暴露於結晶型游離二氧化矽與其他粉塵時，其肺功能均有異常現象^[8,9]，其判斷主要依據為第一秒用力吐氣體積(FEV₁)除以用力時的肺活量(FVC)，正常的 FEV₁/ FVC 會大於 80% ，若小於 80%則極有可能為肺功能異常。

第五項 免疫系統疾病 (autoimmune disease)

結晶型游離二氧化矽會影響人體的免疫系統而造成相關疾病，例如：紅斑性狼瘡(Systemic Lupus Erthematosus, SLE)、硬皮症(Scleroderma)、類風溼性關節炎(Rheumatid arthritis)等^[53, 54]。

第六項 肺心症 (corpulmonale)

肺部受到傷害時，血液含氧量不足，心肌運動便會增加，進而使右心房肥大，而造成心臟功能減弱^[53, 54]。

第七項 腎臟發炎 (nephritis)

暴露結晶型游離二氧化矽會有腎臟發炎與慢性腎臟疾病，而有浮腫、血尿與尿蛋白等症狀產生^[52]。

第六節 結晶型游離二氧化矽容許濃度標準

根據研究顯示，結晶型游離二氧化矽對人體具有相當危害，因此世界各國紛紛開始針對作業環境中結晶型游離二氧化矽暴露加以管制，且有日趨嚴格之趨勢，因此職業暴露管制對於勞工暴露危害有顯著的影響。

第一項 我國作業場所空氣中粉塵容許濃度標準

我國作業場所空氣中粉塵容許濃度分成四種種類加以管制，第一種與第二種粉塵均針對二氧化矽，第一種粉塵為含游離二氧化矽 10% 以上之礦物性粉塵，針對可呼吸性粉塵容許濃度為： $10 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$ ，總粉塵容許濃度為： $30 \text{ mg/m}^3 / (\% \text{SiO}_2 + 2)$ ；第二種粉塵為未滿 10% 游離二氧化矽之礦物性粉塵，針對可呼吸性粉塵容許濃度為： 1 mg/m^3 ，總粉塵容許濃度為： 4 mg/m^3 ；第三種為石綿纖維，第四種為厭惡性粉塵，如表二所示^[38, 55]。

第二項 世界各國作業場所中空氣中粉塵容許濃度標準

2006 年美國政府工業衛生師協會 (American Conference of Governmental Industrial Hygiene, ACGIH) 將結晶型游離二氧化矽將原先的建議容許濃度下修至 0.025 mg/m^3 ，美國國家職業安全衛生研究所 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) 則將結晶型

游離二氧化矽建議容許濃度設為一定值： 0.5 mg/m^3 ，美國職業安全衛生署 (Occupational Safety and Hygiene Administration, OSHA)將結晶型游離二氧化矽區分為石英、方矽石與鱗矽石，其中可呼吸性石英的容許濃度為 $10 \text{ mg/m}^3/(\% \text{SiO}_2+2)$ ，石英總粉塵的容許濃度為 $30 \text{ mg/m}^3/(\% \text{SiO}_2+2)$ ，方矽石與鱗矽石的容許濃度為 0.5 倍的石英容許濃度。日本產業衛生學會 (The Japan Society for Occupational Health, JSOH)則將結晶型游離二氧化矽容許濃度定為 0.03 mg/m^3 ，澳洲則將容許濃度定為 0.1 mg/m^3 ，紐西蘭石英容許濃度為 0.2 mg/m^3 ，方矽石與鱗矽石則為 0.5 倍的石英容許濃度。英國衛生安全局 (Health and Safety Executive, HSE)將結晶型游離二氧化矽容許濃度定為 0.1 mg/m^3 ；義大利與葡萄牙定為 0.05 mg/m^3 ；瑞典將石英容許濃度定為 0.1 mg/m^3 ，方矽石與鱗矽石定為石英的 0.5 倍；芬蘭將石英容許濃度定為 0.2 mg/m^3 ，方矽石與鱗矽石定為 0.2 mg/m^3 ，其中歐洲聯盟 (European Union, EU)的會員國於 1993 年成立了歐洲工業礦物協會 (Industrial Minerals Association- Europe, IMA Europe)，此協會為歐洲各國工業認可的發言人，並定期更新各國有害物質的容許濃度標準，如表三所示^[14, 36, 56-63]。

表 二、我國作業場所空氣中粉塵容許濃度標準

種類	粉塵	容許濃度	
		可呼吸性粉塵	總粉塵
第一種粉塵	游離二氧化矽 10%以上之礦物 性粉塵	10mg/m ³ / (%SiO ₂ +2)	30mg/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	石綿纖維	1 根/cm ³	
第四種粉塵	厭惡性粉塵	5 mg/m ³	10 mg/m ³

表 三、各國結晶型游離二氧化矽容許暴露濃度標準

國家/機構	暴露極限	容許濃度			參考文獻
		結晶型游離二氧化矽 型態	粉塵型態	容許濃度(mg/m ³)	
美國 ACGIH	TLV-Threshold Limit Value	α-石英 方矽石	可呼吸性	0.025	[63]
美國 NIOSH	REL-Recommended Exposure Limit	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.05	[36]
美國 OSHA	PEL-Permissible Exposure Limit	石英 方矽石；鱗矽石	可呼吸性 總粉塵 可呼吸性 總粉塵	10mg/m ³ /(%SiO ₂ +2) 30mg/m ³ /(%SiO ₂ +2) 1/2(10mg/m ³ /(%SiO ₂ +2)) 1/2(30mg/m ³ /(%SiO ₂ +2))	[14, 62]
日本	OEL-C—Occupational Exposure Limit Ceiling OEL-Occupational Exposure Limit	結晶型游離二氧化矽 小於 10%結晶型游離 二氧化矽	可呼吸性 可呼吸性 總粉塵	0.03 1.00 4.00	[56]
澳洲	Exposure Standard	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.1	[61]
紐西蘭	Workplace Exposure Standard	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.2 0.1	[58]

表 四、各國結晶型游離二氧化矽容許暴露濃度標準(續)

國家/機構	暴露極限	容許濃度		容許濃度(mg/m ³)	參考文獻
		結晶型游離二氧化矽 型態	粉塵型態		
英國	OEL-Occupational Exposure Limit	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.1	[59]
義大利	TLV-Threshold Limit Value	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.05	[57]
葡萄牙	TLV-Threshold Limit Value	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.05	[57]
瑞典	Yrkeshygieniska Gränsvärden	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.1 0.05	[57]
芬蘭	Occupational Exposure Standard	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.2 0.1	[57]
墨西哥	OEL-Occupational Exposure Limi	石英 方矽石 鱗矽石	可呼吸性	0.1 0.05	[60]

第七節 結晶型游離二氧化矽之分析方法

第一項 分光光度法

參照NIOSH 7601 分析方法，以37mm的聚氯乙炔（PVC）採樣濾紙高溫灰化後，利用磷酸溶解含矽之不純物，如矽酸鹽類（silicate）及非結晶型二氧化矽（amorphous silica）。過濾後以氫氟酸將濾紙上結晶型游離二氧化矽溶解，並加入顯色劑後上機分析。因此法於分析前需利用溶劑將不純物溶解，若溶解不完全，其干擾會影響其精確度及準確度。此分析方法僅能分析出總結晶型二氧化矽含量，無法測量石英、方矽石、鱗矽石之個別濃度^[15]。

第二項 紅外線光譜法

參照NIOSH 7602 分析方法，將吸附有結晶型游離二氧化矽之濾紙樣本高溫灰化，再與溴化鉀粉末壓製成片後以紅外光掃描，測量結晶型游離二氧化矽特性吸收峰的強度，即可得知樣品中結晶型二氧化矽粉塵的濃度。紅外線光譜法（infrared spectroscopy）會因其他矽酸鹽類（silicate），如高嶺土及非結晶型二氧化矽（amorphous silica）而有干擾的繞射峰重疊現象產生。1989 年就有利用傅立葉紅外線光譜儀（fourier transform infrared spectroscopy, FTIR）分析可呼吸性粉塵中的石英含量。由於此法較紅外線光譜法有更多的優點，因此應用較大。本分析方法可分析出結晶型游離二氧化矽之同素異構物（石英、方矽石、鱗矽石）之各別含量^[16]。

但此方法的精確度與準確度相對比 χ 光繞射法差且須使用大量的溶劑將不純物去除，同時溴化鉀粉末的壓製會影響分析結果的準確性。

第三項 χ 光繞射法

參照美國 NIOSH 7500、OSHA ID-142 與日本 JIS A1481 分析方法。美國 NIOSH 7500、OSHA ID-142 的方法將吸附有結晶型游離二氧化矽之濾紙樣本高溫灰化，以異丙醇將未被灰化的結晶型游離二氧化矽粉末製成懸浮液，將此懸浮液滴入裝有銀膜濾紙之過濾裝置上，待銀膜濾紙乾燥後，以 χ 光繞射分析儀 (χ -ray diffraction, XRD) 測量結晶型游離二氧化矽繞射峰的強度，即可測得結晶型游離二氧化矽濃度。日本 JIS A1481 分析方法將採集回來的樣本，放置隔夜秤重後，即可直接上機分析，無須進行灰化或其他的前處理步驟。 χ 光繞射法可分析出結晶型游離二氧化矽之同素異構物 (石英、方矽石、鱗矽石) 之各別濃度。雖然有些共存之矽酸鹽與石英之繞射峰有重疊的現象，利用電腦程式處理可解決定量上之問題^[17, 18]。

表 五、結晶型游離二氧化矽分析方法之比較

	分光光度法	紅外線光譜 法	X光繞射法 (舊)	X光繞射法 (新)
標準分析方法	NIOSH 7601	NIOSH 7602	NIOSH 7500	JISA 1481
濾紙	37mm PVC or MCE membrane	37mm PVC or MCE membrane	37mm PVC membrane	25mm T60A20 menbrane
前處理	繁雜	簡易	繁雜	簡易
所需時間	約兩天	約三小時	約四小時	約一小時
不純物干擾	是，利用溶劑 加以去除，但 部分不純物 不易清除	是，利用溶劑 加以去除，但 部分不純物 不易清除	是，可利用電 腦程式修正	是，可利用電 腦程式修正
精確度	較紅外光譜 法及X繞射法 差	較X繞射法差	最佳	最佳
準確度	較紅外光譜 法及X繞射法 差	較X繞射法差	最佳	最佳
同素異構分析 (石英、方矽 石、鱗矽石)	否	可	可	可
硬體費用	便宜	較昂貴	較昂貴	較昂貴
參考文獻	[15]	[16]	[17]	[18]

第八節 我國對於結晶型游離二氧化矽之研究

由於塵肺症在我國曾經為職業病給付之榜首，又暴露可呼吸性粉塵中的結晶型游離二氧化矽會造成肺部不可逆之病變，即為所謂的矽肺症 (Silicosis)，有鑑於此，我國勞委會勞工安全衛生研究所與各學術單位針對可能暴露結晶型游離二氧化矽的行業進行結晶型游離二氧化矽之暴露調查。

湯氏對於我國工業原料中結晶型游離二氧化矽進行含量調查，發現市售結晶型游離二氧化矽成分含量僅約 2% 左右，並不如成分標示所描述的那麼高，因此在作業環境檢測時不應以商品標示的含量進行作為作業場所評估的標準^[31]。林氏等於 1998 年針對我國 7 家耐火磚業進行暴露調查研究，發現個人暴露結晶型游離二氧化矽於包裝區最高濃度可達 50.98 mg/m³，環境中以混和區暴露結晶型游離二氧化矽 5.84 mg/m³ 為最高^[64]。2004 年陳氏針對我國呷喃造模及水玻璃造模進行勞工個人可呼吸性粉塵及結晶型游離二氧化矽暴露調查評估，結果顯示呷喃造模結晶型游離二氧化矽的暴露濃度依據不同作業型態範圍介於 0.083-0.127 mg/m³，水玻璃造模結晶型游離二氧化矽的暴露濃度態範圍介於 0.307-0.636 mg/m³^[32]。湯氏等 2003 年針對我國垃圾焚化爐維修作業員工暴露結晶型游離二氧化矽進行調查評估，發現焚化爐中，壁灰中結晶型游離二氧化矽的含量依序以乾燥區大於預熱

區大於主燃燒區，此研究再依作業型態的不同進行個人暴露的研究調查，結果顯示，結晶型游離二氧化矽的平均暴露濃度範圍為 0.04-0.344 mg/m³，大部分超過我國粉塵容許濃度標準^[65]。2003 年林氏由勞保局勞工保險給付資料得知某矽砂工廠之員工因塵肺症而死亡，且患者於該工廠工作六年便有塵肺症之症狀，且該工廠之作業現場充滿矽砂，林氏等認為若以原料結晶型游離二氧化矽含量 (95%)推估，作業環境中結晶型游離二氧化矽之現場濃度應為 0.534-8.627 mg/m³，皆超過法規容許濃度標準^[66]。

綜觀以上研究，不同的方法是否能夠真實呈現作業現場勞工實際暴露的濃度，成為一個十分重要的問題，因此本研究希望可以建製與驗證一個最省時、最準確、最環保且成本較低的方法以進行結晶型游離二氧化矽的採樣與分析，以供未來相關產業作業環境改善的參考依據。

第三章 研究材料與方法

第一節 藥品、材料與儀器

藥品

1. 石英(NIST 1878 及 2679，USA； JAWE451，Japan)
2. 方矽石(NIST 1879，USA；JAWE551，Japan)
3. 鱗矽石(JAWE651，Japan)
4. Isopropyl Alcohol (TEDIA，USA)

材料

1. 共栓試管(PYREX，15mm*110mm)
2. 微量吸管(SIBATA,1ml, 2ml, 4ml 10ml)
3. 樣本瓶(40ml)
4. 塑膠瓶(250ml)
5. 定量量筒(SIBATA,100ml)
6. 燒杯(PYREX, 250ml)
7. 滴管(KIMBLE, 5 3/4 inch)
8. (T60A20)聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙(SIBATA，25mm，Japan，Cat.No. 080130-60225)
9. 5mm 過濾器(KONTES，microfiltration assembly，25mm，USA，ULTRA-WARE)

10. 採樣泵(SKC Inc. , AirCheck 52 , USA , Cat.No. 224-52)
11. 濾紙匣座(SKC Inc. , USA , Cat.No. 225-1)
12. 鋁製旋風分離器(SKC Inc. , 25mm , USA , Cat.No. 225-01-01)
13. GS-3 旋風分離器(SKC Inc. , 25mm , USA , Cat.No. 225-103)
14. 濾紙匣(SKC Inc. , 25mm , USA , Cat.No. 225-3-25LF)
15. 緩衝瓶(SKC Inc. , 標準大小 , USA , Cat.No. 225-8531)
16. 開放式採樣器(SIBATA , 25mm , Japan , Cat.No. 080140-076)

