



空氣中氯乙烯單體檢驗法—採樣袋填充管柱氣層析法

中華民國81年12月17日(81)環署檢字第50543號公告

NIEA A805.10T

中華民國100年8月11日環署檢字第1000068920號公告修正為NIEA A805.11C



一、方法概要

排放管道與空氣之氣體以附採樣袋之採樣箱依間接採樣法採集。採集之氣體攜回實驗室後，不經前處理以注射針筒注入定量體積至氣相層析儀，並利用火焰離子化偵測器檢測其中氯乙烯單體(Vinyl-Chloride Monomer, VCM)濃度。

二、適用範圍

本方法適用於分析排放管道與大氣及周界空氣中之氯乙烯單體，其偵測極限為 0.04ppm。

三、干擾

本方法樣品不需要經過繁複之前處理，故可能對分析造成之干擾主要來自於採樣裝置。其他干擾物質則為與氯乙烯存於空氣中之有機物質(表一)，這些物質須靠適當的層析管柱加以分離。不論裝填氯乙烯標準品或實際充填試樣之採樣袋均以使用一次為原則，不再重覆利用以避免干擾。

四、設備

- (一) 採樣箱圓柱狀(40 cm × 70 cm)壓克力材質，附空氣進氣接頭及抽氣口(圖一)。其他氣密性良好、不易破損之硬質材料，所製容積約 30 至 70L 之採樣箱亦可使用。
- (二) 採樣幫浦隔膜式(如 SKC 公司出品，Air-check Sampler，型號 224-30)，流量在 1L/min 以上。本方法為間接採樣法，其他抽氣幫浦或採樣唧筒亦適用。
- (三) 採樣袋容量 5 至 20L，必須為無臭且對氣體之吸附性與滲透性均低之材質所製。常用採樣袋依其材質之不同可區分為下列四種：
 1. 採樣袋，A 型：多元酯薄膜材料(不包含聚乙烯，對苯二甲酸鹽可塑劑添加物)，薄膜厚度為 38 μm 至 100 μm。
 2. 採樣袋，D 型：鋁化多元酯薄膜材料，密接型，薄膜厚度為 50 μm 至 100 μm。
 3. 採樣袋，F 型：多元酯薄膜材料，密接型，薄膜厚度為 25 μm 至 38 μm，是所有採樣袋中厚度最薄的。
 4. Tedlar 採樣袋：材料為聚氟化乙烯(Polyvinyl Fluoride)薄膜，具有低滲透性及低附著性的特性。四種採樣袋以 D 型最為昂貴，Tedlar 最為便宜。
- (四) 鐵氟龍管或矽膠。
- (五) 微量注射針：氣密式注射針，體積分別為 0.5 mL、1 mL 及 5 mL。
- (六) 氣相層析儀附火焰離子化偵測器。儀器之參考操作條件如下：

注射部溫度 200 °C
 管柱溫度 70 至 90 °C
 偵測器溫度 230 °C
 載流氣體 30 mL/min
 氬氣 30 mL/min
 空氣 400 mL/min

(七) 層析管柱

1. 6' × 1/8" (外徑)不銹鋼管柱，填充物為 60/80meshChromosorb102 (圖二)。
2. 6' × 1/8" (外徑)不銹鋼管柱，填充物為 80/100meshPorapakQS (圖三)。
- 3.其他固定相性質相似之層析管柱。

註 1：層析管柱之選擇，視所選用之分離管柱與干擾物質之存在與否做適當之調整，參考表一。

(八) 氬氣：純度為 99.99 % 以上，並使用去水、去氧與去碳氫化合物裝置。

(九) 聚乙烯保護帽：採完樣後蓋住玻璃管柱兩端及排氣口。

(十) 流量計與氣體壓力調節閥。

(十一) 排煙櫃(具廢氣處理設備者)。

(十二) 動態稀釋儀(Dynamicdiluter)。

五、試劑

氯乙烯標準品：裝於鋼瓶，至少應有二種以上不同濃度之氯乙烯標準品，並附有原廠之品質保證書。標示之純度誤差要小於± 3 %，且註明使用期限。其他氯乙烯標準品可以鋼瓶內之氯乙烯標準品以零值空氣或氬氣加以稀釋配製。

