

塑膠材質之聚氯乙烯定性篩檢方法

中華民國104年11月11日環署檢字第1040093280號公告

自中華民國105年2月15日生效

NIEA M906.00B

一、方法概要

本方法使用傅立葉轉換紅外線光譜分析儀 (FTIR) 進行樣品篩檢分析，透過官能基區、指紋區及聚氯乙烯之特徵吸收峰進行定性鑑定。方法中可利用 X-射線螢光分析儀 (XRF) 進行氯元素半定量篩檢，作為快速篩檢是否含聚氯乙烯 (PVC) 之樣品。若樣品疑似為複合組成 (如塑化劑、無機物或合膠)，造成分析鑑定之干擾時，以特定溶解之分離方法，進行樣品純化後，再以傅立葉轉換紅外線光譜分析儀篩選是否含聚氯乙烯材質。檢測流程如圖一。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於以傅立葉轉換紅外線光譜分析儀來鑑定，塑膠材質之蓋子、提把、座、噴頭、壓嘴、標籤及其他塑膠容器附件是否含聚氯乙烯。
- (二) 本方法適用於其他高分子材料之定性篩檢。

三、干擾

- (一) 傅立葉轉換紅外線光譜分析儀背景量測時，應特別注意在波數 2350 至 2450 cm^{-1} 之間的 IR 吸收狀況。若有強烈吸收，表示設備光學系統或測試環境含有大量水氣，將嚴重影響儀器的偵測靈敏度。
- (二) 樣品複合組成不同會造成不同程度之干擾，如 PVC/Plasticizer、PVC/EVA 與 PVC/PMMA 較易溶解分離，傅立葉轉換紅外線光譜分析儀所測得之圖譜干擾較小；如 PVC/ABS、PVC/NBR 與 PVC/TPU 則較難溶解分離，傅立葉轉換紅外線光譜分析儀所測得之圖譜相對干擾較大。
- (三) 若樣品粉碎之粒徑不在 5 mm 以下，會溶解效率差而影響結果。
- (四) 樣品如果粉碎困難，可先以熱壓方式壓成薄片再予以粉碎。
- (五) 若樣品為氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物 (VC/VDC Copolymer) 時，因各類性質與聚氯乙烯相近，將難以利用本方法加以鑑別。可利用參考物質及 XRF 分析 (註 1)，重新估算量測氯含量或利用熱

裂解 GC/MS 等儀器（註 2），進一步分析鑑別。本方法相關中英文對照資料如表一

四、設備與材料

（一）傅立葉轉換紅外線光譜儀（Fourier transform infrared spectrometer, FTIR）。

1. 具有穿透式或全反射掃描裝置，全反射式需為具有 Crystal Plate 裝置者。

2. 掃描波數至少涵蓋 $550 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$

3. 波數解析度應 $\leq 4 \text{ cm}^{-1}$ 。

4. 分析軟體具有圖譜比對功能並能分析個別圖譜之相似度者。

（二）X-射線螢光分析儀（X-ray fluorescence spectrometer, XRF）。（含氣與否篩檢用）

X 射線源：可為鉭（Ta）、金（Au）、銠（Rh）或依儀器功能設定之射源。XRF 分析儀使用銠射線源時，因靶材在 2.83 keV 產生自身訊號，將對氯含量分析產生干擾現象，宜採用 2.62 keV 為分析線。

（三）壓片裝置，依檢驗需求。（選擇性）

（四）加熱板。

（五）分析天平，精度至少達 0.0001g 者。

（六）烘箱。

（七）離心機。

（八）乾燥皿。

（九）裁切器具。

（十）水浴槽。

（十一）超音波震盪機。

（十二）研鉢。

五、試劑

（一）甲醇（Methanol），試藥級，濃度在 99.5% 以上者。

- (二) 四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF), 試藥級, 濃度在 99.5% 以上者。
- (三) 乙腈 (Acetonitrile, ACN), 試藥級, 濃度在 99.5% 以上者。
- (四) 甲苯 (Toluene), 試藥級, 濃度在 99.5% 以上者。
- (五) 溴化鉀, 試藥級。
- (六) PVC 或其他聚合物之參考物質。

六、採樣與保存

- (一) 依樣品型態適量採集。
- (二) 樣品若由多部元件所組成, 例如容器商品之蓋子、提把、座、噴頭、壓嘴、標籤及其他附件, 則先行個別拆解後, 再進行樣品製備與分析。
- (三) 分析前後之樣品可置於室溫下保存。

七、步驟

(一) 以 XRF 測量樣品之氯含量篩檢分析

- 1. 樣品製備: 以適當方法將樣品壓製為片狀, 並足以覆蓋偵測面積。
- 2. 測定條件: 氯分析線: 2.62 KeV 或依 XRF 分析儀射線源而決定。
- 3. 記錄相關測試條件與結果, 並留存樣品, 以進行後續檢測程序。
- 4. 檢量線用與測試用之樣品必須能完全覆蓋偵測面積, 並具有相同的厚度。(註 1)
- 5. 若樣品未含氯者或含氯量小於 150 ppm 時, 視為不含聚氯乙烯; 若樣品含氯量大於或等於 150 ppm 者, 再進行步驟七 (二)。

(二) 以 FTIR 分析樣品是否含聚氯乙烯

1. 樣品製備

(1) 未萃取分離之樣品製備(第一階段 IR 分析)

- a. 穿透式: 取微量之樣品以熱壓法、壓錠法、薄膜法等或適當切片製作成試片。
- b. 全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR): 將樣品裁切至適當大小之試片。

(2) 萃取分離後之樣品製備(第二階段 IR 分析)

a.取乾燥且為粒狀之樣品約 1 mg 加入 KBr 粉末約 600 mg，以小型研鉢混合，並以震盪器混合 1 分鐘，在真空條件 140 MPa 以上之壓力下持續 3 分鐘壓成試片。

b.也可利用熱壓法或適當切片製作成試片。

2.測定條件：

(1) 掃描範圍在 $550 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 以穿透式或全反射掃描方式進行掃描，全反射式在掃描前應以適當之溶劑清潔探測頭。

(3) 背景掃描至少重複 4 次以上；樣品掃描至少重複 8 次以上。

(4) 掃描後所得 IR 圖譜，必要時利用軟體進行圖譜平滑處理後，再進行圖譜比對分析。

(三) 當樣品含無機物/塑化劑及合膠時，視需要可參考下述溶解萃取分離程序後，再進行步驟七、(二)、2 測定。

1.樣品含無機物/塑化劑時

(1) 秤取約 0.2 g 之粒狀樣品，置於 100 mL 或適當體積玻璃材質之離心管中，加入 30 mL 四氫呋喃，緩慢加熱並以玻棒攪拌、或利用超音波震盪，直至樣品完溶解，再以 3700 rpm 離心 5 分鐘，以分離無機物。

(2) 分離後取上清液（內含 PVC、塑化劑等成分）置於 100 mL 或適當體積玻璃材質之離心管中，緩慢加入甲醇並進行充分攪拌，使溶液中之 PVC 成分沉澱，直至沉澱不再發生後，再以 3700 rpm 離心 5 分鐘，以分離 PVC。