儀器

1. 紅外線流量校正器(Gilian Gilibrator II Calibrator , USA , Cat.No. 800266-1)
2. 溫溼度計(TSI Incorporated Model 8360 , USA)
3. 五位數精密電子天平(Electronic Balance AND ER-182A , USA)
4. 馬達幫浦 (AMB Greiffenberger antriebstechnik GmbH ME2c)
5. 超音波振盪器(Ultrasonic Cleaner , Delta DC400H , Taiwan)
6. 冷凝器(Fisons HAAKE EK51-1 , Germany)
7. 超純水機(Millipore Milli-Q Plus , USA)
8. χ 光螢光分析儀 (Shimadzu , χ -ray fluorescence spectroscopy , XRF EDS-720 , Tokyo Japan)
9. χ 光繞射分析儀(Shimadzu , χ -ray diffractometer , XRD-6000 , Tokyo Japan)

第二節 研究對象

全台鋼鐵鑄造業中，依行政院勞工委員會之登記資料選擇鋼鐵鑄造業工廠，由當中選擇鋼鐵鑄造廠依照作業型態之不同進行不同作業型態的現場採樣。鋼鐵鑄造廠中的粉塵危害以製作砂模、脫砂、噴砂及磨毛邊為主，因鑄造廠的空間有限，因此許多的製程的空間多為重複的，並無明顯的區隔，故在採樣點的選取，以採樣當時作業型態為主要的選擇依據。



第三節 實驗方法與步驟

χ 光繞射儀在礦物分析上是最常見也最廣泛使用的方法，此方法主要是將待分析之礦物粉碎後直接將粉末撲滿並壓實於載盤上，利用 χ 光繞射儀對樣本產生的繞射圖譜藉由軟體中的資料庫，加以進行材質判定。一般而言， χ 光繞射儀在定量上的誤差會在 1% 以上，但因此方法為具有：(1)非破壞性、(2)樣本可以重複分析檢測、(3)大量減低有機溶劑使用量等綠色實驗室之特性，故此方法仍為廣泛的被大家接受使用。

χ 光繞射儀，本研究的 χ 光燈管是採用 Cu 靶當作主體發射源，當 χ 光射出後經過光柵使 χ 射線直線通過，打在樣本上可以選用不同大小光柵來控制能量強度與繞射的面積，當樣本物質符合布拉格定理後即產生繞射現象，其繞射光源在經過光柵後進入為了過濾 K_{β} 波而加裝的 NaI 片的石墨單光器，其功能為在低角度時有放大強度功能，最後再進入到偵測器中，並連結到電腦中數據比對分析處理。 χ 光繞射儀需搭配冷卻系統，降低發生光源產生大量熱能而造成的角度偏移與誤差，其適用溫度範圍需在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ^[67]。

1938 年，Hanawalt 等人依據各種化合物或元素的結晶粉末因為晶體結構及元素組成的差異，而具有獨特的 χ 光繞射光譜 (diffraction spectrum) 的特性，提出利用 χ 光粉末繞射圖譜進行結晶物質的鑑定。

起初，此種鑑定技術的資料庫使用哈那瓦資料庫 (Hanawalt File)，後來歐美等先進國家之相關機構共同合作成立了粉末繞射標準聯合委員會 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)，進行各種已知物質之粉末繞射資料的收集，包括：(1)最強三繞射峰之晶面距 d 、(2)以最強繞射峰之強度為 100，各 d 值所對應繞射峰之相對強度值、(3)資料來源與測試條件的描述、(4)物質晶體結構資料、(5)晶體光學資料、(6)化學分析、處理與來源等資料、(7)學名與化學式、(8)可靠度、(9)實驗所得之各 d 值、相對強度及對應的米勒指標、(10)檔案編號等，以建立完整的粉末繞射資料庫 (Powder Diffraction File, PDF)，目前此資料庫已收集天然礦物、人工化合物、元素與合金等約 20 萬筆的繞射資料^[68]。

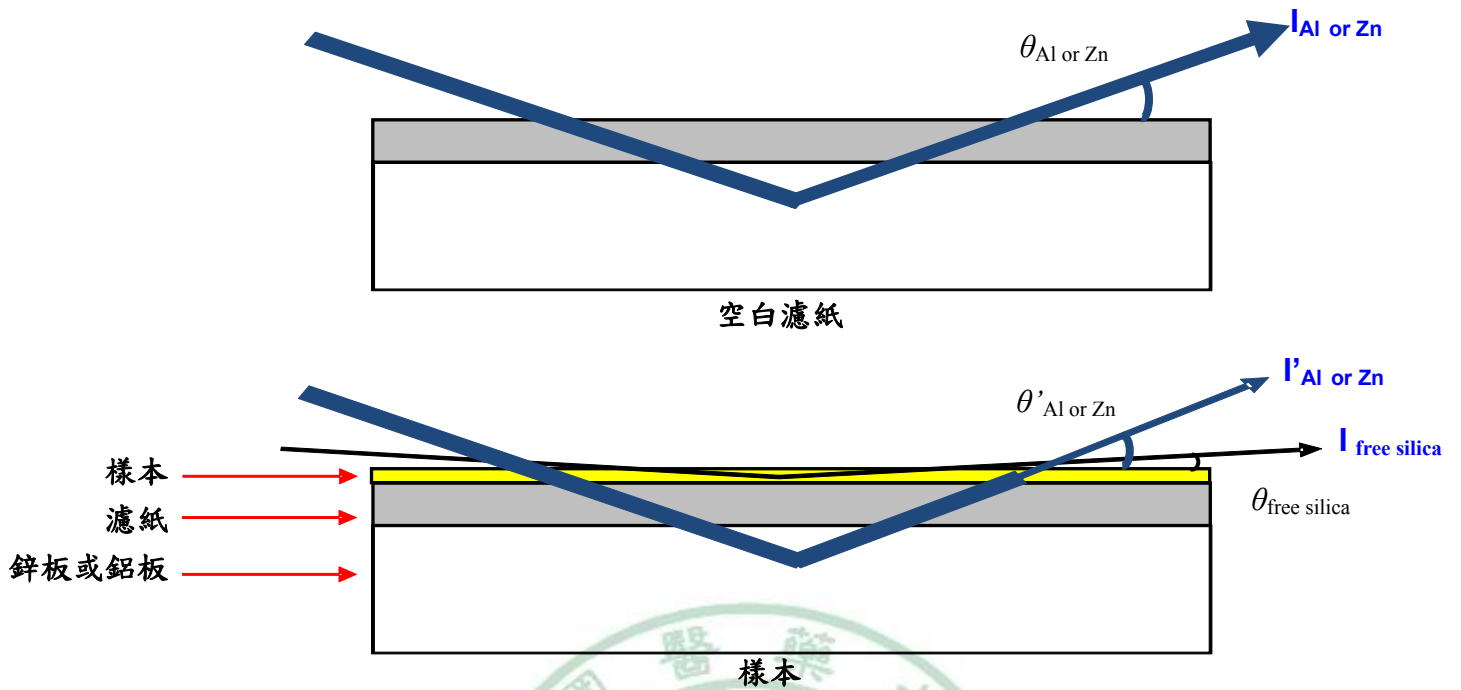
本研究參考日本 JIS A1481 的 χ 光繞射儀分析方法與基底標準吸收校正法進行樣本分析，並針對分析與樣本採集之待釐清問題，進行進一步測試與確認。

第一項 基底標準吸收校正法之分析載盤選擇

參考日本 JIS A1481 方法後，得知結晶型游離二氧化矽在低濃度的狀況下需使用基底標準吸收校正法進行輔正檢量線於低濃度時的非線性狀況。其中基底標準吸收校正法是探討採樣後樣本濃度對強度的影響，把採樣前後基底標準物質以不同回折強度變化差異做一個補正比較，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、方矽石與鱗矽石，如圖九所示。因日本建議方法可用分析載盤鋅 (Zn)板或鋁 (Al)板，但因本研究需以一致的基底進行樣本的校正，故本項研究以相同空白濾紙，各別以分析載盤鋅板與鋁板進行測定，之後將空白濾紙帶到作業環境現場進行空氣粉塵樣本採集，回到實驗室後再各別以分析載盤鋅板與鋁板進行分析，並將結果帶入軟體中進行分析計算，而得到補正係數 (K_f)，進而探討何種分析載盤對於結晶型游離二氧化矽具有較穩定的分析結果。





圖九、基底標準吸收校正

*補正係數公式如下：

$$K_f = \frac{-R_0 \ln(\Delta R_1)}{1 - (\Delta R_1) R_0}$$

* $\theta_{Al \text{ or } Zn}$ = 鋁板或鋅板折射角

$\theta_{free \text{ silica}}$ = 結晶型游離二氧化矽折射角

K_f = 補正係數

R_0 = 結晶型游離二氧化矽在鋅板或鋁板的回折強度正弦比：

$$\sin \theta_{Al \text{ or } Zn} / \sin \theta_{free \text{ silica}}$$

$$\Delta R_1 = \text{減少率} = (I_{Al \text{ or } Zn} / I'_{Al \text{ or } Zn})$$

表六、結晶型游離二氧化矽與鋅板、鋁板之波峰角度

	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
鋅	43.00		
鋁	37.90		

第二項 檢量線的建立

將空白 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙 (T60A20) 秤重並記錄當時重量，取出石英、方矽石、鱗矽石三種標準品各數 mg，分別建製檢量線：

1. 過濾法：取適量的標準品與異丙醇配製出 1% 均勻的異丙醇懸浮溶液，並取不同體積的懸浮溶液經由 25mm 過濾器過濾在空白的 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙 (T60A20)，自然乾燥後再次秤重並以 χ 光繞射儀進行石英、方矽石、鱗矽石繞射角度分析。
2. 再發法：使用目前既有的資源建製一套再發法的檢量線製作系統，以建製檢量線，檢量線建製前為搭配 SKC 之鋁製旋風分離器以 2.5 L/min 之流速需進行採樣泵的流速校正，而後使用此系統的再發裝置產生粉塵予以捕集，並捕集到所需之粉塵後秤重，而建製不同濃度的標準樣本，再以 χ 光繞射儀進行石英、方矽石、鱗矽石繞射角度分析，以完成檢量線的建立。

兩種方法建製的檢量線完成後，並加以比較以評估何種方式對於結晶型游離二氧化矽的定量更加準確。

第三項 方法偵測極限確認

因每台分析儀器靈敏度的不同，對於分析物質有一定之偵測極限，低於該濃度時則無法測定出物質含量。本研究採用美國材料測試學會（American Society of Testing Materials, ASTM）之定義，以檢量線之最低點濃度進行 7 次重覆測定，所求得之波峰面積，計算其平均值及標準差，以 1 倍標準偏差除以平均值乘上檢量線最低點濃度為偵測極限；3 倍標準偏差除以平均值乘上檢量線最低點濃度為方法偵測極限。公式如下所示：

$$LLD = \left[\frac{SD}{\text{mean}(\text{peak area})} \times \text{concentration} \right]$$

$$LOD = \left[3 \times \frac{SD}{\text{mean}(\text{peak area})} \times \text{concentration} \right]$$

本研究的分析方法偵測極限使用石英、方矽石及鱗矽石的檢量線最低點重複分析七次來求得各分析物的方法偵測極限。

第四節 空氣樣本採樣

本研究使用 SKC 25mm 鋁製旋風分離器(2.5L/min) 搭配 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙與 SKC 25mm GS-3 旋風分離器 (2.75L/min) 搭配 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙進行作業環境空氣中粉塵樣本的採集，同時亦使用 SIBATA 總粉塵採樣器搭配 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙進行環境中總粉塵的採樣。在正式作業現場採樣前，根據文獻的探討，發現國內普遍認為旋風分離器之樣本均勻度均不佳，因此本研究先做一個採樣器的確認

第一項 採樣器之均勻度測試

因濾紙均勻度會影響 XRD 對於結晶型游離二氧化矽定量的準確度，因此本研究使用 SKC 25mm 鋁製旋風分離器與 SKC 25mm GS-3 旋風分離器搭配 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙進行濾紙均勻度的測試。本研究分別搭配開匣與閉匣式的濾紙匣再搭配 1 至 3 階的中環，分別以流速 2.5 L/min 與 2.75 L/min 進行樣本採樣，採集回來的樣本再以 γ 光螢光分析儀(XRF)以濾紙中心為原點，以每 1mm 之距離進行樣本的成分分析，以探討樣本在濾紙上的均勻度，如圖十、表七所示。

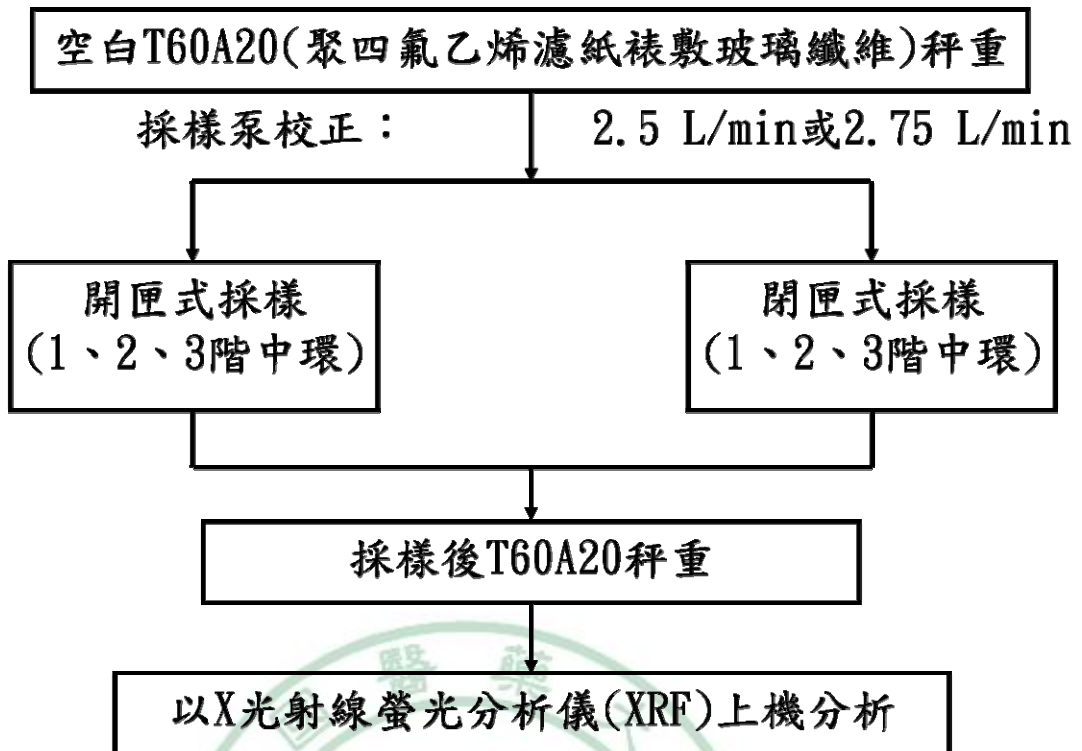


圖 十、濾紙均勻度之測試流程

表 七、XRF 樣本分析條件

	條件
儀器	XRF(Shimadzu EDX-720)
發射光源	銦， χ -ray Rh 50kv
樣本分析距離	1 mm
樣本分析環境	一般大氣
溫度	10-30°C
濕度	40-70%