六、採樣及保存

(一) 採樣

- 1.採樣袋預先以純淨空氣或高純氬氣充分置換 2 ~ 3 次後，將袋內之空氣全部擠壓出來。
- 2.將採樣袋置於採樣箱內，採樣口與採樣箱上之鐵氟龍活栓或不銹鋼接頭連接，氣體導管進口置於排氣管道內直接與大氣接觸，用以分別採集煙道排氣或周界空氣。
- 3.採樣箱的另一端活栓與採樣幫浦連接，如圖一。
- 4.打開二端之活栓啟動採樣幫浦或壓擠採樣唧筒至試樣氣體充滿採樣袋為止。
- 5.採樣時間約 1 ~ 5 分鐘視採樣體積及抽氣裝置而定。
- 6.採樣結束後，應記錄幫浦之流速及型號並登記採樣時間、壓力及溫度。

(二) 樣品保存

採樣後，採樣袋應立即攜回實驗室分析。樣品於運送及儲存過程應盡量避免光照，並置放於陰涼處及遠離熱源。所有的樣品儘可能於採樣後 24 小時內完成分析。但為確保分析結果之可靠性，所有樣品儲存不得超過 7 天。

七、步驟

(一) 標準氣體之配置

- 1.不同濃度之氯乙烯標準氣體可直接採購或以經確認之高濃度氯乙烯標準品於實驗室中配製。實驗室配製應以氣體鋼瓶或大氣稀釋法製備於採樣袋中，或以稀釋儀同時

導入氯乙烯標準品及零值空氣以產生動態稀釋之氣體。

- 2.至少須要製備三種不同濃度之標準氣體，其中一個濃度接近但高於方法偵測極限另外之濃度則應涵蓋待測樣品之濃度範圍。
- 3.配製好之標準氣體如經適當之儲存可使用 7 天左右，超過 7 天之期限則應再行製備新的標準氣體。標準氣體應隨時查核其有效性。
- 4.另外配製一種獨立來源之標準氣體做為品管查核樣品。

(二) 檢量線之建立 氣相層析儀偵測系統之校正與空氣試樣之檢測可以下述方法所獲得之檢量線來確認。其方法為：

- 1.調整氣相層析儀使其達於穩定狀態，以氣密式注射針注入 1mL 濃度約 100ppm 之標準氣體得一層析圖譜。
- 2.以注射針分別注入一定體積(1mL)之各種濃度氯乙烯校正用標準氣體作成檢量線，並記錄其波峰面積。另以氯乙烯之注入量對其感應波峰之面積作圖求出感應因子(ResponseFactor ， RF)。
- 3.在檢量線範圍內若待測氯乙烯之波峰面積對注射量之感應因子的相對偏差不在± 15 %範圍內時，須採用檢量線校正。

(三) 檢量線校正

氯乙烯之感應因子可能會隨時變動，因此在每一工作天時，必須查核檢量線之適用性，其方法如下：注射一種濃度以上之校正標準氣體，若所得之感應因子與原濃度所使用之感應因子值差異在± 15 %以內，則原來之檢量線仍然適用，否則須配製新的校正用標準氣體，並得到新的感應因子。

(四) 樣品之測定

- 1.將氣相層析儀之管柱、注射口及偵測器之溫度分別設定在 70 至 90 °C 、 200 °C 及 230 °C 並調整空氣與氫氣之流量至適當比例(約為 10 : 1)。
- 2.以純度在 99.99 %以上之氫氣為載流氣體，流速則維持在 30mL/min 以上。
- 3.層析儀須要預先熱機使獲得穩定狀態，將氣相層析儀之靈敏度儘可能放大，使記錄器或積分儀之基準線維持水平。
- 4.以高純度氫氣或新鮮之空氣沖洗氣密式注射針筒約 10 次。
- 5.將沖洗淨之氣體注射針插入採樣袋，並拉動注射針推桿以空氣試樣再沖洗注射針筒約 3 次。
- 6.抽取空氣試樣 1mL 注入氣相層析儀中分析，並記錄氯乙烯滯留時間及感應波峰之面積，注射之體積須要準確，但可隨試樣中氯乙烯之濃度而作彈性增減。

註、作業安全

氯乙烯為危害性物質。分析人員應盡可能減少曝露於此環境中，所有標準品的配製、樣品稀釋、採樣袋及注射針筒之清洗均應於排煙櫃中進行。並應戴上安全口罩並避免與氯乙烯直接接觸。氣相層析儀之排氣口須有管線將廢氣引至排氣處理設備中處理，並隨時對環境採樣分析，以確保安全。