(3) 除去上層液，取出沉澱之 PVC 並置於玻璃容器中烘乾，冷卻乾燥後供作樣品。

2.樣品為合膠時

(1) 以物理粉碎或其他方式將樣品處理至約 5 mm 之顆粒大小。

(2) 秤取約 0.2 g 之粒狀樣品，置於 100 mL 或適當體積玻璃材質之離心管中。

(3) 加入 30 mL 四氫呋喃，緩慢加熱並以玻棒攪拌或利用超音波震盪，直至樣品完全溶解，必要時可參考表二使用適當之

溶劑。

- (4) 緩慢加入甲醇並進行充份攪拌，使溶液中之 PVC 及合膠成分沉澱，直至沉澱不再發生後，再以 3700 rpm 離心 5 分鐘。
- (5) 去除上層液再加入 30 mL 甲苯，以溶解其他非 PVC 合膠成分，可利用緩慢加熱並以玻棒攪拌或利用超音波震盪，協助溶解，再以 3700 rpm 離心 5 分鐘，取固體樣品（若合膠為 ABS 材質，則以乙腈溶解）。
- (6) 將固體樣品置於玻璃容器中烘乾，冷卻乾燥後供作樣品。

八、結果處理

(一) XRF 氯含量篩檢判定

1. XRF 氯含量篩檢分析結果若為陰性 (< 150 ppm)，則可直接判定檢體未含有 PVC 材質。若氯含量篩檢分析結果若為陽性 (≥ 150 ppm)，則需依檢測流程，進行 FTIR 的材質分析。
2. 一般純 PVC 之氯含量約為 57%，而與 PVC 相似結構「氯化聚乙烯 (Chlorinated polyethylene, CPE)」之氯含量約為 10%~37%、PVC 共聚物之氯含量約在 40%~80% 之間、聚偏二氯乙烯氯含量則約在 90%。因此，可利用上述氯含量之範圍來輔助判定。
3. 若氯含量篩檢結果呈現大於 57% 時，則疑似為氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物 (VC/VDC Copolymer)，除依檢測流程進行分析外，可利用註 2 所列儀器，進一步分析鑑別。

(二) 以 FTIR 判定樣品是否含聚氯乙烯材質

1. FTIR 分析圖譜判定，除須比對在特性官能基區及指紋區與圖庫圖譜之波峰吻合程度外，另需比對 PVC 在波數 620、630 與 1250 cm^{-1} 附近是否有特徵吸收，以進行材質判定。若分析檢體疑似為 PVC 合膠，可參考附錄一中典型 PVC 合膠之 IR 圖譜進行比對判定。除上述判定原則外，可參考註 3 之相似度 (Q 值) 來輔助判定。
2. 當樣品以 FTIR 分析圖譜判定，卻無法判定材質種類時，須進行溶解分離程序，之後再重新進行 FTIR 分析。經溶解分離程序，而重新比對判別 IR 圖譜時，應比較 IR 圖譜中非 PVC 材質之特徵吸收峰是否明顯減弱，以判定溶解分離程序是否達到

效果。

3. 溶解分離程序中，若樣品完全未發生溶解現象，則樣品疑似為氯化聚乙烯之塑膠材質，應參考註 2 之其他設備方法來加以分析鑑定。
4. 溶解分離程序中，若樣品有發生溶解現象，但是比較 IR 圖譜中非 PVC 材質之特徵吸收無明顯減弱，應朝非 PVC 材質共聚物之方向進行研判，必要時需藉由其他設備或方法來加以鑑別。
5. 若進行 IR 圖譜判定發現其圖譜比對結果為 PVC 共聚物時，應參考註 2 之其他設備方法來加以分析鑑定。

九、品質管制

為確保測試人員有足夠之能力執行分析步驟與結果判定，應於每次開機時，至少執行一次 PVC 或其他聚合物之參考物質（Reference material, RM）分析，以進行品質管制及符合下列要求：

IR 圖譜特徵吸收：波數約於 620、630、1250 cm^{-1} 處有吸收峰。

IR 圖譜相似度（Q 值）：大於 0.80 或以參考物質之 Q 值來判定。

十、精密度與準確度

單一實驗室樣品分析結果如表三。

十一、參考資料

- （一）行政院環境保護署，研析容器附件含聚氯乙烯（PVC）檢測方法計畫（EPA-102-HA14-03-A197），102 年 7 月。
- （二）食品器具、容器、包裝檢驗方法--塑膠類之檢驗（署授食字第 1001902289 號）。
- （三）日本大阪市立工業研究所及塑膠技術協會共編之『塑膠讀本-塑膠的鑑別』（第 18 版）。
- （四）ASTM D2124 - Standard Test Method for Analysis of Components in Poly (Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique.
- （五）ASTM E1252 - Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.
- （六）ASTM D3677 - Standard Test Methods for Rubber—Identification by Infrared Spectrophotometry.

- 註 1：XRF 氯檢量線建立：以參考物質（reference material，RM），PVC 含量為 5%、10%、30%、50% 與 100% 共 5 點建立檢量線，再依據檢量線所得之回歸方程式，以內插法估計含量，求得樣品之氯含量估計值。XRF 半定量分析適用於氯乙烯/偏二氯乙烯共聚合物判別。
- 註 2：若 FTIR 無法有效鑑定材質，建議可嘗試以熱裂解 GC/MS、拉曼光譜、DSC、TGA、NMR 等方法進行材質判定。（氯乙烯/偏二氯乙烯共聚合物之熱裂解 GC/MS 及拉曼光譜圖譜可參考附錄二）
- 註 3：由於 FTIR 圖譜比對之主觀性較強，若能搭配相似度 Q 值來輔助判定，將可避免誤判之風險，建議 IR 分析以相似度 Q 值大於 0.80 作為判定基準，而樣品通常為複方之材質，雖經溶解分離及純化程序，但仍無法完全分離非 PVC 之材質，則建議以相似度 Q 值大於 0.7 來進行判定。

表一、本方法相關中英文對照表

中文	英文	縮寫
傅立葉轉換紅外線光譜儀	Fourier transform infrared spectrometer	FTIR
X-射線螢光分析儀	X-ray fluorescence spectrometer	XRF
熱示差掃描熱量分析儀	Differential Scanning Calorimetry	DSC
熱重分析儀	Thermogravimetric Analysis	TGA
核磁共振儀	Nuclear Magnetic Resonance	NMR
全反射	Attenuated total reflection	ATR
晶盤	Crystal plate	
加熱板	Hot plate	
電子天平	Electronic balance	
烘箱	Oven	
離心機	Centrifuge	
乾燥皿	Desiccator	
裁切器具	Cutting tool	
超音波震盪機	Ultrasonic agitation	
塑化劑	Plasticizer	
乙烯-醋酸乙烯酯	Ethylene-vinyl acetate	EVA
聚甲基丙烯酸甲酯	Polymethyl methacrylate	PMMA
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯	Acrylonitrile butadiene styrene	ABS
熱塑性聚胺基甲酸酯	Thermoplastic polyurethane	TPU
丙烯腈-丁二烯橡膠	Nitrile butadiene rubber	NBR
氯乙烯/偏二氯乙烯	Vinyl chloride vinylidene chloride	VC/VDC
共聚物	Copolymer	
氯化聚乙烯	Chlorinated polyethylene	CPE
偏二氯乙烯	Polyvinylidene chloride	PVDC
聚氯乙烯	Polyvinyl chloride	PVC
參考物質	Reference material	RM
溴化鉀	Potassium bromide	KBr
甲醇	Methanol	MeOH
甲苯	Toluene	