第二項 可呼吸性粉塵的採樣

將 25mm 的聚四氟乙烯裱數玻璃纖維濾紙裝入開口式採樣匣中，以採樣匣封膜將採樣濾紙匣封住，並裝置在旋風分離器上，並使用濾紙匣座將濾紙匣與旋風分離器固定，其兩端分別以太空管連接可呼吸性採樣器與高流量個人採樣泵。

採樣前須將 25mm 聚四氟乙烯裱數玻璃纖維濾紙置於恆濕恆溫箱過夜，之後取出濾紙，以五位數電子天平秤重並記錄，隨後並置入採樣濾紙匣中並將濾紙匣封存好，避免汙染。於抵達作業現場時，將採樣器材裝置完成與進行採樣泵的現場校正與紀錄，並將採樣器布置於作業現場中，進行至少 6 小時的現場採樣，同時測量與記錄作業現場的溫、濕度等相關資訊。採樣結束後再次做採樣泵的流速確認，而後將濾紙匣取下，將濾紙匣開口封住，帶回實驗室後置恆濕恆溫箱中過夜，即可秤重與進行分析。

第三項 總粉塵的採樣

將 25mm 的聚四氟乙烯裱數玻璃纖維濾紙裝入開口式採樣匣中，其兩端分別以太空管連接總粉塵採樣器與高流量個人採樣泵。

採樣前須將 25mm 聚四氟乙烯裱數玻璃纖維濾紙置於恆濕恆溫箱過夜，之後取出濾紙，以五位數電子天平秤重並記錄，隨後並置入

採樣濾紙匣中並將濾紙匣封存好，避免汙染。於抵達作業現場時，將採樣器材裝置完成與進行採樣泵的現場校正與紀錄，並將採樣器布置於作業現場中，進行至少 6 小時的現場採樣，同時測量與記錄作業現場的溫、濕度等相關資訊。採樣結束後再次做採樣泵的流速確認，而後將濾紙匣取下，將濾紙匣開口封住，帶回實驗室後置恆濕恆溫箱中過夜，即可秤重與進行分析，如圖十一所示。



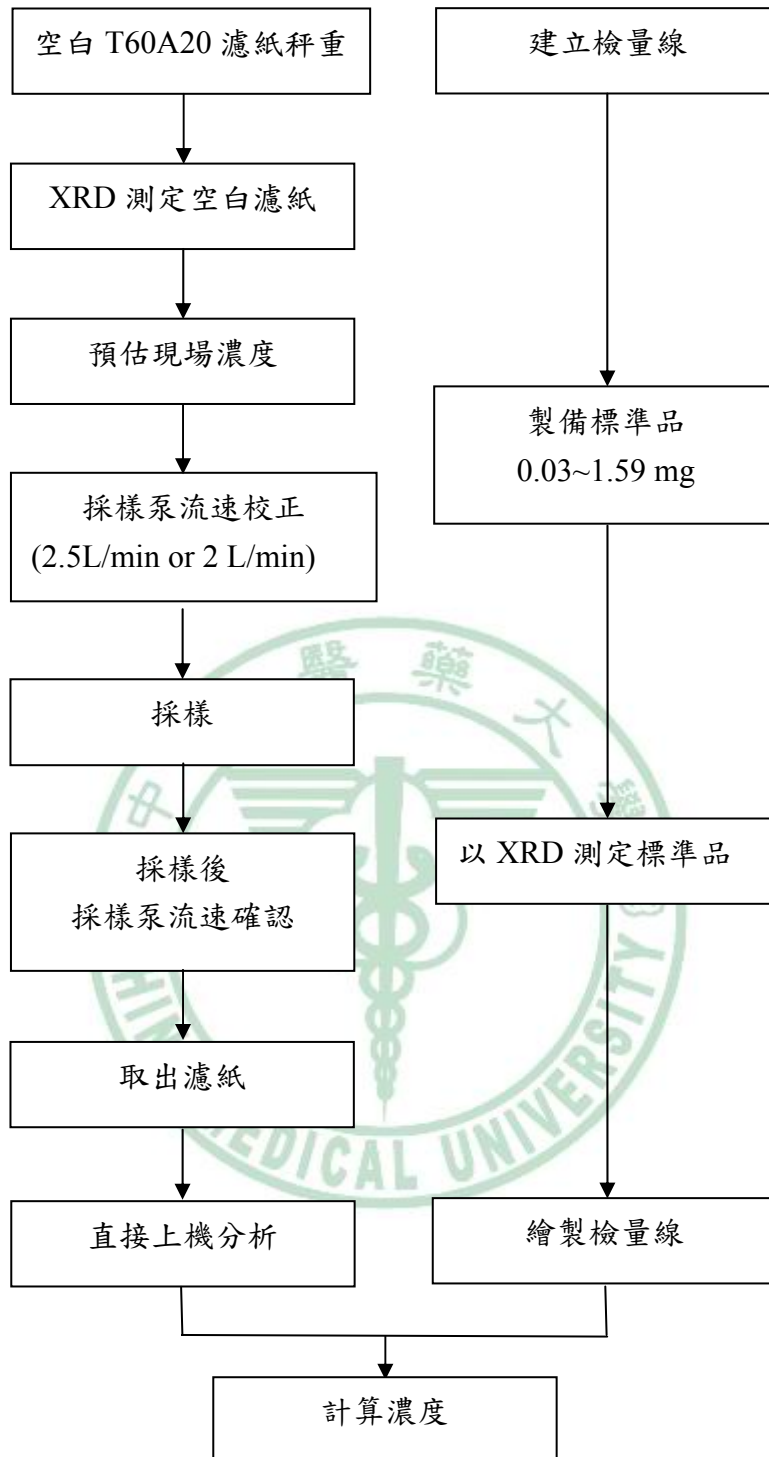


圖 十一、作業環境現場採樣流程圖

第五節 應用軟體進行作業環境實際樣本粒徑大小評估分析

由繞射圖譜中繞射峰的位置與峰形半高寬(FWHM)，可以探討系統中結晶材料原子排列的有序度，藉由計算有序度與半高寬間的關係，便可由 χ 光繞射圖譜推算出粒徑大小^[69]。

第一項 布拉格繞射定律 (Bragg's Law)

1912 年勞厄首先於德國提出 χ 光進入晶體後會因干涉而產生繞射現象，並於同年，布拉格以簡潔的數學式導出 χ 光的繞射條件。布拉格公式為： $2 d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda$ ，其中 n 為整數，假設晶面距離 $d_{(hkl)}$ ，入射光與晶面的夾角即稱為布拉格角，此角度為 θ 。兩相鄰面反射光束間會有一光程差 $2d \sin\theta$ ，若光程差等於入射光波長的整數倍時，會產生干涉，如圖十二所示。

第二項 半高寬 (Full Width at Half Maximum, FWHM)

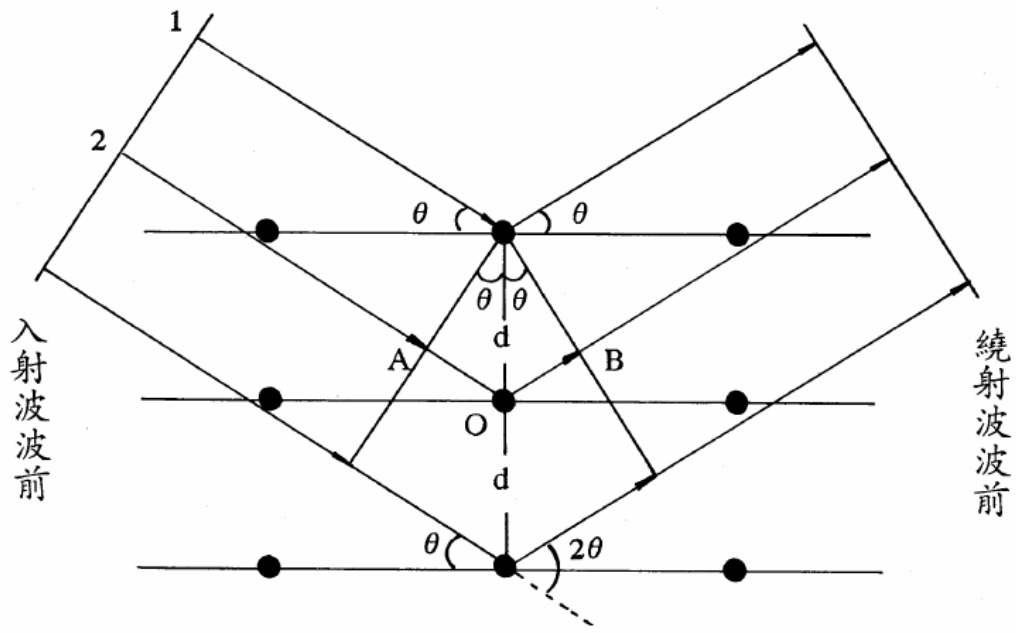
目前常用來進行 χ 光繞射峰之峰寬的表示法為半高寬 (Full Width at Half Maximum, FWHM)，亦即在一半的尖峰高度之峰寬，此尖峰高是指在扣除背景強度後之峰高，如圖十三所示。一般而言，當一個峰的半高寬越小就代表結晶性越好；若半高寬越寬，則可能裡面隱含的結晶面越多。

第三項 施瑞爾關係式 (Scherrer Equation)

根據布拉格繞射定律，當 χ 光在連續兩晶面反射後所造成之行程差為： $\Delta l = 2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda$ 。若晶面傾斜一小角度 ε ，因繞射僅僅只會發生在 ε 很小的時候，故公式會變為： $\Delta l = n\lambda + 2\varepsilon d_{(hkl)} \cos\theta$ ，所造成晶格的總相差為 $\Phi = \frac{4\pi\varepsilon \cos\theta d_{hkl}}{\lambda}$ ，最後帶入半高寬的參數後，而得到最終的公式： $\beta_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\cos\theta L_{hkl}}$ ，其中 L_{hkl} 為小晶片沿 $[hkl]$ 方向之厚度。

故本研究使用之軟體為應用綜合此三個原理與理論之研發出之套裝軟體，進行實際樣本粒徑大小之分析^[68]。





d : 反射原子面(hkl)之間距
 n : 繞射階次

θ : 入(反)射光與原子面之夾角
 λ : X光波長

圖 十二、晶格繞射與布拉格方程式示意圖

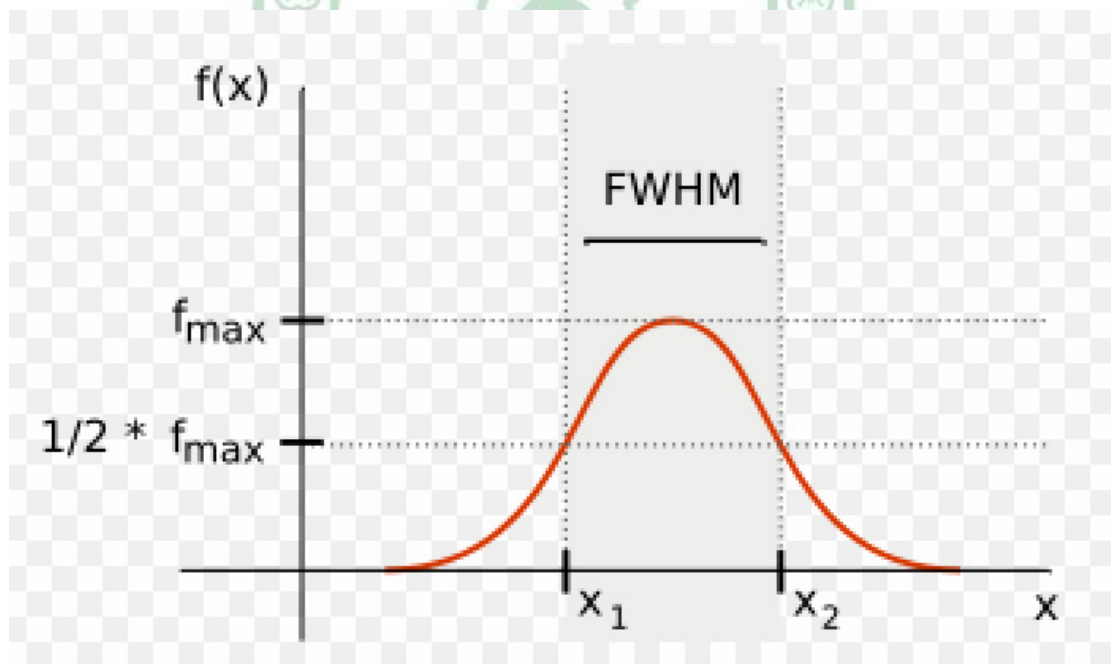


圖 十三、繞射峰與半高寬之示意圖^[70]

第六節 樣本分析之品質控制

為確保實驗室的分析數據品質，訂定嚴格而合宜的規範，確實執行，並隨著新的分析技術不斷更新品管品保規範，以確保分析數據之正確性及公信力，本研究依照環保署的品保目標規定，訂定包括精密度、準確度、完整性、代表性、比較性、方法偵測極限等數據品質管制表，本研究訂定之品保品管工作如：

- (1) 檢量線 (calibratin curve)：建製檢量線：建製至少 5 點不同重量以上之結晶型游離二氧化矽標準品以進行檢量線之建立，並且檢量線之相關係數 (R^2) 需 ≥ 0.995 。
- (2) 試劑空白 (reagent blank)：每批次或每 10 個樣品將執行一個試劑空白分析，以檢查分析系統是否受污染或干擾。若空白分析值超過方法偵測極限值的二倍，則伴隨此空白分析同時檢驗分析的樣品，均需在找出污染源或干擾後，重新分析。
- (3) 個人採樣泵穩定度 (personal pump stability)：以採樣前後採樣泵流速變化值可超過 5%，以瞭解個人採樣泵之穩定度，若個人採樣泵流速超過 5%此樣本則視為無效樣本。
- (4) 準確度 (Accuracy)：測值(C_i)或測值平均值(\bar{C}_i)與真值(C_o)接近的程度。擬以 PAEs 標準參考品(standard reference material, SRM)添加至適當基質中進行準確度之評估，其相對

誤差百分比亦需落在 $\pm 15\%$ 之內。

$$\text{準確度 (\%)} = \frac{\overline{C}_i}{C_0} \times 100\%$$

*註： \overline{C}_i ：測值濃度， C_0 ：真值濃度

- (5) 精密度 (precision)：一組重覆分析測值間相符的程度，擬建製檢量線中間重量標準品進行三次重覆分析，以測值之相對標準偏差表示之，CV 值需小於 15%。

$$\text{精密度 (\%)} = \frac{SD}{\overline{C}_i} \times 100\% \quad SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n C_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2}{n} \right]}$$

- (6) 查核樣品 (quality check sample)：每批次或每 10 個樣品將執行一個查核樣品，擬以檢量線中間重量之標準品 (不同於建製檢量線之標準品) 或原廠標準矽粉進行查核，藉此可確認分析結果之準確度。