八、結果處理

精確吸取待測氣體及接近待測氣體濃度之標準氣體，分別注入氣相層析儀中進行檢測，則待測氣體中氯乙烯之濃度(C_v ， ppmv)，可依下列公式求得：

$$C_v = \frac{A_v \times C_s \times V_s}{A_s \times V_v}$$

A_v : 待測氣體中氯乙烯之波峰面積

C_s : 氯乙烯標準品之濃度(ppmv)

A_s : 氯乙烯標準品之波峰面積

V_v : 待測氣體之注入體積(mL)

V_s : 氯乙烯標準品之注入體積(mL)

九、品質管制

(一) 實驗室查核

為確保分析結果之可靠性，在分析真實樣品之前，應先完成下列試驗：

- 1.系統空白或儀器空白試驗以氮氣或零值空氣代替空氣試樣，進行採樣袋採樣工作，並以注射針筒取樣注入層析儀中分析，以確保整個採樣設備及層析儀分析過程中沒有污染及干擾物質出現。
- 2.品質查核樣品試驗為確保分析結果之可信度，必須以標準品配製具有代表性之空氣樣品，然後依採樣及分析步驟完成檢測。若其回收率不在 80 至 110 % 之間，其標準偏差不在 ± 15 % 時，須查明原因並改正之。

(二) 儀器偵測極限

為確保分析結果之可靠性，實驗室必須先求得儀器之偵測極限。其方法係首先配製一系列不同濃度之氯乙烯標準氣體，將儀器之感度調至最靈敏，將標準氣體由高濃度往低濃度依序注入層析儀中，當有下列情形發生時，該濃度即視為儀器之偵測極限。

樣品之訊號為雜訊的 2 至 5 倍時。

在檢量線範圍中有明顯的感度轉折點。

儀器本身之極限。

儀器的偵測極限會隨不同的分析條件、儀器種類與型號及操作環境而有不同，應於每季或更換新儀器或改變分析條件時即測定之。

(三) 方法偵測極限

依九、(二)中所測得之儀器偵測極限值配製濃度在 3 至 10 倍儀器偵測極限範圍內之 3 種不同濃度標準品。將每一種標準氣體依六至七所述之採樣及分析步驟，分別分析操作七次。由各濃度七次之分析結果，計算信號值之標準偏差值(σ)，並以標準偏差對各對應濃度(C)作圖，繪一直線，可得下式： $\sigma = A \times C + B$

依上式取 3 倍 B 值即為方法偵測極限。

(四) 重覆分析

於分析真實樣品時，每一批樣品須作重覆分析，其頻率至少為該批次樣品數目之 10 %。

(五) 真實樣品添加測試

從事真實樣品分析時，應添加適量之標準氣體於真實樣品中，以檢驗回收率，其頻率至少為該批次空氣試樣之 10 %。若每月分析之樣品數不超過 10 個，則每月至少要做一個樣品添加分析。

十、精密度與準確度

(略)

十一、參考文獻

- (一) U.S.EPAMethod106 (1982), DeterminationofVinylChlorideFromStationarySources 。
- (二) AmericanIndustrialHygieneAssociation (1976),
ImprovedMethodsforSamplingandAnalysisofVinylChloride 。
- (三) 環保署(81 年), VCM 採樣標準方法之研討, EPA-81-E3S 2-09-01

表一、對氯乙烯有干擾之化合物之相對滯留時間(氯乙烯=1.0)