表二 材質溶解對照表※

材質 溶劑	PVC	ABS	TPU	EVA	PMMA	NBR
Toluene	X	□	○	○	○	○
EA	△	△	X	○	○	△
MEK	○	○	X	○	○	△
Acetone	△	○	□	□	○	○
Xylene	X	□	○	○	○	X
THF	○	○	○	○	○	○
ACN	X	○	X	□	○	○
二氯甲烷	△	□	△	○	○	○
三氯甲烷	□	○	○	○	○	○
四氯乙烷	○	○	○	○	○	○
環戊酮	△	○	○	○	○	○
環己酮	△	□	○	○	○	○

※主要目的為了解各材質與各溶劑之溶解關係。

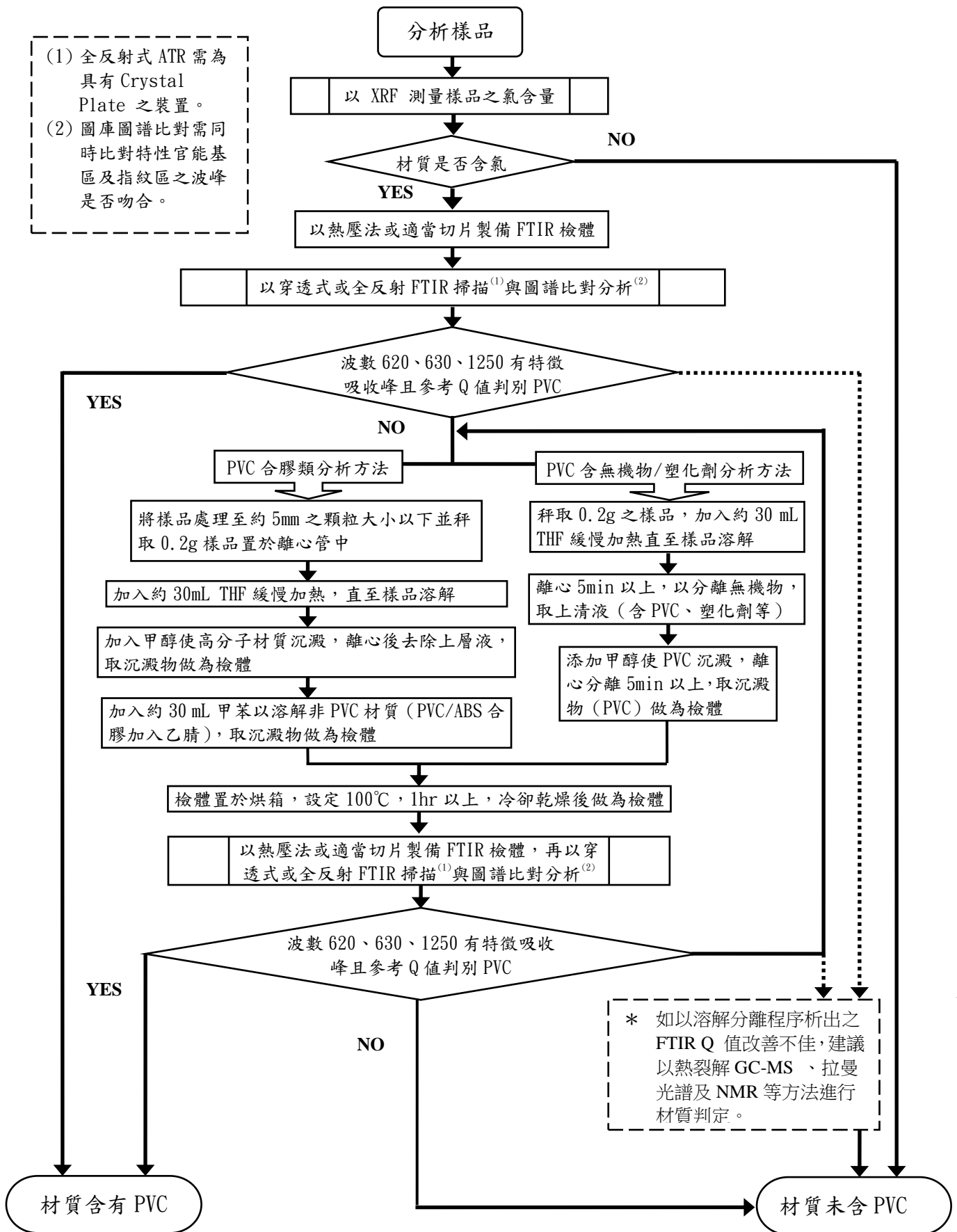
○：溶解、△：溶解未完全、□：膨潤、X：不溶解。

表三、各型態之樣品分析結果

編號	樣品名稱	第一階段 XRF 氯含量(ppm)	第一階段 IR 分析結果	第一階段 IR 分析 Q 值	第二階段 IR 分析結果	第二階段 IR 分析 Q 值	第二階段 XRF 氯含量 (ppm)	判定結果
1	PVC/EVA 1/99	5700	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	含 PVC	0.863	177329	含 PVC
2	PVC/EVA 5/95	28500	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	含 PVC	0.718	199062	含 PVC
3	PVC/EVA 10/90	57000	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	含 PVC	0.725	105288	含 PVC
4	PVC/EVA 20/80	114000	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	含 PVC	0.768	202742	含 PVC
5	PVC/EVA 30/70	171000	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	含 PVC	0.789	292079	含 PVC
6	PVC/EVA 40/60	228000	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	疑似含 PVC	0.810	396782	含 PVC
7	PVC/EVA 50/50	285000	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	含 PVC	0.765	296225	含 PVC
8	PVC/EVA 60/40	282354	疑似 Ethylene/ Vinyl Acetate Copolymer	-	含 PVC	0.806	443872	含 PVC
9	PVC/NBR 30/70	96079	疑似 PVC+Butadiene	-	含 PVC	0.862	126184	含 PVC
10	PVC/NBR 60/40	76163	疑似 PVC+Acetate	-	含 PVC	0.881	175561	含 PVC
11	PVC/ABS 40/60	47236	疑似 PVC+PS	-	含 PVC	0.826	296789	含 PVC
12	PVC/ABS 60/40	116040	疑似 PVC+PE	-	含 PVC	0.89	752903	含 PVC
13	PVC/ABS 70/30	283647	疑似 PPVC+PS	-	含 PVC	0.743	364295	含 PVC
14	PVC/PMMA 70/30	205288	疑似 PVC+PMMA	-	含 PVC	0.827	379853	含 PVC
15	PVC/PMMA 80/20	257044	疑似 Poly(octadecyl acrylate)	-	含 PVC	0.794	432966	含 PVC
16	PVC/TPU 53/47	129826	疑似 PVC+Estane	-	含 PVC	0.741	310927	含 PVC
17	容器附件 爪蓋內墊	57864	疑似 PVC+PET	-	含 PVC	0.757	367557	含 PVC
18	容器附件 爪蓋內墊	136712	疑似 PCTG	-	含 PVC	0.876	421664	含 PVC