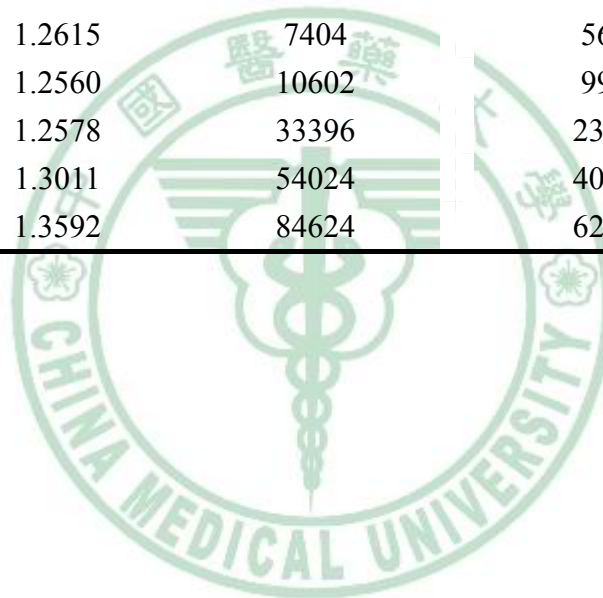
第四章 結果

第一節 基底標準吸收校正基質選用

因欲測物質在低濃度下，樣本的厚度會對物質的結晶繞射強度造成影響，而基底標準吸收校正法就是為了解決此問題而形成的一種校正補正法。本研究以相同空白濾紙，各別以分析載盤鋅 (Zn)板與鋁 (Al)板進行測定，之後將空白濾紙帶到作業環境現場進行空氣粉塵樣本採集，回到實驗室後再各別以分析載盤鋅板與鋁板進行結晶行游離二氧化矽的分析，並將結果帶入軟體中進行分析計算，而得到補正係數 (K_f)。結果顯示，此部分共有六個樣本進行測試，鋁板的補正係數範圍介於 1.0881~1.3592 中間，鋅板的補正係數介於 0.8390~0.93335 中間，如表八所示。因基底標準吸收校正法主要目的是將低濃度樣本受繞射干擾而減低的強度補正回來，因此本研究針對結晶型游離二氧化矽的分析載盤皆使用鋁板作為基底標準吸收校正的校正元素。

表 八、鋁板、鋅板補正係數比較表

樣本	鋁板			鋅板		
	原始強度	補正係數 (K_f)	校正後強度	原始強度	補正係數 (K_f)	校正後強度
A	3987	1.0881	4338	2272	0.8390	1906
B	5869	1.2615	7404	5662	0.8408	4760
C	8441	1.2560	10602	9969	0.8435	8409
D	26550	1.2578	33396	23201	0.8391	19467
E	41522	1.3011	54024	40677	0.8879	36117
F	62260	1.3592	84624	62360	0.9333	58198



第二節 儀器分析系統穩定性測試

本研究未確定儀器分析系統穩定度，於是將結晶型游離二氧化矽標準品以 γ 光繞射儀重複分析 7 次後計算其再現性，結果顯示，可以達到良好的 CV 值， $CV\%=2.84\%$ ，如表九、圖十四所示。顯示分析儀器基本系統的穩定性良好。



表 九、結晶型游離二氧化矽標準品重複分析七次的一致性

integrate intensity (counts)	
1	57698
2	59212
3	58463
次數	4
	5
	6
	7
平均值(counts)	57420.29
標準差(counts)	1632
變異係數(%)	2.84
σ	2168
3σ	6504
slope;c	

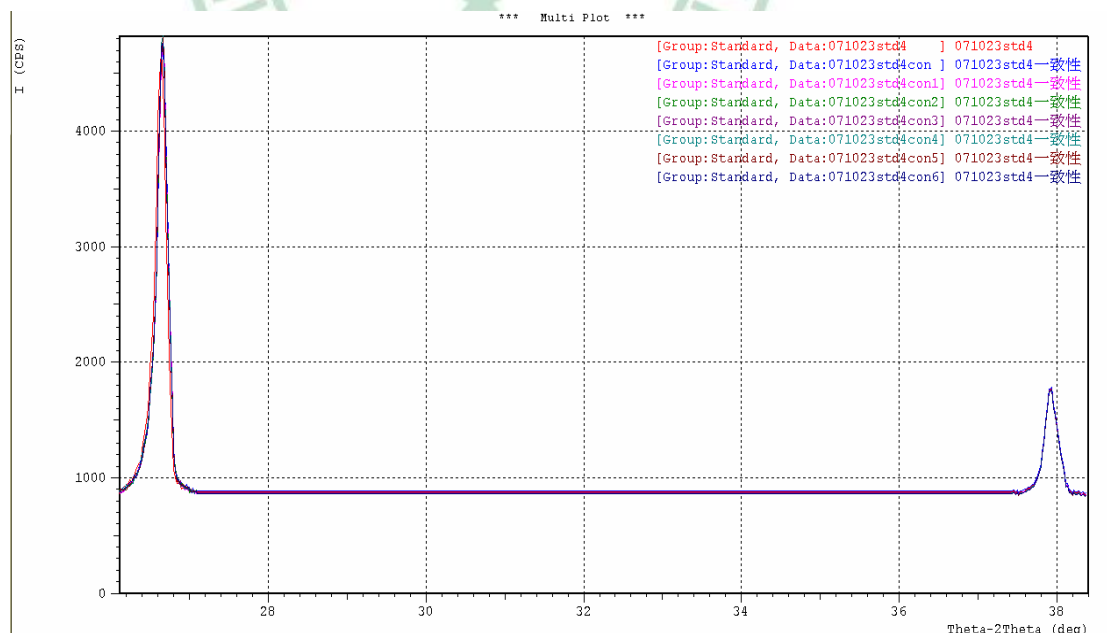


圖 十四、結晶型游離二氧化矽標準品重複分析一致性之示意圖

第三節 檢量線

本研究先將空白 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙 (T60A20) 秤重並記錄當時重量，取出石英、方矽石、鱗矽石三種標準品各數 mg，分別以過濾法與再發法建製檢量線，之後再以 XRD 分別分析石英、方矽石、鱗矽石之繞射角度，如圖十五所示，並同時分析得到石英、方矽石、鱗矽石每種 5 點以上之檢量線。本研究再發法檢量線範圍分別為：石英，0.03~2.47mg，如圖十六所示；方矽石，0.03~2.53mg，如圖十七所示；鱗矽石，0.04~2.49mg，如圖十八所示；過濾法檢量線範圍分別為：石英，0.02~1.56mg，如圖十九所示；方矽石，0.11~2.14mg，如圖二十所示；鱗矽石，0.04~1.24mg，如圖二十一所示， r 值皆大於 0.995。

相同物質的檢量線以相同強度進行比較時時，發現石英的再發法與過濾法檢量線會有 4.8~12.0% 不等的差異；方矽石的再發法與過濾法檢量線會有高達 45~59.4% 不等的差異；鱗矽石的再發法與過濾法差異更是高達 46~85%，因過濾法會將標準品的基質溶解，且再發法與作業現場實際狀況相同，因此本研究檢量線之建製方法為再發法。