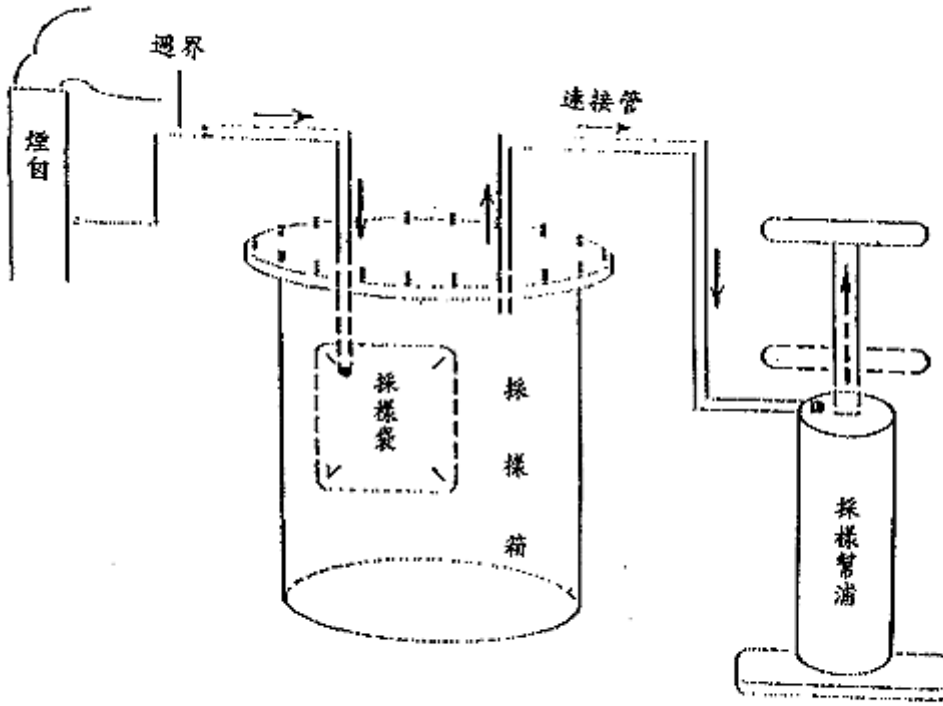
化合物	Chromosorb 102	Chromosorb 102	Porapak QS	0.4% Carbowax 1500 on Carbopak A
甲烷	0.15	-	0.005	0.20
乙烷	0.21	-	-	0.29
乙烯	0.21	0.33	-	0.26
1,1 - 二氯乙烷	-	0.33	-	0.63
丙烯	-	0.02	0.46	0.63
丙烷	0.54	-	0.52	0.63
甲烷乙炔	-	-	0.56	-
氯甲烷	0.63	-	0.57	0.45
1,1 - 二氯乙烷	-	0.51	-	-
氯二氟甲烷	-	0.53	-	-
環丙烷	-	-	0.59	-
甲醛	-	-	0.62	-
1 - 氯 - 1,1 - 二氯乙烷	-	0.92	-	-
乙醛	0.93	-	0.95	0.77
二氯四氟乙烷	-	1.21	-	-
異丁烷	1.22	-	-	-
異丁烯	1.37	1.25	-	-
甲醇	-	-	-	1.38
1,3 - 丁二烯	1.57	1.27	-	-
1 - 丁烯	1.43	1.30	-	-
乙烯基甲基醚	-	1.36	-	-
反 - 2 - 丁烯	1.57	1.38	-	2.92
氯乙烷	1.78	-	-	1.54
順 - 2 - 丁烯	1.73	1.43	-	-
溴乙烷	-	1.85	-	-
1,1 - 二氯乙烷	2.00	-	-	-

註：(a)6' X 1/8",Chromosorb 102 (80/100mesh) , 於100°C

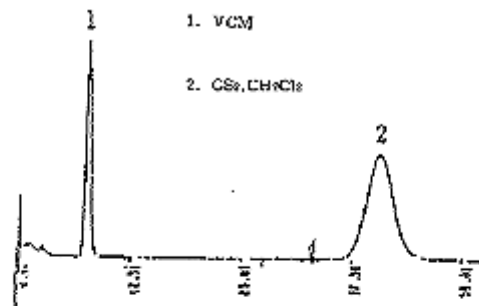
(b)6' X 1/8",Chromosorb 102 (80/100mesh) , 於145°C

(c)6' X 1/8",Porapak QS(80/100mesh) , 於100°C

(d)6' X 1/8",0.4% Carbowax 1500 on Carbopak A , 於室溫



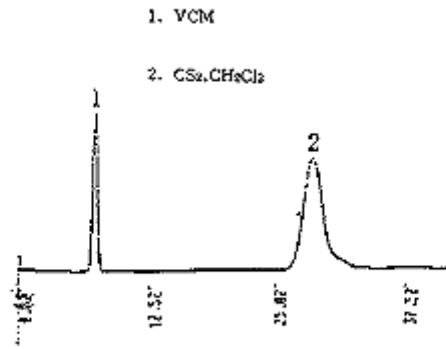
圖一 採樣配製圖



測試條件：

Chromosorb 102 80/80 mesh	
注射器溫度	200 °C
偵測器溫度	230 °C
管柱溫度	70 °C
載流氣體	29.1 mL/min
VCM 滯留時間	7.923 min
CSe, CH ₂ Cl ₂ 滯留時間	40.830 min

圖二 氯乙烯層析圖



測試條件：

Porapak QS 80/100 mesh	
注射器溫度	200 ℃
偵測器溫度	330 ℃
管柱溫度	90 ℃
載流氣體	28.3 mL/min
VCM 滯留時間	7.530 min
CS ₂ , CH ₂ Cl ₂ 滯留時間	28.706 min

圖三 氯乙烯層析圖