表三、各型態之樣品分析結果 (續)

編號	樣品名稱	第一階段 XRF 氯含量 (ppm)	第一階段 IR 分析結果	第一階段 IR 分析 Q 值	第二階段 IR 分析結果	第二階段 IR 分析 Q 值	第二階段 XRF 氯含量 (ppm)	判定結果
19	容器附件 爪蓋內墊	75839	疑似 PCTG	-	含 PVC	0.785	451159	含 PVC
20	容器附件 爪蓋內墊	51533	疑似磷脂類	-	含 PVC	0.921	126184	含 PVC
21	容器附件 爪蓋內墊	39824	疑似 PMMA	-	含 PVC	0.895	175561	含 PVC
22	容器附件 蓋子	165424	含 PVC	0.866				
23	容器包裝	302384	含 PVC	0.889				
24	容器包裝	142840	含 PVC	0.868				
25	容器包裝	145618	含 PVC	0.876				
26	容器包裝	274629	含 PVC	0.834				
27	容器包裝	413593	含 PVC	0.889				
28	容器附件 爪蓋內墊	277964	含 PVC	0.899				
29	容器附件 爪蓋內墊	226701	含 PVC	0.895				
30	容器附件 爪蓋內墊	515023	含 PVC	0.861				



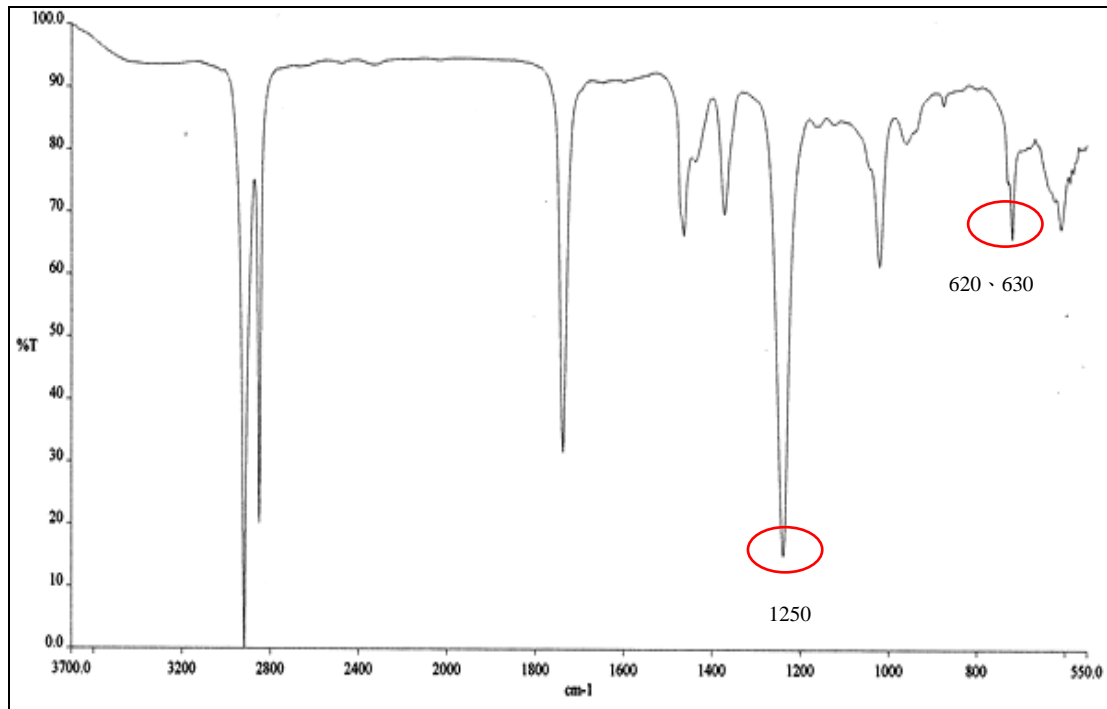
圖一、含聚氯乙烯檢測流程圖

附錄一

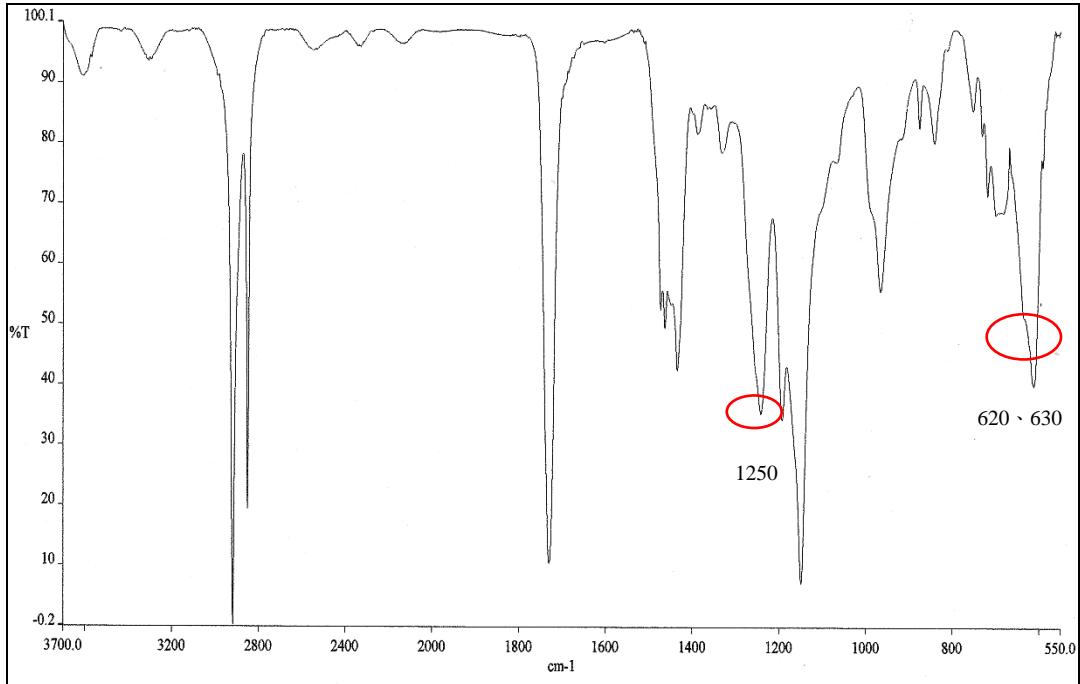
典型 PVC 合膠之 IR 參考圖譜

編號	材質種類	成份比例(重量百分比, W/W%)
No.1	PVC/EVA	(50/50)
No.2	PVC/PMMA	(70/30)
No.3	PVC/ABS	(40/60)
No.4	PVC/NBR	(30/70)
No.5	PVC/TPU	(53/47)
No.6	PVC/ Plasticizer	
No.7	Chlorinated Polyethylene (CPE)	
No.8	Polyvinylidene chloride (PVDC)	
No.9	VC/VA copolymer (C-15)	
No.10	Vinylidene chloride/Vinyl chloride copolymer	
No.11	Homo-Polyvinyl chloride (PVC)	