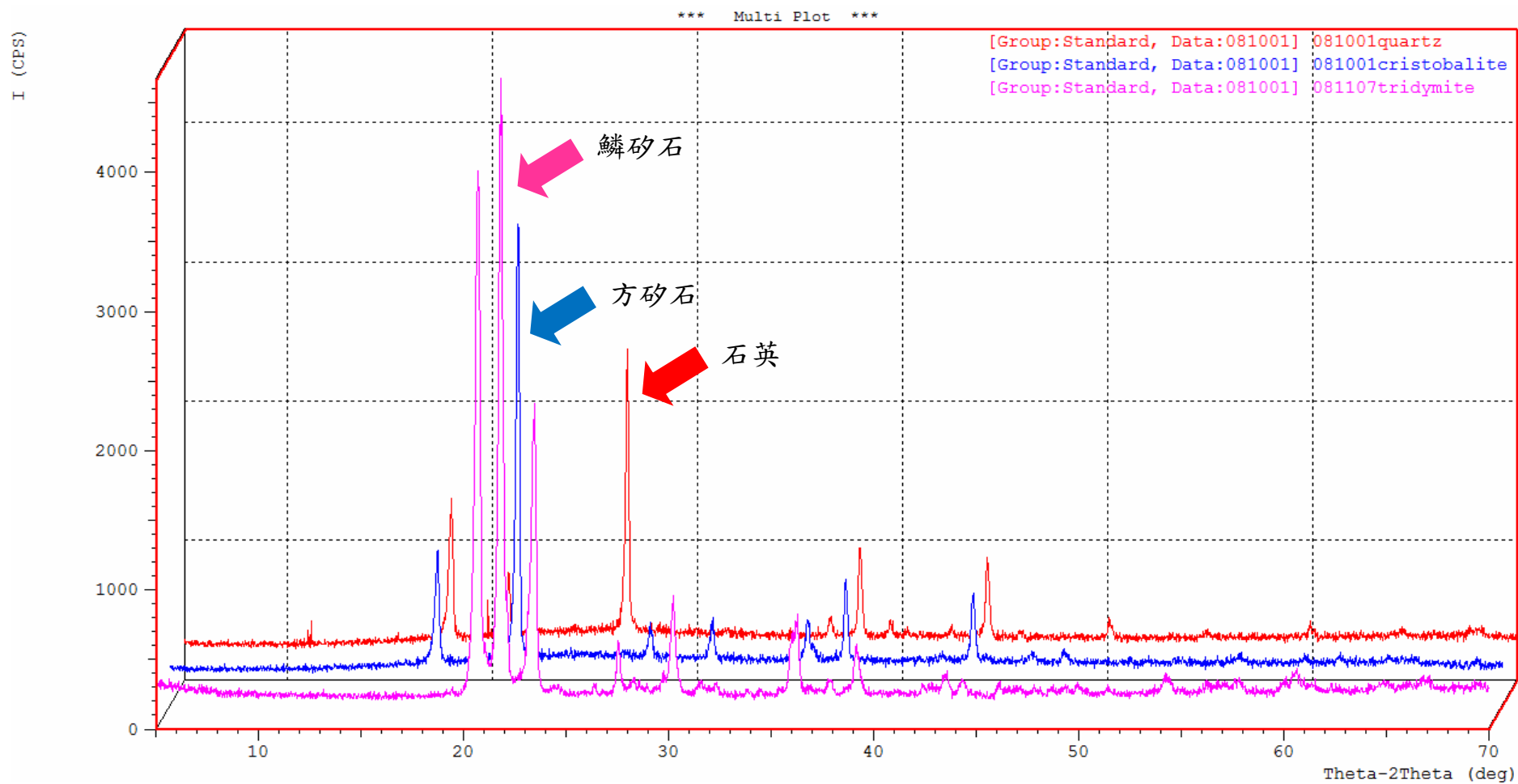


圖 十五、結晶型游離二氧化矽 XRD 標準圖譜

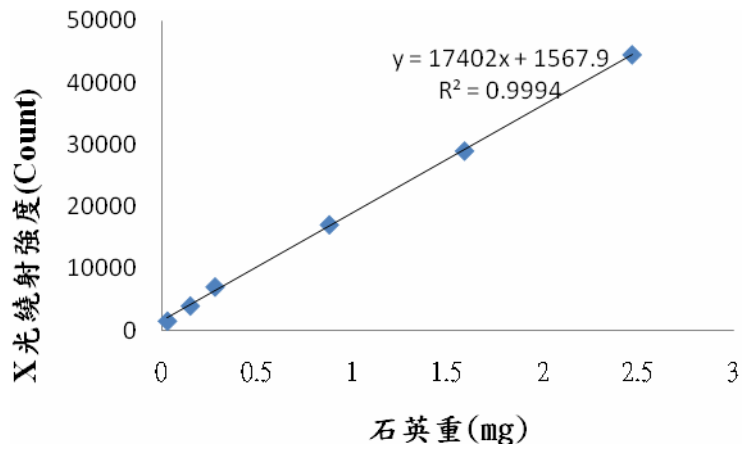


圖 十六、再發法石英檢量線

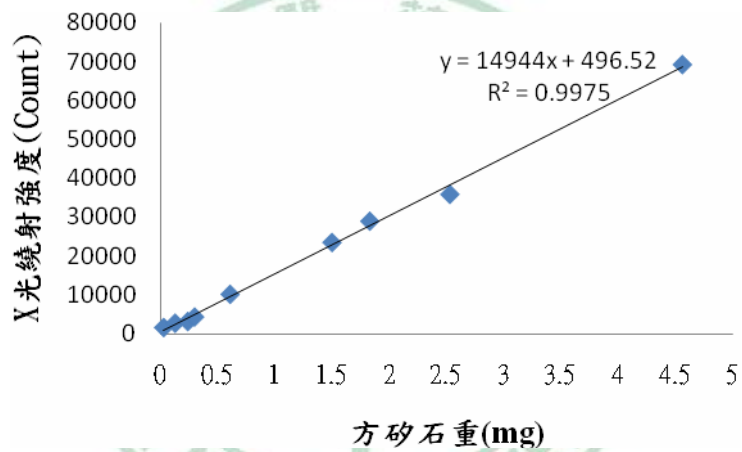


圖 十七、再發法方矽石檢量線

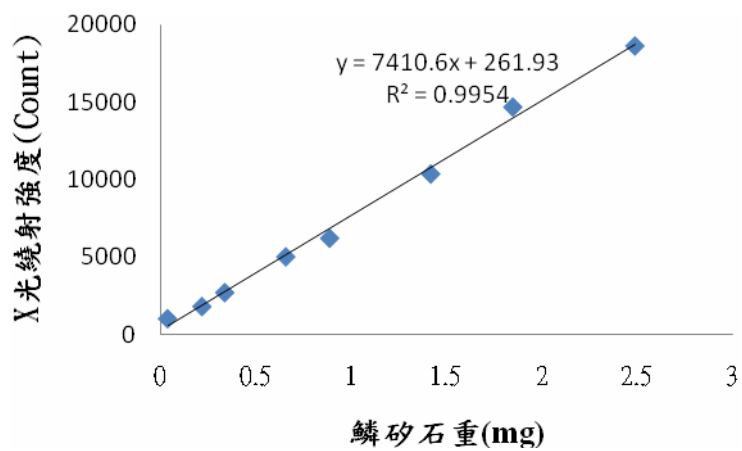


圖 十八、再發法磷矽石檢量線

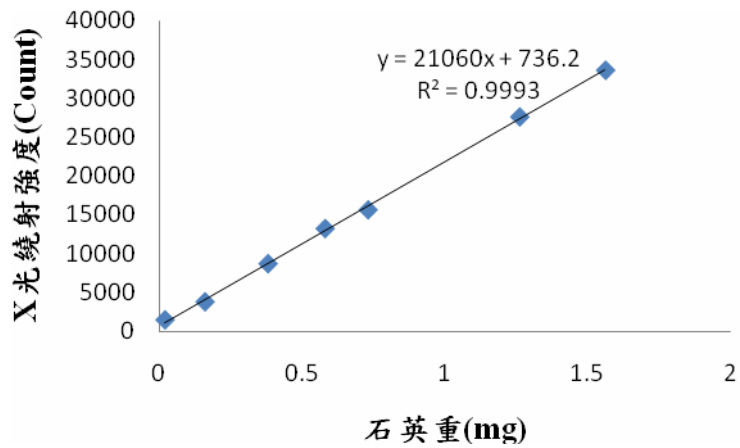


圖 十九、過濾法石英檢量線

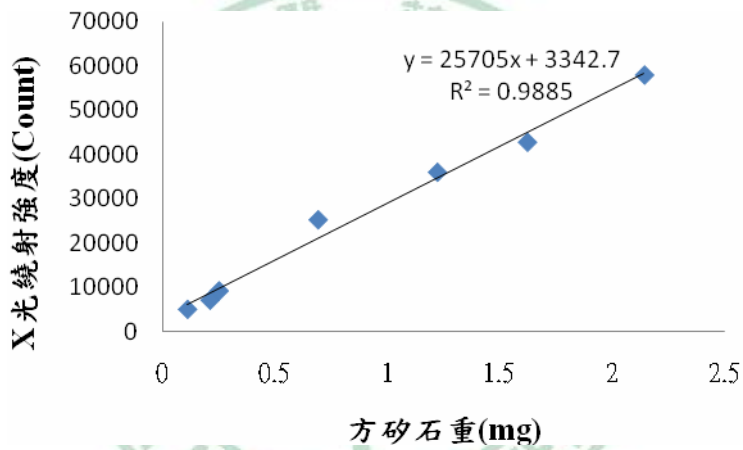


圖 二十、過濾法方砂石檢量線

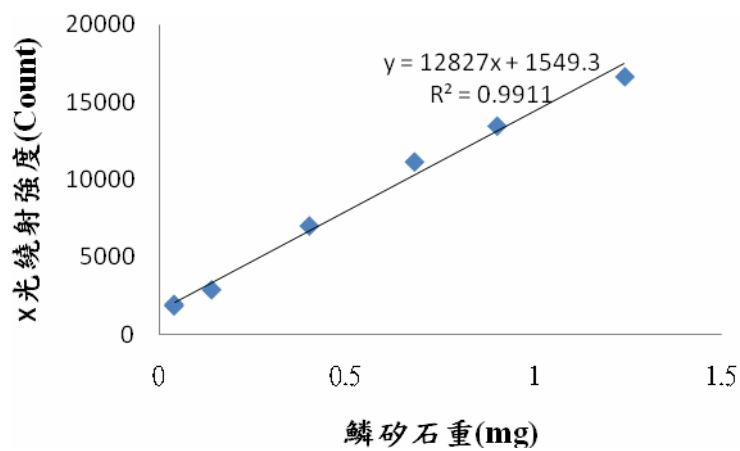


圖 二十一、過濾法磷砂石檢量線

第四節 方法偵測極限確認

以石英、方矽石及鱗矽石之再發法檢量線最低點濃度進行 7 次重複測定，所求得之波峰面積，計算其平均值及標準差，以 1 倍標準偏差除以平均值乘上檢量線最低點濃度為偵測極限，3 倍標準偏差除以平均值乘上檢量線最低點濃度為方法偵測極限。本研究以再發法個檢量線最低點重複分析 7 次的結果石英的偵測極限為 0.0017mg，方法偵測極限為 0.0052mg；方矽石的偵測極限為 0.0308mg，方法偵測極限 0.0924mg；鱗矽石的偵測極限為 0.0336mg，方法偵測極限為 0.1009mg，如表十所示。



表 十、結晶型游離二氧化矽檢量線最低點之偵測極限比較

	石英(count)	mg	方矽石(count)	mg	鱗矽石(count)	mg	
1	2268	0.04	1350	0.06	2309	0.28	
2	2368	0.05	2301	0.12	2052	0.24	
3	2285	0.04	1951	0.10	1901	0.22	
次數	4	2124	0.03	2518	0.14	1620	0.18
	5	2364	0.05	2236	0.12	1568	0.18
	6	2258	0.04	1403	0.06	2222	0.26
	7	2131	0.03	3031	0.17	2119	0.25
平均值	2256.857143	0.0396	2112.857143	0.1082	1970.142857	0.2305	
標準差	98.52314207	0.0057	601.3505435	0.0402	287.5803821	0.0388	
變異係數(%)	4.37	14.30	28.46	37.20	14.60	16.84	
LLD(mg)	0.0017		0.0308		0.0336		
LOD (3LLD)(mg)	0.0052		0.0924		0.1009		

第五節 採樣器均勻度測試

先以 1% 均勻的異丙醇懸浮溶液，以相同含量不同均勻度滴定於濾紙上，進行濾紙均勻度對 XRD 定量的影響，結果顯示，樣本略為集中會比樣本均勻分布強度高約 1.5 倍，樣本集中於濾紙中央會比樣本均勻分布強度高約 2 倍，如圖二十二、表十一所示。再以 SKC 25mm 鋁製旋風分離器與 SKC 25mm GS-3 旋風分離器搭配 25mm 聚四氟乙烯裱敷玻璃纖維濾紙以開匣式與閉匣式採樣進搭配不同中環數進行濾紙均勻度的測試，本研究之開匣式與閉匣式之差異以是否裝設濾紙匣進氣口(cassette inlet)做為區分，如圖二十三所示。結果顯示取相同的懸浮溶液滴定於濾紙上，集中滴定會比均勻分布於濾紙上強度約為兩倍，顯示樣本在濾紙上均勻度對於 XRD 定量十分重要，如表十一所示。採樣器對於濾紙均勻度測試，因鑄造廠中樣本中硫(S)與鐵(Fe)含量也十分高，所以本研究此部分以 XRF 進行成分之半定量分析，結果顯示三階 GS-3 旋風分離器對於濾紙均勻度較鋁製旋風分離器差，如圖二十四所示。故本研究以鋁製旋風分離器搭配不同之採樣濾紙匣為主，結果顯示一階中環搭配閉匣式採樣粉塵會集中於濾紙中央，二階中環搭配閉匣式採樣其粉塵亦會集中於濾紙中央，三階中環搭配閉匣式採樣其粉塵均勻分布於濾紙上；開匣式採樣搭配一階中環、二階中環、三階中環均有良好之均勻度，如圖二十五至圖三十所

示。



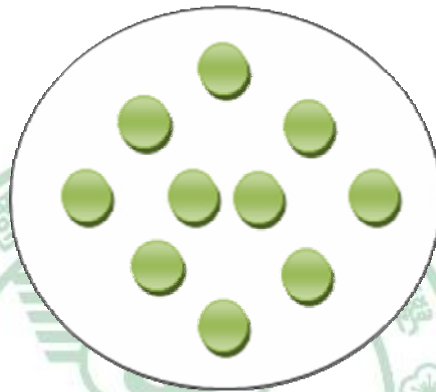
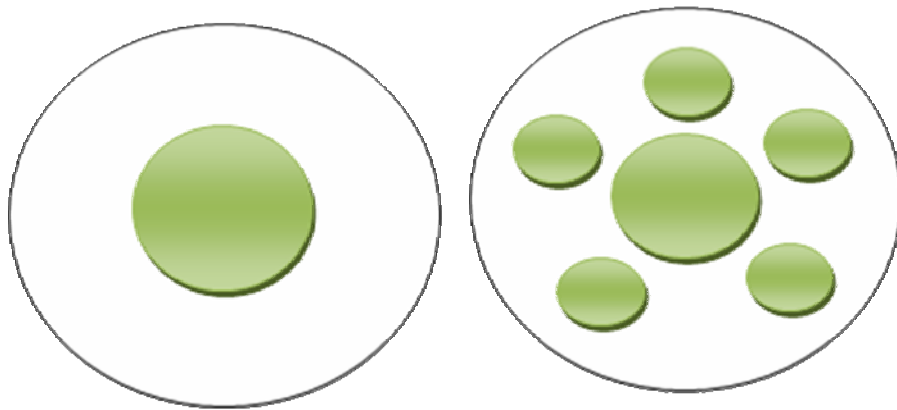


圖 二十二、濾紙均勻度測試示意圖

表 十一、濾紙均勻度對於 XRD 強度影響

樣本特性描述	XRD 強度(Count)
1 滴 50 μ L 1% 均勻的異丙醇懸浮溶液集中於濾紙中央	31951
1 滴 25 μ L 1% 均勻的異丙醇懸浮溶液集中於濾紙中央，5 滴 5 μ L 懸浮溶液平均分布於濾紙四周	24287
10 滴 5 μ L 1% 均勻的異丙醇懸浮溶液平均分布於濾紙四周	15734

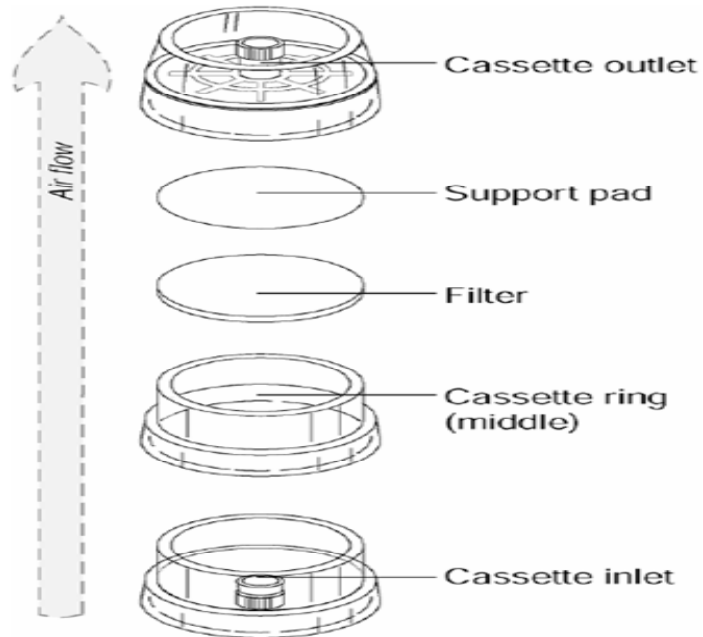


圖 二十三、SKC 濾紙匣之結構圖

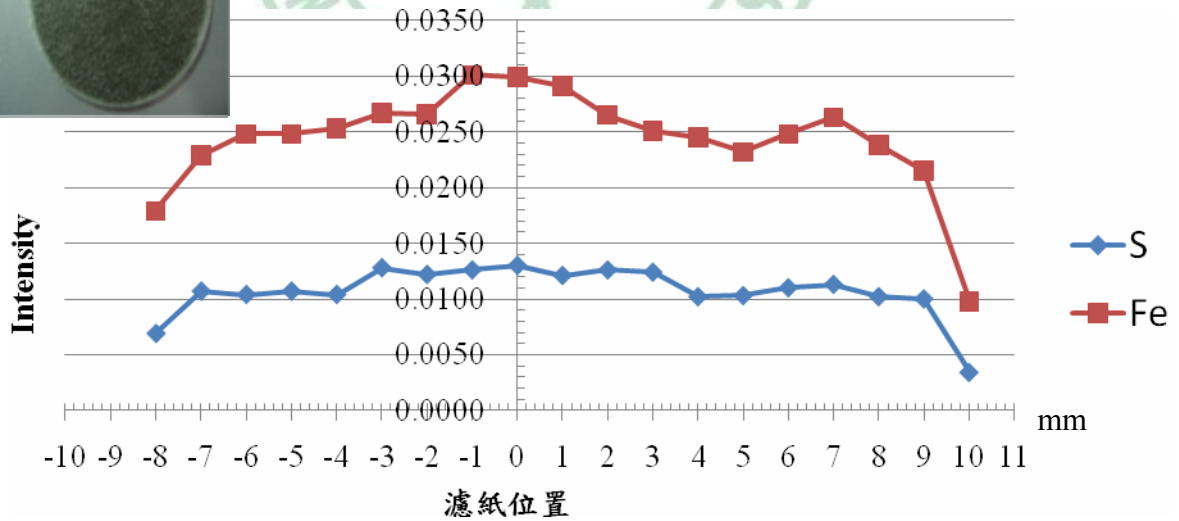
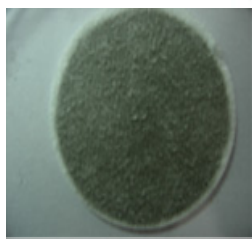


圖 二十四、三階 GS-3 旋風分離器之濾紙均勻度分布圖

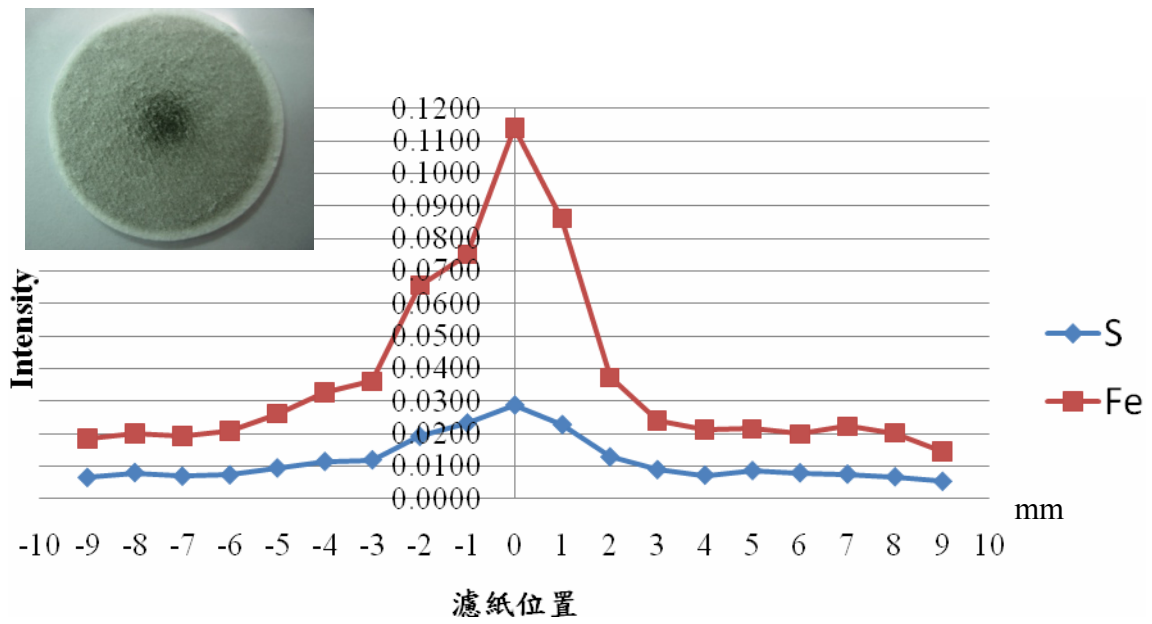


圖 二十五、一階閉匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布

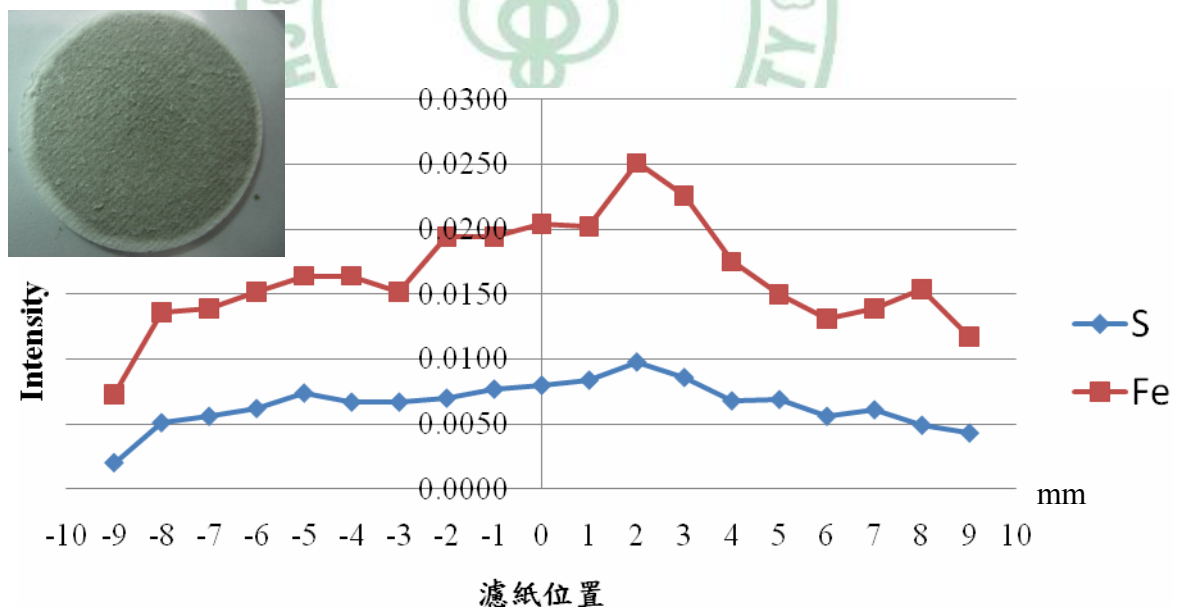


圖 二十六、二階閉匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布

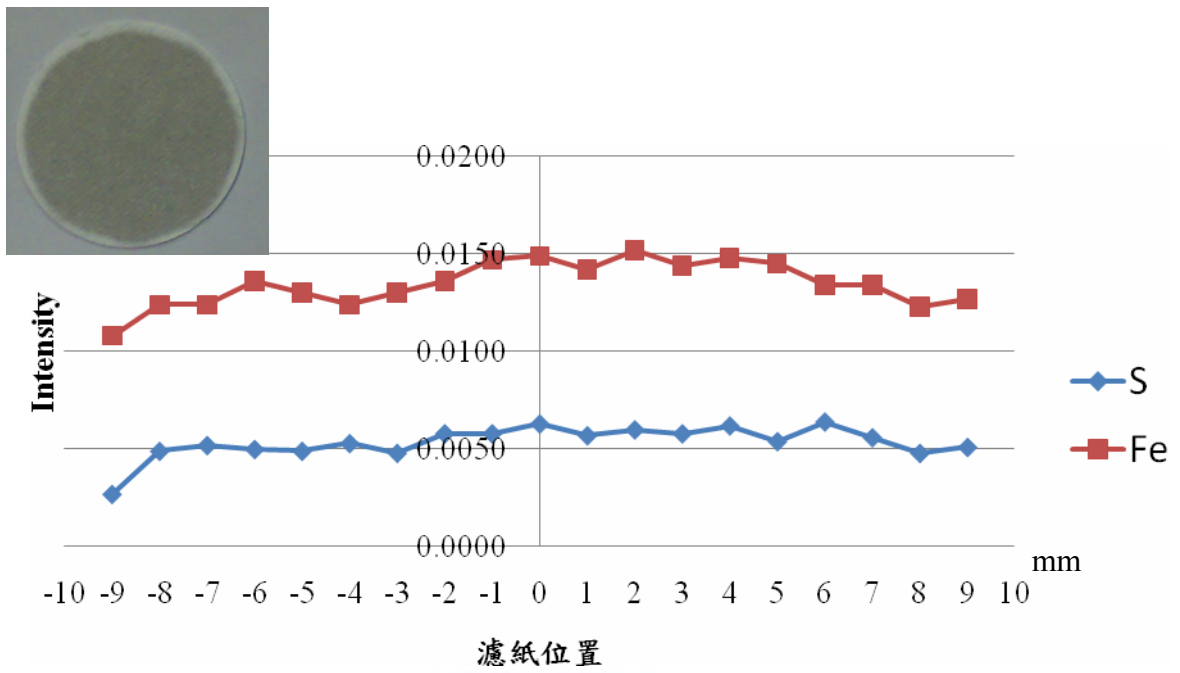


圖 二十七、三階閉匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布

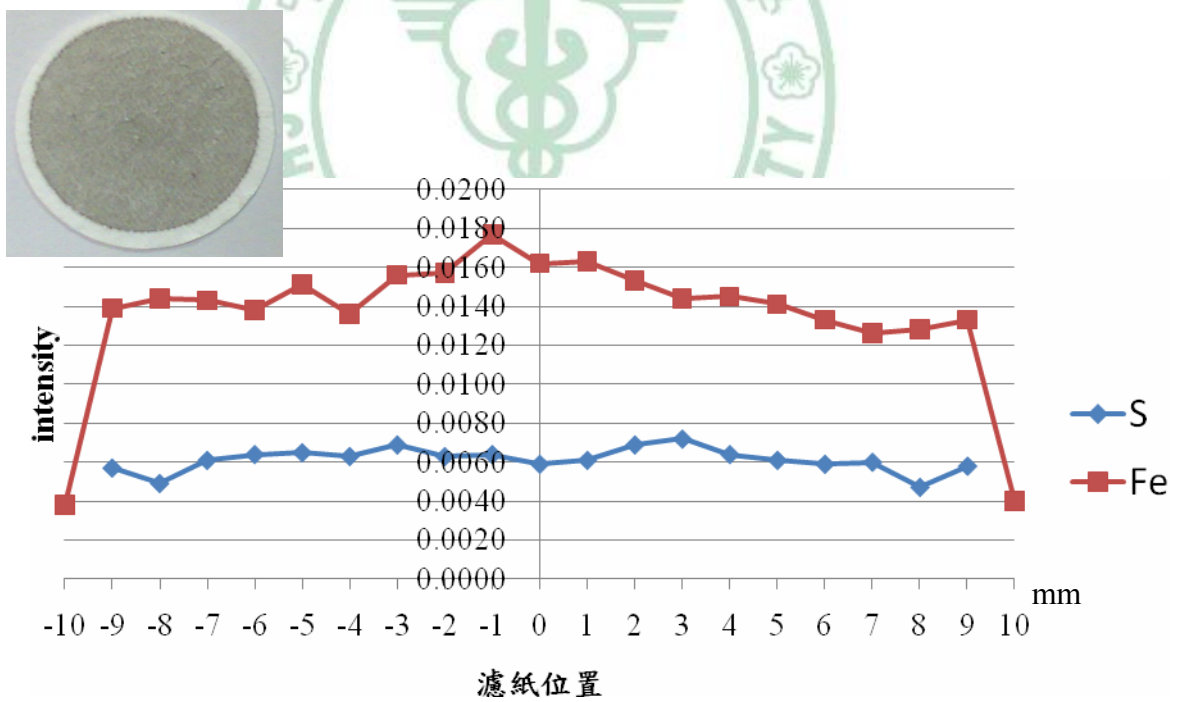


圖 二十八、一階開匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布

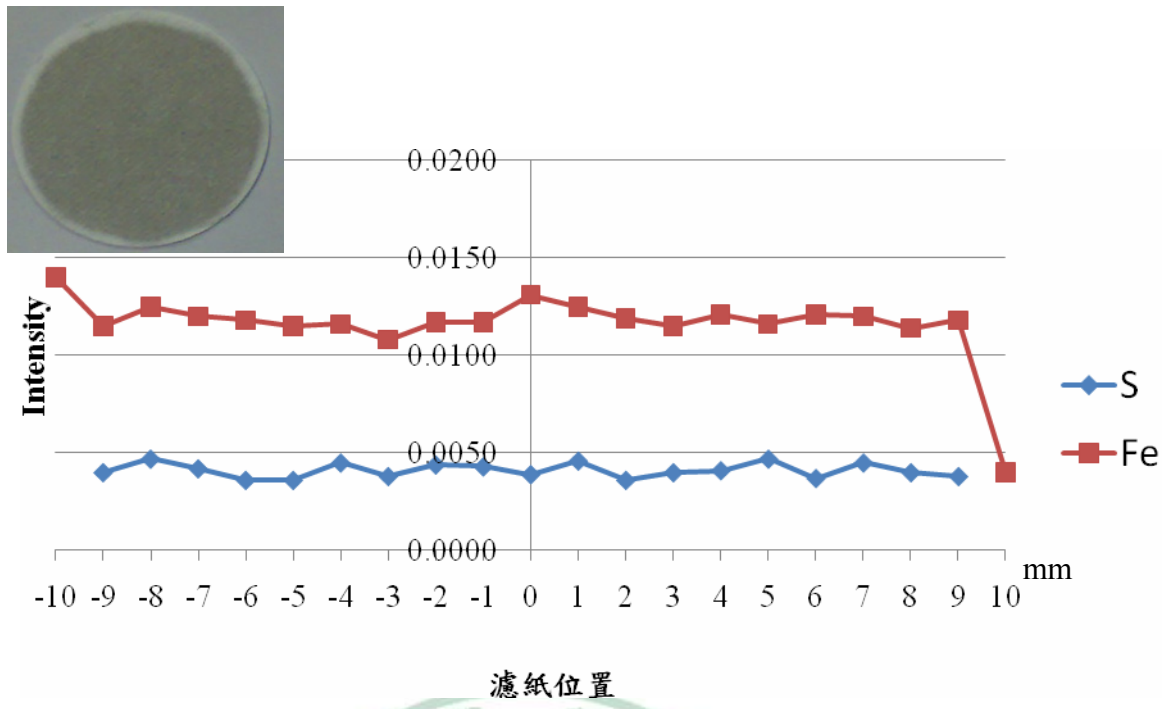


圖 二十九、二階開匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布

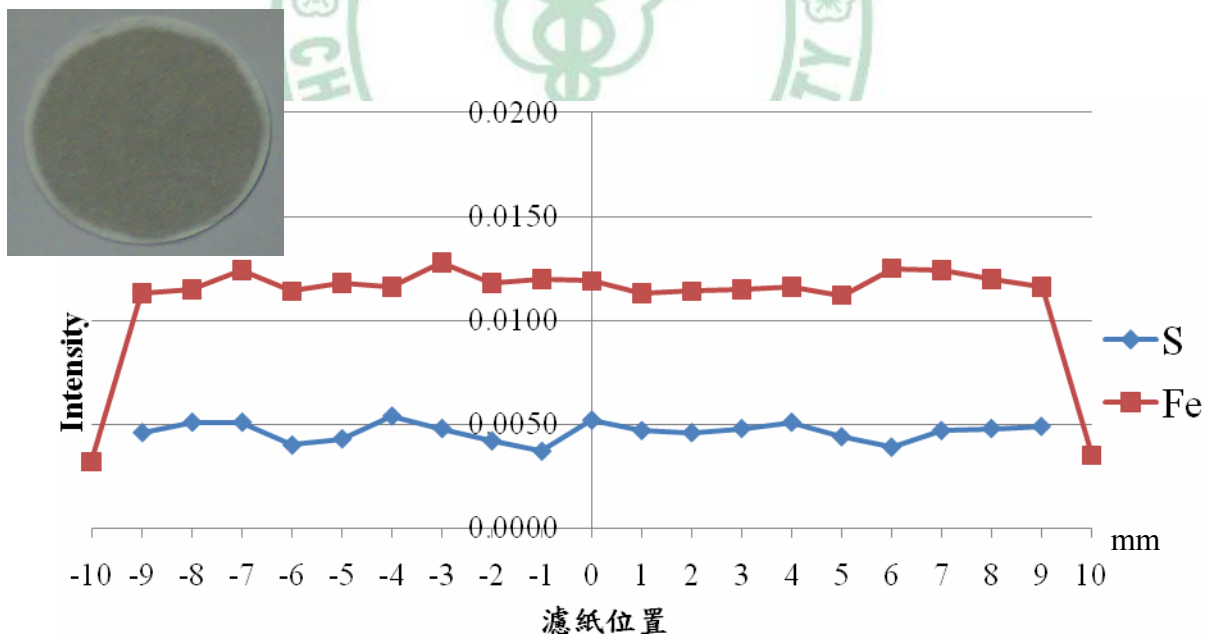


圖 三十、三階開匣式鋁製旋風分離器之濾紙均勻度分布

第六節 作業現場結晶型游離二氧化矽濃度分布

本研究依前述之預先試驗後，使用鋁製旋風分離器搭配開匣式一階採樣夾與使用 SIBATA 開放式採樣器進行鑄造廠作業現場採樣。其結果顯示，在不同作業型態的廠家與鑄件之大小差異，會影響結晶型游離二氧化矽的含量，大致而言，可呼吸性粉塵的結晶型游離二氧化矽含量大多在檢量線下限，少部分可檢測出的結晶型游離二氧化矽含量在 10% 以下，總粉塵中結晶型游離二氧化矽含量約在 10~30% 之間。A 鑄造廠在脫模作業時結晶型游離二氧化矽含量：可呼吸性粉塵幾乎都未檢出，在總粉塵其結晶型游離二氧化矽含量範圍在 11%~30% 中間不等，帶入我國作業場所空氣中容許濃度標準公式後，得到作業場所作業區位置不同可分為：脫砂振動台區、脫砂振動台周界區、打砂機區，其濃度分別為 0.60 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 2.06 mg/m^3 ，值得探討的是此工廠的鑄件屬於大型鑄件，故在磨毛邊加工區採集到可吸呼性粉塵中含有 2~7.75% 不等的結晶型游離二氧化矽，濃度分別為 0.02 mg/m^3 、 0.07 mg/m^3 ，如表十二所示；A 鑄造廠在鑄模作業時可呼吸性粉塵中結晶型游離二氧化矽的含量亦為未檢出，但總粉塵含結晶型游離二氧化矽含量約為 20% 左右，依作業區不同可區分為：熔爐區、鑄模作業區 1 與 2，其濃度分布為： 0.93 mg/m^3 、 1.05 mg/m^3 、 0.92 mg/m^3 ，如表十三所示。B 鑄造廠其鑄件較小，在