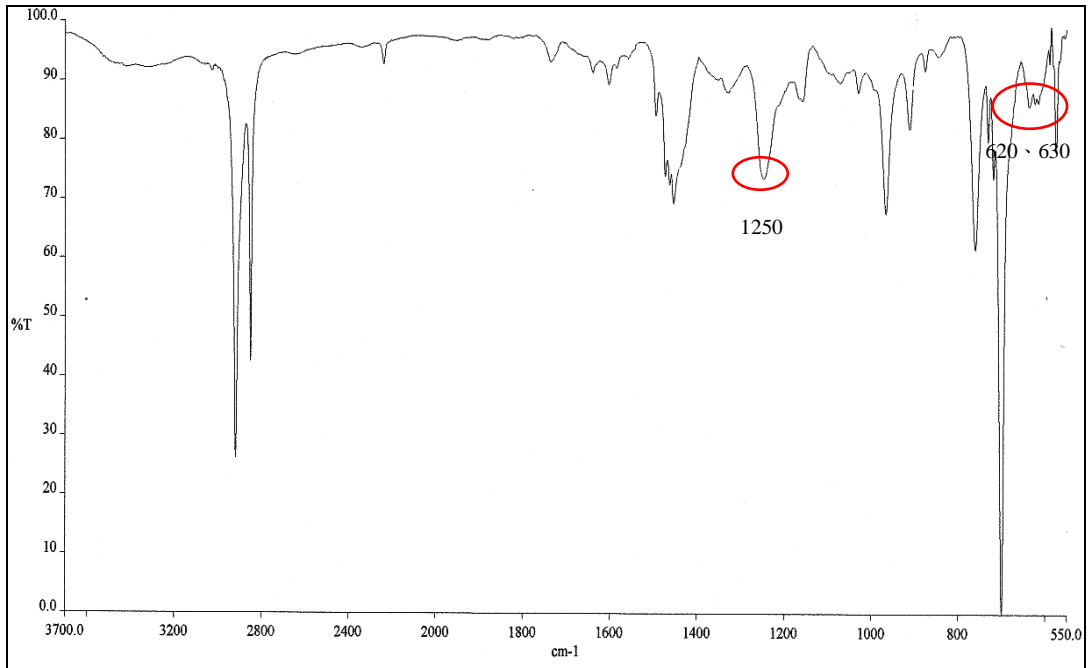
No.1 PVC/EVA (50/50)



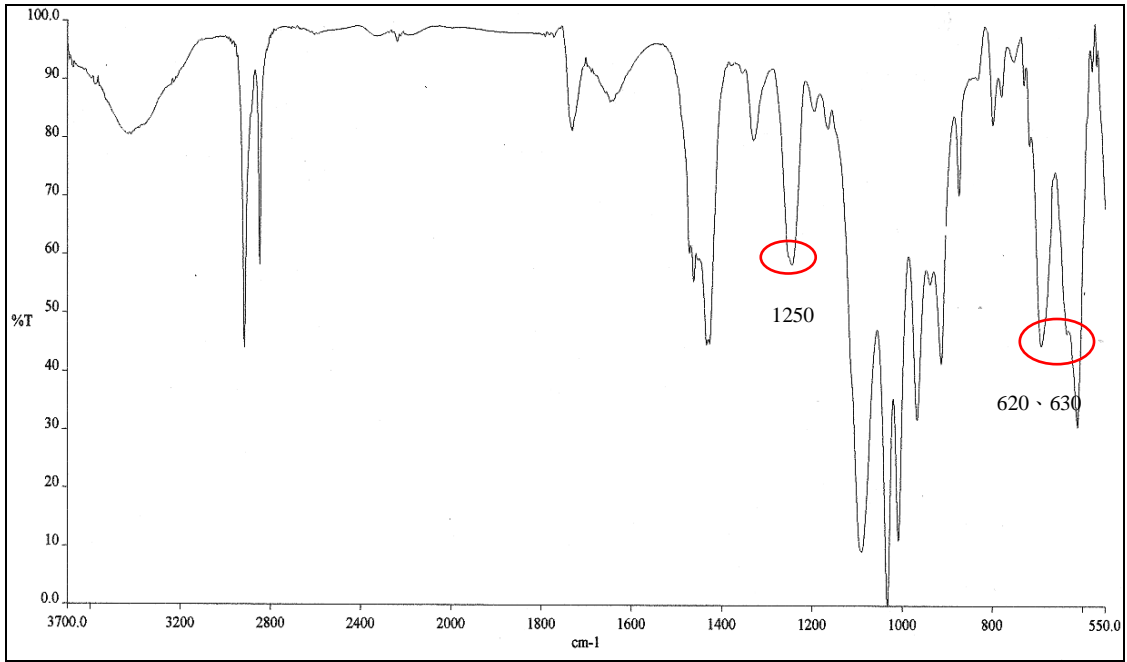
No.2 PVC/PMMA (70/30)



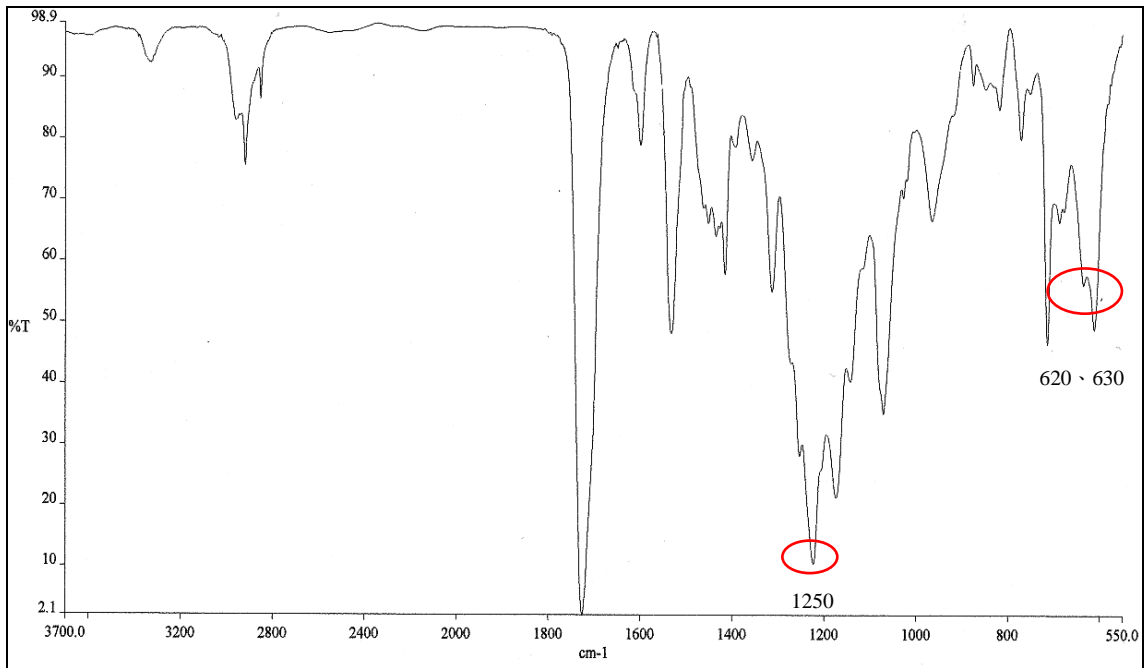
No.3 PVC/ABS (40/60)



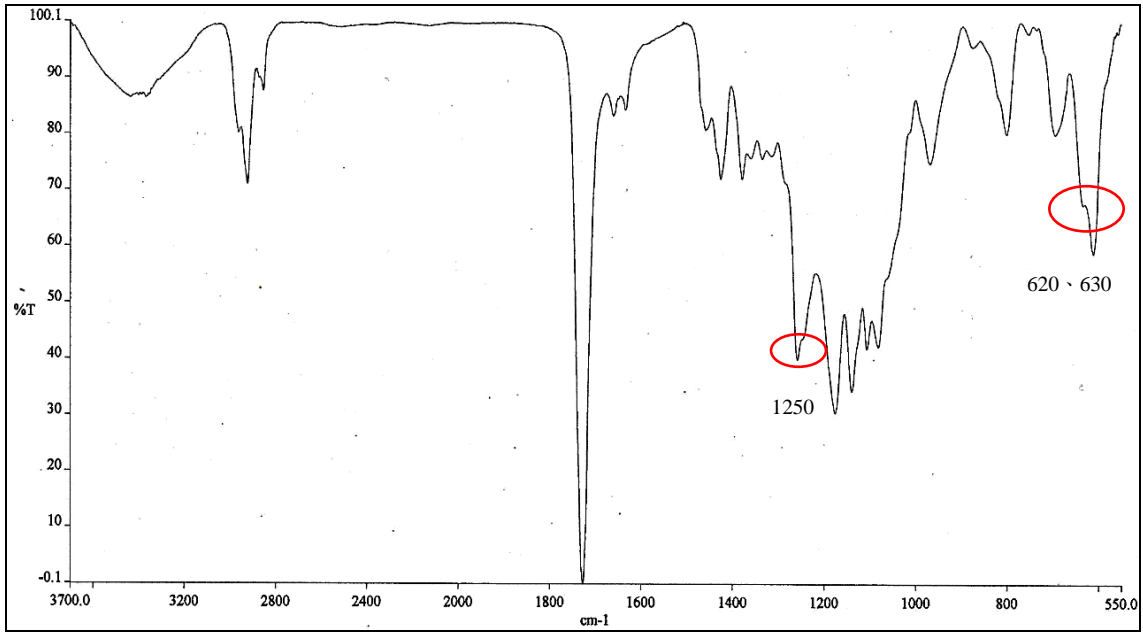
No.4 PVC/NBR (60/40)



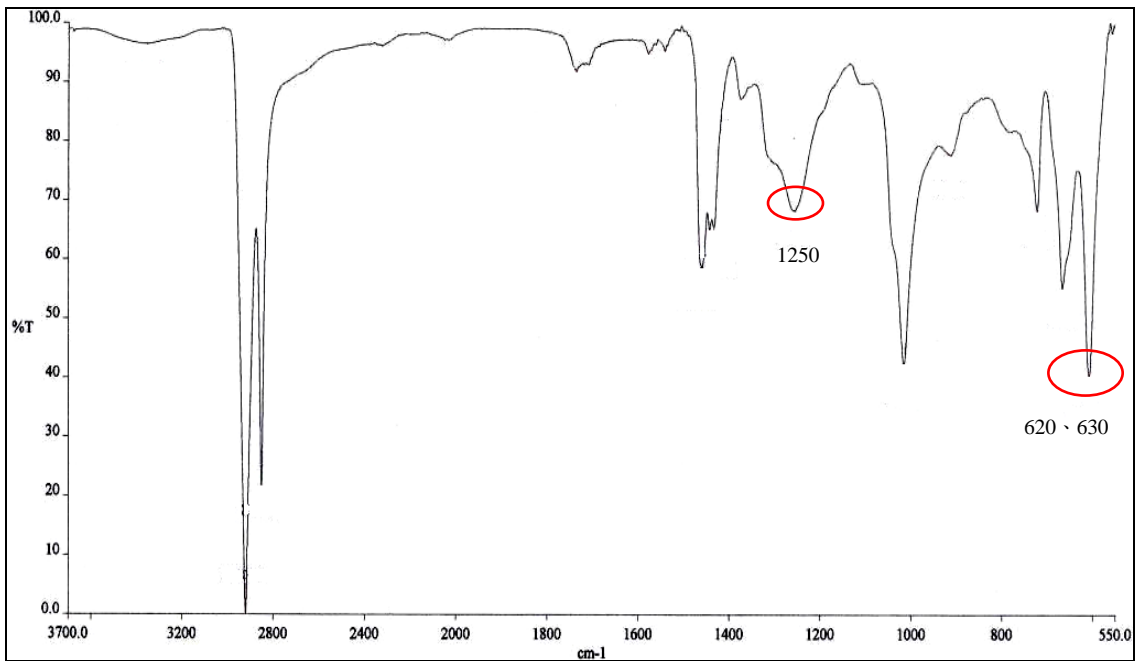
No.5 PVC/TPU (53/47)