脫模作業時此間鑄造廠會在作業環境中加濕後進行脫模，因此在此間鑄造廠脫模作業時可呼吸性結晶型游離二氧化矽均未被檢出，總粉塵中結晶型游離二氧化矽的含量則介於 8~16% 之間，依其作業區型態可區分為：拆模區周界、打砂機區、一般周界區，其濃度分布為：0.07 mg/m³、0.27 mg/m³、0.11 mg/m³，如表十四所示；B 鑄造廠在鑄模作業時可呼吸性粉塵中結晶型游離二氧化矽的含量亦為未檢出，但總粉塵含結晶型游離二氧化矽含量約為 10% 以下，依其作業區型態可區分為：混砂區、鑄模區 1、2、3 與熔爐區，其濃度分布為：0.25 mg/m³、0.07 mg/m³、0.50 mg/m³、0.11 mg/m³，熔爐區則未檢出，如表十五所示。C 鑄造廠在可呼吸粉塵中結晶型游離二氧化矽的含量由未檢出 -10.37%，其依照不同作業型態可分為小鑄件鑄模區、大鑄件鑄模區兩造模區，在大鑄件鑄模區中環境中結晶型游離二氧化矽濃度為 0.09 mg/m³；總粉塵中結晶型游離二氧化矽含量百分比介於 4.06-14.06%，其作業場所濃度依作業區不同可分為：小鑄件鑄模區、大鑄件鑄模區 1 與 2、大鑄件鑄模區之周界、造模區，其濃度分別為：0.32 mg/m³、0.14 mg/m³、1.09 mg/m³、0.16 mg/m³、0.23 mg/m³，如表十六所示。

表 十二、A 鑄造廠脫模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度

採樣區域	粉塵重量 (mg)	SiO ₂ 含量 百分比 (%)	採樣體積 (m ³)	SiO ₂ 粉 塵濃度 (mg/m ³)	法規容許 濃度 (mg/m ³)	備註
脫砂振動 台	2.91	14.55%	0.71	0.60	1.81	T*
	0.22	N.D.	1.15	N.D.	1.00	R**
振動台周 界	0.47	11.68%	0.71	0.08	2.19	T*
	0.08	N.D.	1.15	N.D.	1.00	R**
打砂機	5.01	29.31%	0.72	2.06	0.96	T*
	0.48	1.00%	1.16	N.D.	1.00	R**
磨毛邊區	1.03	2.18%	1.18	0.02	1.00	R**
	1.07	7.75%	1.18	0.07	1.00	R**

備註：N.D. 為 non-detect；T* 為總粉塵；R** 為可呼吸性粉塵

表 十三、A 鑄造廠鑄模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度

採樣區域	粉塵重量 (mg)	SiO ₂ 含量 百分比 (%)	採樣體積 (m ³)	SiO ₂ 粉 塵濃度 (mg/m ³)	法規容許 濃度 (mg/m ³)	備註
脫砂振動 台	0.29	0.34%	0.64	N.D.	1.00	R**
	0.33	N.D.	0.64	N.D.	1.00	R**
熔爐區	2.41	19.92%	0.52	0.93	1.37	T*
	0.41	N.D.	0.60	N.D.	1.00	R**
打砂機	0.54	21.81%	0.51	0.23	1.26	T*
	0.20	N.D.	0.64	N.D.	1.00	R**
鑄模作業 區 1	2.30	20.57%	0.51	0.92	1.33	T*
	0.32	N.D.	0.64	N.D.	1.00	R**
鑄模作業 區 2	2.37	22.16%	0.50	1.05	1.24	T*
	0.32	N.D.	0.64	N.D.	1.00	R**

備註：N.D. 為 non-detect；T* 為總粉塵；R** 為可呼吸性粉塵

表 十四、B 鑄造廠脫模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度

採樣區域	粉塵重量 (mg)	SiO ₂ 含量 百分比 (%)	採樣體積 (m ³)	SiO ₂ 粉 塵濃度 (mg/m ³)	法規容許 濃度 (mg/m ³)	備註
拆模區周 界	0.58	8.05%	0.68	0.07	4.00	T*
	0.09	N.D.	0.84	N.D.	1.00	R**
拆模區周 界	0.41	10.85%	0.67	0.07	2.33	T*
	0.09	N.D.	0.84	N.D.	1.00	R**
打砂機	1.20	16.08%	0.71	0.27	1.66	T*
	0.37	N.D.	0.90	N.D.	1.00	R**
周界環境	0.64	11.98%	0.70	0.11	2.15	T*
	0.31	N.D.	0.87	N.D.	1.00	R**
磨毛邊區	0.18	N.D.	0.90	N.D.	1.00	R**
	0.07	N.D.	0.90	N.D.	1.00	R**

備註：N.D. 為 non-detect；T* 為總粉塵；R** 為可呼吸性粉塵

表 十五、B 鑄造廠鑄模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度

採樣區域	粉塵重量 (mg)	SiO ₂ 含量 百分比 (%)	採樣體積 (m ³)	SiO ₂ 粉 塵濃度 (mg/m ³)	法規容許 濃度 (mg/m ³)	備註
混砂區	3.21	6.35%	0.83	0.25	4.00	T*
	2.24	N.D.	1.08	N.D.	1.00	R**
熔爐區	1.31	N.D.	1.11	N.D.	1.00	R**
鑄模作業 區 1	3.85	1.72%	0.89	0.07	4.00	T*
	0.92	N.D.	0.90	N.D.	1.00	R**
鑄模作業 區 2	4.47	9.23%	0.83	0.50	4.00	T*
	1.10	N.D.	0.94	N.D.	1.00	R**
鑄模作業 區 3	1.81	4.93%	0.83	0.11	4.00	T*
	1.76	N.D.	0.88	N.D.	1.00	R**

備註：N.D. 為 non-detect；T* 為總粉塵；R** 為可呼吸性粉塵

表 十六、C 鑄造廠鑄模、脫模作業之結晶型游離二氧化矽暴露濃度

採樣區域	粉塵重量 (mg)	SiO ₂ 含量 百分比 (%)	採樣體積 (m ³)	SiO ₂ 粉 塵濃度 (mg/m ³)	法規容許 濃度 (mg/m ³)	備註
小型鑄件	2.18	11.58	0.80	0.32	2.21	T*
鑄模區	0.21	N.D.	0.99	N.D.	1.00	R**
大型鑄件	2.87	4.06	0.81	0.14	4.00	T*
鑄模區 1	0.52	N.D.	0.98	N.D.	1.00	R**
大型鑄件	6.19	14.06	0.80	1.09	1.87	T*
鑄模區 2	0.84	10.37	1.00	0.09	0.81	R**
大型鑄件	5.49	N.D.	0.78	N.D.	4.00	T*
鑄模區	0.73	0.53	0.97	N.D.	1.00	R**
鑄模區周界	1.62	7.59	0.77	0.16	4.00	T*
環境	0.28	N.D.	0.97	N.D.	1.00	R**
造模區 1	3.16	5.81	0.80	0.23	4.00	T*
	0.54	N.D.	1.02	N.D.	1.00	R**
造模區 2	0.13	N.D.	1.01	N.D.	1.00	R**

備註：N.D. 為 non-detect；T* 為總粉塵；R** 為可呼吸性粉塵

第七節 作業環境現場中樣本粒徑分布評估

本部分使用 Shimadzu 原廠所搭配之軟體進行實際樣本粒徑分布評估，首先以已知粒徑分布之純奈米粉末微粒進行軟體操作之前測，結果顯示透過運算後得到的粒徑大小與奈米已知的粒徑相同；但將作業場所實際樣本透過此軟體的運算而呈現的結果所有樣本的粒徑均小於 $1 \mu\text{m}$ 。



第五章 討論

本研究參考 2006 年日本的分析方法 JIS A1481 進行結晶型游離二氧化矽的分析，希望可以建製一個簡易、環保與成本低廉且非破壞性的採樣與分析方法，以利日後的鑄造業或相關產業的暴露濃度調查，而進行以保護環境與勞工為目標的作業環境改善。

第一節 基底標準吸收校正基質

本研究先探討基底標準吸收校正法的基底選擇，基底標準吸收校正法主要目的是將低濃度樣本受繞射干擾而減低的強度補正，因鋁板對於結晶型游離二氧化矽有較好的強度補正(K_f 值介於 1.0881-1.2592 之間)，鋅板對於結晶型游離二氧化矽無法將因繞射干擾而減低的強度補正(K_f 值介於 0.8390-0.9335 之間)，因此本研究選擇鋁板作為基底標準吸收校正法的基底。

第二節 檢量線建製方法的選用

本研究同時進行再發法與過濾法檢量線的製作與比較，當固定強度時，石英的再發法與過濾法檢量線會有 4.8~12.0%不等的差異；方矽石的再發法與過濾法檢量線會有高達 45~59.4%不等的差異；鱗矽石的再發法與過濾法差異更是高達 46~85%，因作業環境中的結晶型游離二氧化矽含量均未想像中的那麼高，過濾法與再發法的檢量線差

異如此大，容易造成定量的誤差，因此本研究考量再發法與作業現場實際狀況差異不大及粒徑於濾紙上的分布不同，同時再發法不會像過濾法一樣有基質被溶解過濾的疑慮，因此本研究以再發法作為檢量線的選擇，以利後續的定量工作。

第三節 採樣器之均勻度測試

本研究之作業環境現場採樣以參考美國 NIOSH 7500 的採樣方法，因我國許多研究指出目前市售的可呼吸性採樣器均勻度均不佳，且若樣本均勻度不佳對於 XRD 分析時定量分析易造成極大的誤差，為了得到良好的均勻度，在硬體設備上我們在 XRD 加裝旋轉載盤，以達到整張濾紙均勻掃描的目的。同時進行採樣器之均勻度確認，結果顯示以開匣式濾紙匣搭配鋁製旋風分離器即可得到均勻度良好的樣本。評估其他研究未得到良好的樣本均勻度原因是使用閉匣式之濾紙匣，因粉塵由旋風分離器進入濾紙匣中，閉匣式濾紙匣限制了粉塵進入濾紙的範圍，導致有一個線速使樣本均集中於濾紙之中央，最終使樣本的均勻度不佳，而導致 XRD 分析時有極大的誤差。

第四節 作業環境現場濃度暴露

本研究作業環境中結晶型游離二氧化矽含量總粉塵約為 10~30% 左右不等，可呼吸性粉塵為 10% 以下或未檢出，其中在大鑄件的工廠

中，在磨毛邊加工區時，可呼吸性粉塵中可以採集到比例不等的結晶型游離二氧化矽，評估是因為在磨毛邊加工時，因磨砂輪快速的轉動，使磨砂輪本身以矽為主的材質破碎及沾附在鑄件上的矽砂因快速研磨而破碎成為較小顆粒的矽砂，而被捕集到。本研究難以採集到可呼吸性粉塵，而總粉塵中結晶型游離二氧化矽含量約為 10~30% 中間，因此評估鑄造廠作業環境中的粉塵以大顆粒為主，可呼吸性粉塵為較小宗的粉塵。

本研究作業場所結晶型游離二氧化矽之濃度可呼吸性粉塵大致上幾乎均為未檢出，只有少數的樣本中檢測出結晶型游離二氧化矽，與我國其他學者之研究結果差異甚大，探討造成此結果之原因可能有兩者：

- (1) 樣本均勻度：因樣本均勻度不佳時，對於 XRD 定量易造成極大誤差，因此本研究為解決此問題，便先進行採樣器之樣本均勻度測試與在分析儀器上裝置旋轉載盤，以得到更好的樣本均勻度。
- (2) 分析方法：因其他研究所使用的分析方法為美國 NIOSH 7500 之方法，此方法須使用銀膜濾紙進行消化過濾與背景的補正，銀膜濾紙不同批次出廠的產品變異性極大，易造成定量上的誤差，反之，本研究所使用的分析方法為日本 JIS

A1481，無須再進行樣本的處理，可減少人為因素造成的誤差，同時本研究使用鋁板進行基底標準吸收校正法作因繞射而造成減低的強度補正，因鋁板的變異性小，故誤差也可減低。

因我國作業場所空氣中粉塵容許濃度標準在含有游離二氧化矽 10%以上之礦物性粉塵其容許濃度標準仍參考美國 OSHA 的計算公式，此公式須知道粉塵中結晶型游離二氧化矽的含量百分比，而我國目前法定的方法仍以秤重法為主，無法得知粉塵中結晶型游離二氧化矽的含量百分比，因此多以詢問廠家其原砂的百分比，而直接以原砂百分比帶入計算公式中，如此一來常造成作業環境中濃度的高估，使其容許濃度標準大幅下降，使的鑄造業者之作業環境現場濃度一直無法通過我國容許濃度標準。而本研究可以明確的評估作業環境空氣中結晶型游離二氧化矽的含量百分比，以利後續暴露濃度的調查、法規的管制及作業場所改善的推廣。

第五節 各國結晶型游離二氧化矽容許濃度標準與本研究之比較

透過文獻的探討，可知目前世界先進國家均傾向對於可呼吸性粉塵之結晶型游離二氧化矽進行管制。本研究可呼吸性粉塵中少數檢測出結晶型游離二氧化矽的樣本中，其濃度介於 0.02-0.09 mg/m³，與英國 0.1 mg/m³^[59]的容許濃度相較下來依舊符合法規容許濃度，但若與

義大利或葡萄牙的 0.05 mg/m^3 ^[57]容許濃度相較，則有些作業環境暴露濃度超過法規容許標準，需進行作業環境的改善。一般而言，若以更嚴格、更嚴謹的管控標準，如美國 ACGIH 的建議容許濃度 0.025 mg/m^3 ^[63]或日本的 0.03 mg/m^3 ^[56]進行管控，一旦可呼吸性粉塵被檢測出結晶型游離二氧化矽，均會超過法定容許濃度。但大致而言，本研究可呼吸性粉塵中約有 10%的樣本被檢測出結晶型游離二氧化矽，並未占極大比例。

第六節 作業場所粒徑的分布

本研究以儀器內建的軟體進行粒徑的評估，結果顯示其結果不盡理想，探討造成此結果主要可能有幾個原因：

- (1) 顆粒體積，由於體積會直接對 χ 光繞射峰的強度造成影響，且體積為粒徑的三次方函數，對於繞射峰強度的影響非常大。
- (2) 樣本非純物質與非單一粒徑，因作業環境現場中的物質成分十分複雜，非單一之純物質與單一粒徑，對於軟體以分析之圖譜判定計算造成一定之誤差。
- (3) 當粒徑大於15 奈米後，峰寬的變化已經小於儀器解析度的 $1/10$ ，對於粒徑的判定能力已減弱^[69]，因此此方法是用於10 奈米以下之顆粒判定。

第六章 結論與建議

第一節 結論

本研究在定量方面檢量線的選用以再發法取代會將基質溶解的過濾法，同時以鋁製旋風分離器搭配開匣式濾紙夾即可得到良好的濾紙均勻度，最後進行作業環境現場採樣，並進行暴露濃度探討。

結果顯示，在鑄造廠作業環境中可呼吸性粉塵含量不高，當中包含的結晶型游離二氧化矽多以未檢測出或 10% 以下，總粉塵的含量多為 10~30% 左右，並非目前濃度計算所常用的原砂純度。