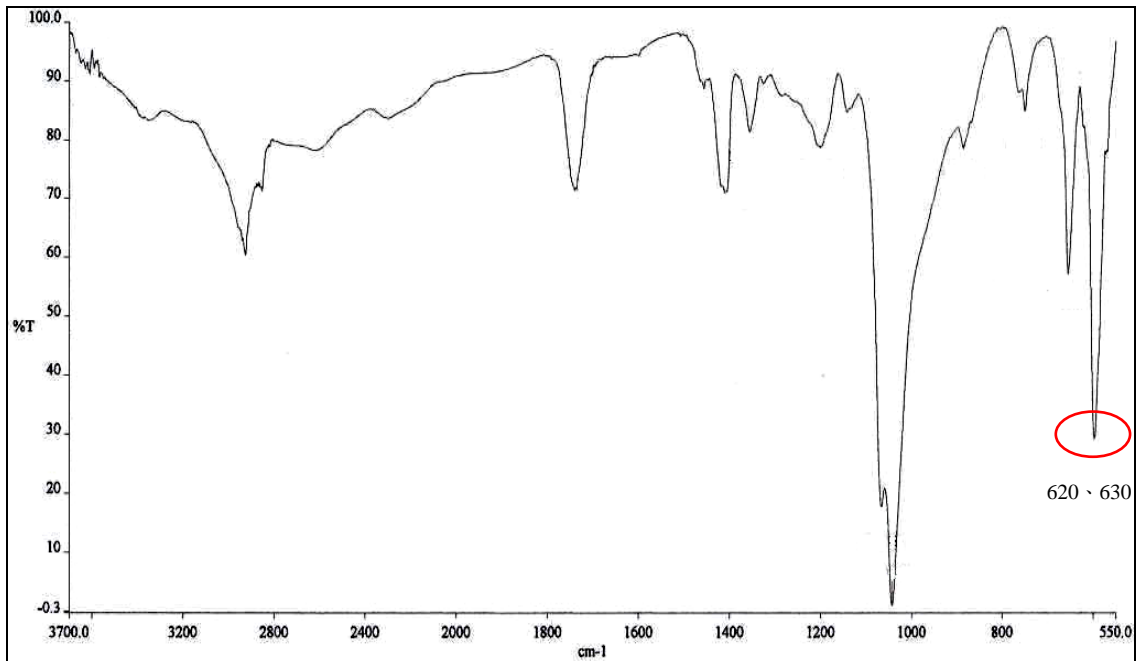
No.6 PVC/ Plasticizer



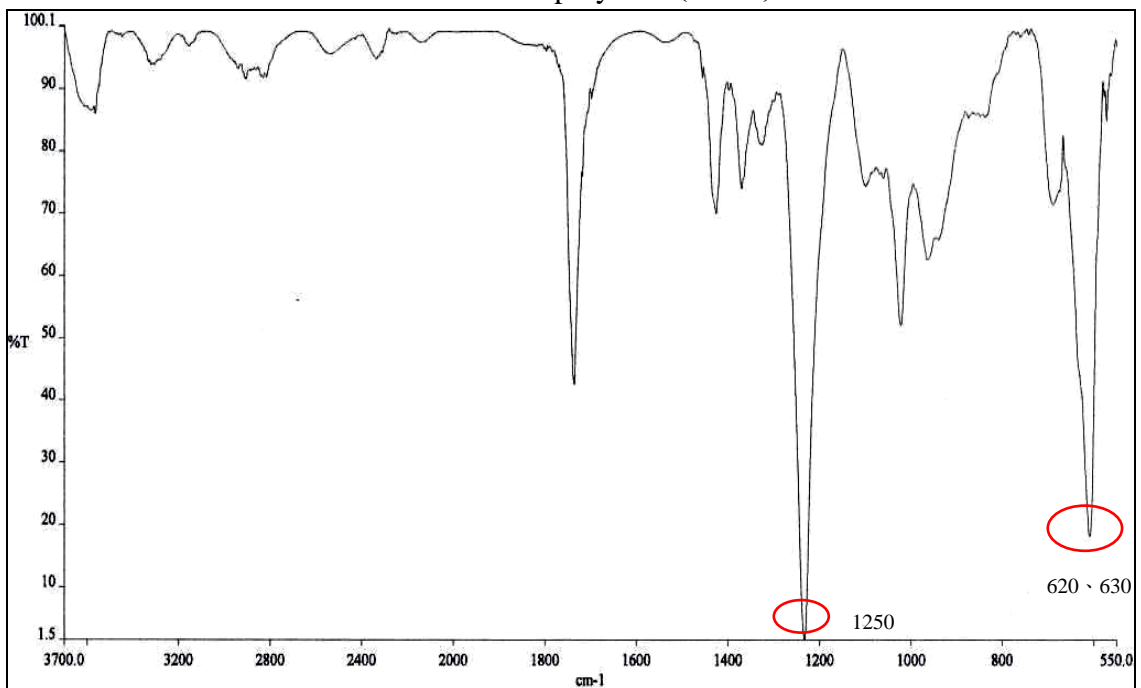
No.7 Chlorinated Polyethylene (CPE)



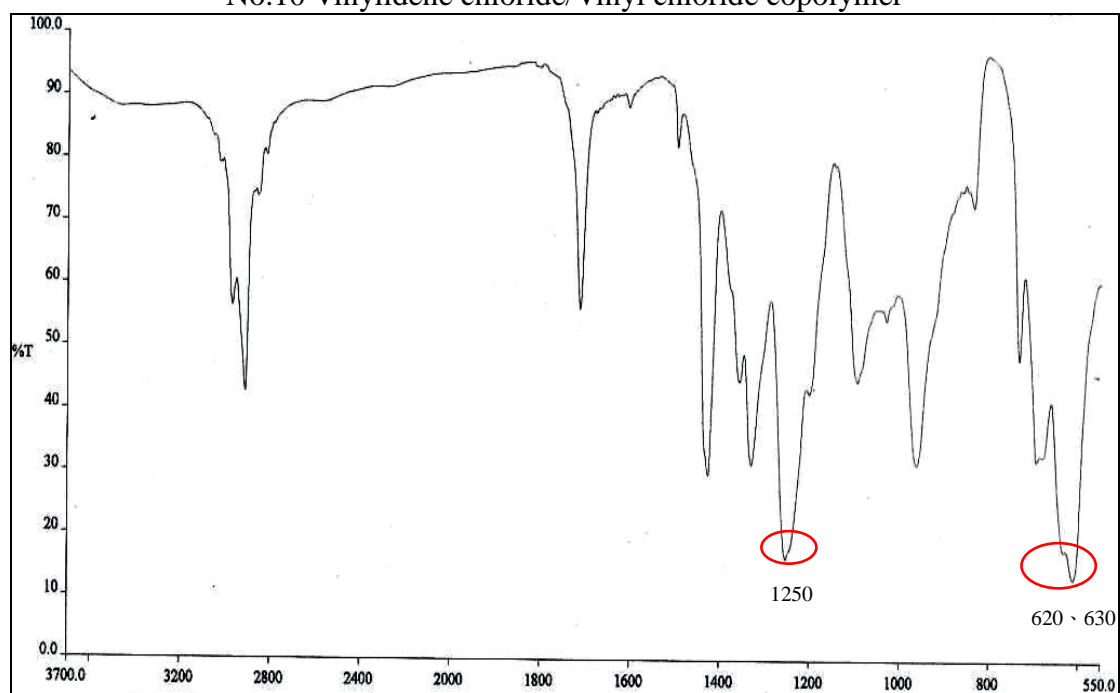
No.8 Polyvinylidene chloride (PVDC)



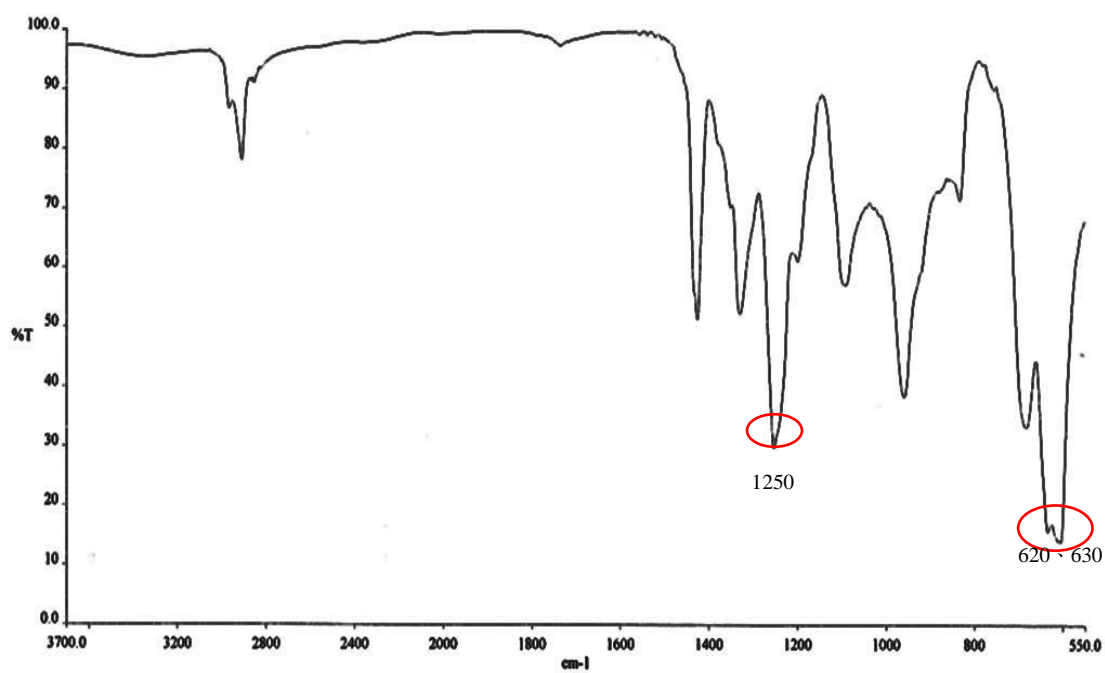
No.9 VC/VA copolymer (C-15)



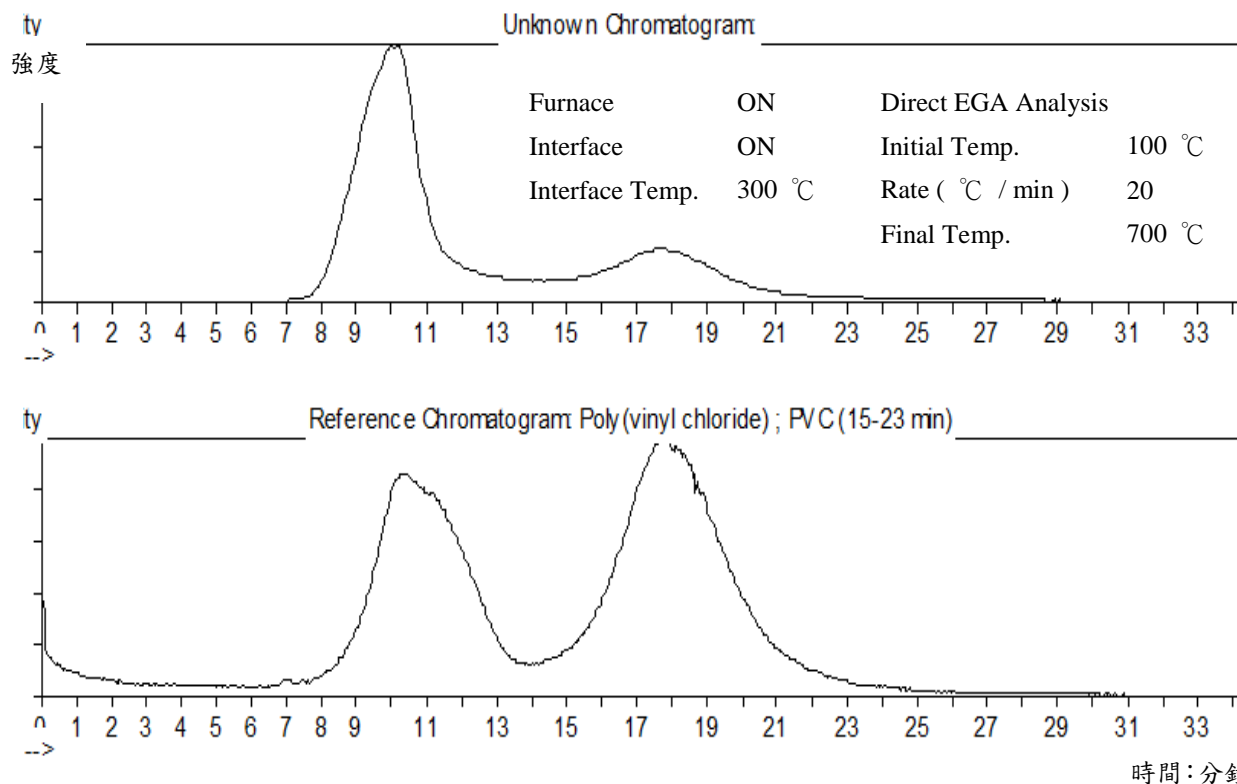
No.10 Vinylidene chloride/Vinyl chloride copolymer



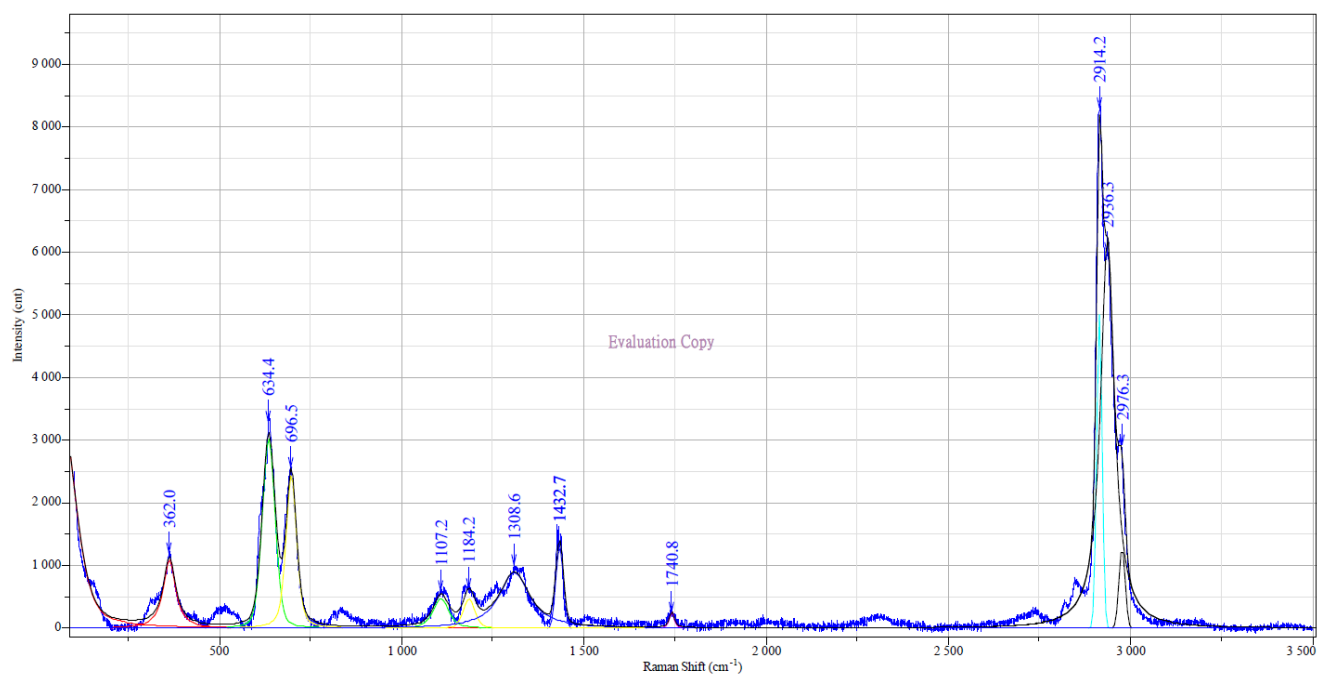
No.11 Homo-Polyvinyl chloride



附錄二 氯乙烯/偏二氯乙烯共聚合物之熱裂解 GC/MS 及拉曼光譜圖



熱裂解 GC/MS 圖



PVC 標準品之拉曼光譜圖