在台灣，金屬鑄造業業者目前約有 407 家，勞工約為 13,922 人，由於此工業屬於基礎工業之一，所以當中暴露結晶型游離二氧化矽的勞工數也十分龐大。若長期暴露於結晶型游離二氧化矽，易造成不可逆的矽肺症或其他相關疾病的發生，而造成台灣的勞動力下降與社會成本的增加，因此如何改善作業現場環境與保護勞工成為我們目前最重要的課題。

第二節 建議

第一項 法規容許濃度標準

許多先進國家目前均對結晶型游離二氧化矽進行管制，我國亦不

例外，但目前世界上只有我國、美國 OSHA 與印度以計算公式進行結晶型游離二氧化矽的管制，其餘國家均以一定值進行管控，且有越來越嚴格的趨勢。若以定值進行暴露濃度的管控，業者與相關主管機關對於結晶型游離二氧化矽法規容許濃度便可更加明確，因此可以建議我國相關機關可以依循目前世界潮流，作法規容許濃度管控的修正。

第二項 作業環境檢測

我國粉塵作業環境依勞委會之規定須以每六個月進行作業現場之檢測，但目前檢測均以空氣中粉塵代表環境中結晶型游離二氧化矽，故本研究建議未來須強制要求應以實際測量之結晶型游離二氧化矽進行管控。

第三項 作業環境改善

- (1) 因鑄造廠作業環境廣大，且許多作業項目之位置無法明確區分，若要施以整體排氣裝置難以解決其當前問題且成本過高，不符合效益原則。因此建議可以在磨毛邊區與拆模作業區域進行局部排氣之設備，以降低勞工暴露結晶型游離二氧化矽之濃度。
- (2) 作業環境現場可以以加濕作業，減少作業環境中揚起的粉塵

量，以減低勞工暴露結晶型游離二氧化矽的含量。

第四項 勞工教育訓練

- (1) 進行勞工安全衛生教育訓練，使勞工更瞭解結晶型游離二氧化矽的危害如何安全操作、儲存結晶型游離二氧化矽。
- (2) 宣導正確的工作操作技術、工程控制技術與個人防護具的正確使用方式，使勞工可以瞭解保護自己的重要性。
- (3) 個人衛生的教育訓練，進行作業環境中個人衛生的教育訓練，避免員工在作業環境中抽菸與飲食，以降低結晶型游離二氧化矽吸入或食入。

第五項 行政管理

- (1) 依照我國作業環境測定實施辦法規定，應每半年或作業環境條件改變時由勞委會指定之作業環境測定機構與認可實驗室進行粉塵濃度的測定，並訂定作業環境測定時施計畫，以發生源或暴露勞工數進行採樣策略的擬定。其結果依規定項目紀錄並保存十年。
- (2) 從事粉塵作業者依照我國勞工健康保護規則規定，每年須實行特定項目特殊體格檢查，並將檢查紀錄保存十年。

第七章 參考文獻

1. Parkes WR. Chronic bronchitis, airflow obstruction and emphysema. In: Occupational Lung Disorders. 3rd ed. London: Butterworth Heinemann, 1994; 222-237.
2. Forastiere F, Goldsmith DF, Sperati A, et al. Silicosis and lung function decrements among female ceramic workers in Italy. *Am J Epidemiol*. 2002; 156(9): 851-856.
3. Goldsmith DF. Linking environmental cancer with occupational epidemiology research: the role of the International Agency for Research on Cancer (IARC). *J Environ Pathol Toxicol Oncol*. 2000; 19(1-2): 171-175.
4. Steenland K, Goldsmith DF. Silica exposure and autoimmune diseases. *Am J Ind Med*. 1995; 28(5): 603-608.
5. Goldsmith DF, Wagner GR, Saffiotti U, Rabovsky J, Leigh J. Future research needs in the silica, silicosis and cancer field. *Scand J Work Environ Health*. 1995; 21 Suppl 2: 115-117.
6. Goldsmith DF. The link between silica dust levels, risk assessments, and regulations. *J Expo Anal Environ Epidemiol*. 1997; 7(3): 385-395.
7. 行政院經濟部經濟統計資訊網路查詢系統，工業統計調查報告。
Available at: <http://2k3dmz2.moea.gov.tw/gwwweb/default.aspx>. 引用
2009/06/01.
8. Nolan RP, Langer AM, Harington JS, Oster G, Selikoff IJ. Quartz hemolysis as related to its surface functionalities. *Environ Res*. 1981; 26(2): 503-520.
9. Thiringer G, Jarvholm B. The applicability of epidemiological methods in studies of occupational lung disorders. *Eur J Respir Dis Suppl*. 1980; 107: 85-87.
10. 行政院勞工安全委員會，勞工保險職業病給付人次。 Available at:
<http://statdb.cla.gov.tw/html/mon/26080.htm>. 引用 2009/05/15.
11. Brauer M, Avila-Casado C, Fortoul TI, Vedal S, Stevens B, Churg A. Air pollution and retained particles in the lung. *Environ Health*

- Perspect.* 2001;109(10):1039-1043.
12. Vallyathan V, Castranova V, Pack D, et al. Freshly fractured quartz inhalation leads to enhanced lung injury and inflammation. Potential role of free radicals. *Am J Respir Crit Care Med.* 1995;152(3):1003-1009.
 13. Landrigan PJ. Silicosis. *Occup Med.* 1987;2(2):319-326.
 14. IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 68 (1997). Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils. Available at: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol68/mono68.pdf>. Accessed September 1, 2008.
 15. NIOSH. SILICA, CRYSTALLINE, by VIS. Available at: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7601.pdf>. Accessed September 1, 2008.
 16. NIOSH. SILICA, CRYSTALLINE by IR (KBr pellet). Available at: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7602.pdf>. Accessed September 1, 2008.
 17. NIOSH. SILICA, CRYSTALLINE, by XRD (filter redeposition). Available at: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7500.pdf>. Accessed September 1, 2008.
 18. 島 弘志：建材製品中のアスベスト含有率測定方法(JIS A1481)。第一版。日本：財団法人日本規格協会，2008。
 19. Rosenman KD, Reilly MJ, Rice C, Hertzberg V, Tseng CY, Anderson HA. Silicosis among foundry workers. Implication for the need to revise the OSHA standard. *Am J Epidemiol.* 1996;144(9):890-900.
 20. Dumortier P, Broucke I, De Vuyst P. Pseudoasbestos bodies and fibers in bronchoalveolar lavage of refractory ceramic fiber users. *Am J Respir Crit Care Med.* 2001;164(3):499-503.
 21. Gomes J, Lloyd O, Norman N. The health of the workers in a rapidly developing country: effects of occupational exposure to noise and heat. *Occup Med.* 2002;52(3):121-128.
 22. Humfrey CD, Levy LS, Faux SP. Potential carcinogenicity of foundry fumes: a comparative in vivo-in vitro study. *Food Chem Toxicol.* 1996;34(11-12):1103-1111.
 23. Ribeiro MG, Filho WRP. Risk assessment of chemicals in foundries: the International Chemical Toolkit pilot-project. *J Hazard Mater.*

- 2006;136(3):432-437.
24. OSHA. Silica and Silicosis. Available at:
<http://www.osha.gov/SLTC/etools/silica/silicosis/silicosis.html>.
Accessed August 15, 2008.
 25. USEPA. Ambient Levels and Noncancer Health Effects of Inhaled Crystalline and Amorphous Silica: Health Issue Assessment. Available at: <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/0604.pdf>. Accessed September 1, 2008.
 26. Crystalline free silica. *Med Lav*. 2001;92 Suppl:S8-19.
 27. Hnizdo E, Sluis-Cremer GK. Silica exposure, silicosis, and lung cancer: a mortality study of South African gold miners. *Br J Ind Med*. 1991;48(1):53-60.
 28. Oudiz J, Brown JW, Ayer HE, Samuels S. A report on silica exposure levels in United States foundries. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1983;44(5):374-376.
 29. Kolton R, Richter ED, Israeli R. Occupational exposure to dust containing free silica in a ceramics factory. *Isr J Med Sci*. 1981;17(4):277-282.
 30. Free silica. SiO₂. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1975;36(8):642-645.
 31. 湯大同：工業原料中結晶型游離二氧化矽含量調查。第一版。台北縣：行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，1998。
 32. 陳慶樺：鑄造業勞工結晶型游離二氧化矽暴露特徵與健康風險評估，國立成功大學環境醫學研究所碩士論文，2004。
 33. Fubini B, Hubbard A. Reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS) generation by silica in inflammation and fibrosis. *Free Radic Biol Med*. 2003;34(12):1507-1516.
 34. Hamilton RF, Jr., Thakur SA, Holian A. Silica binding and toxicity in alveolar macrophages. *Free Radic Biol Med*. 2008;44(7):1246-1258.
 35. 金延禧：呼吸循環系統物理治療學。第四版。台北：金名圖書有限公司，2003；1-5。
 36. NIOSH. Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica. Available at:

<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2002-129/pdfs/02-129.pdf>. Accessed September 1, 2008.

37. 莊侑哲、陳秋蓉、孫逸民：工業衛生。第三版。台北：高立書局，2004；270。
38. Maciejewska A. Occupational exposure assessment for crystalline silica dust: approach in Poland and worldwide. *Int J Occup Med Environ Health*. 2008;21(1):1-23.
39. Hedlund U, Jonsson H, Eriksson K, Jarvholm B. Exposure-response of silicosis mortality in Swedish iron ore miners. *Ann Occup Hyg*. 2008;52(1):3-7.
40. Tse LA, Yu ITS, Leung CC, Tam W, Wong TW. Mortality from non-malignant respiratory diseases among people with silicosis in Hong Kong: exposure-response analyses for exposure to silica dust. *Occup Environ Med*. 2007;64(2):87-92.
41. Rees D, Murray J. Silica, silicosis and tuberculosis. *International Journal of Tuberculosis & Lung Disease*. 2007;11(5):474-484.
42. Greenberg MI, Waksman J, Curtis J. Silicosis: a review. *Disease-A-Month*. 2007;53(8):394-416.
43. Green FHY, Vallyathan V, Hahn FF. Comparative pathology of environmental lung disease: an overview. *Toxicol Pathol*. 2007;35(1):136-147.
44. Chen JL, Su LF, Tsai CL, Liu HH, Lin MH, Tsai PJ. Mass, number and surface area concentrations of alpha-quartz exposures of refractory material manufacturing workers. *J Occup Health*. 2007;49(5):411-417.
45. Weeks JL, Rose C. Metal and non-metal miners' exposure to crystalline silica, 1998-2002. *Am J Ind Med*. 2006;49(7):523-534.
46. Oliver LC, Miracle-McMahill H. Airway disease in highway and tunnel construction workers exposed to silica. *Am J Ind Med*. 2006;49(12):983-996.
47. Delgado L, Parra ER, Capelozzi VL. Apoptosis and extracellular matrix remodelling in human silicosis. *Histopathology*. 2006;49(3):283-289.
48. Kaewamatawong T, Kawamura N, Okajima M, Sawada M, Morita T, Shimada A. Acute pulmonary toxicity caused by exposure to colloidal silica: particle size dependent pathological changes in mice. *Toxicol Pathol*. 2005;33(7):743-749.
49. Bagchi N. What makes silica toxic? *Br J Ind Med*. 1992;49(3):163-166.

50. Churchyard GJ, Ehrlich R, teWaterNaude JM, et al. Silicosis prevalence and exposure-response relations in South African goldminers. *Occup Environ Med.* 2004;61(10):811-816.
51. Centers for Disease Control and Prevention. Silicosis mortality, prevention, and control--United States, 1968-2002. *MMWR Morb Mortal Wkly Rep.* 2005;54(16):401-405.
52. Cassidy A, t Mannelje A, van Tongeren M, et al. Occupational exposure to crystalline silica and risk of lung cancer: a multicenter case-control study in Europe.[see comment]. *Epidemiology.* 2007;18(1):36-43.
53. Karlson EW, Watts J, Signorovitch J, et al. Effect of glutathione S-transferase polymorphisms and proximity to hazardous waste sites on time to systemic lupus erythematosus diagnosis: results from the Roxbury lupus project. *Arth Rheu.* 2007;56(1):244-254.
54. Finckh A, Cooper GS, Chibnik LB, et al. Occupational silica and solvent exposures and risk of systemic lupus erythematosus in urban women.[see comment]. *Arth Rheu.* 2006;54(11):3648-3654.
55. 勞工安全衛生研究所，勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準。 Available at: <http://www.iosh.gov.tw/Publish.aspx?cnid=287&P=1149>. 引用 2008/01/15.
56. Japan Society for Occupational H. Recommendation of occupational exposure limits (2007-2008). *J Occupl Health.* 2007;49(4):328-344.
57. IMA Exposure. Occupational exposure limits for quartz respirable dust and other minerals in Europe. Available at: http://www.ima-eu.org/fileadmin/downloads/publications/other/OEL_TABLE_Dust-QCT_Jan09.pdf. Accessed May 1, 2009.
58. Department of Labour - Te Tari Mahi. Occupational Health Tools 2009. Available at: <http://www.osh.govt.nz/order/catalogue/pdfs/ohrs009.pdf>. Accessed December 7, 2008.
59. HSE. Proposals to introduce a new occupational exposure limits (OEL) framework. Available at: <http://www.hse.gov.uk/consult/condocs/cd189.pdf>. Accessed May 1, 2009.
60. NIOSH. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances Silica, crystalline - quartz . Available at: <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/vv6fd8d0.html>. Accessed December 7, 2008.

61. Australian Safety and Compensation Council. Hazardous Substances Information System. Available at: <http://hsis.ascc.gov.au/SearchES.aspx>. Accessed December 7, 2008.
62. OSHA. Standards - 29 CFR TABLE Z-3 Mineral Dusts - 1910.1000 TABLE Z-3 . Available at: http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9994. Accessed September 1, 2008.
63. ACGIH. 2006 TLVs and BEIs Based on Documentation on the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. 2006.
64. 林洺秀、蘇麗芳、葉文裕、蔡鵬枝：某耐火磚作業環境粉塵粒徑分布與勞工暴露調查。勞工安全衛生研究季刊 2001;9:321-33。
65. 湯大同：作業環境有害物暴露調查與對策技術資料(九)－結晶型游離二氧化矽(垃圾焚化爐拆爐作業)。第一版。台北縣：行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，2003。
66. 林洺秀：訪查某矽砂廠員工粉塵暴露之現場報告。勞工安全衛生簡訊 2003;60:12。
67. 曹智超：建材中石棉含有率測定之探討，中國醫藥大學環境醫學研究所碩士論文，2008。
68. 樹許恩、吳泰伯：X 光繞射原理與材料結構分析。第四版。新竹：中國材料科學會，2006；302-05，421-25。
69. 李秉忠：利用 X 光繞射峰形探討奈米粉末的粒徑分佈，國立中央大學物理研究所，2003。
70. Wikipedi. File: FWHM.svg. Available at: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:FWHM.svg#filelinks>. Accessed June

1,2009.

