

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA2305(等級 A) 硫化氫

hydrogen sulfide

編輯日期：10/30/2003

容許濃度

參考資料：OSHA ID-141(1/15/1974) [1]

行政院勞工委員會：10 ppm (高)

分子式：H<sub>2</sub>S

OSHA：10.00 ppm；STEL 15 ppm

NIOSH：C 10 ppm/10 min [1]

分子量：34.08

ACGIH：10 ppm；STEL 15 ppm

別名：sulfuretted hydrogen

(1 ppm = 1.421 mg/m<sup>3</sup>)

基本物性：

氣態：無色、可燃、具腐卵味

CAS No.：7783-06-4

沸點：-61.8 □

熔點：-82.9 □

比重：1.192 (air=1)

| 採樣 [1]                                                   | 分 析                                                                                             |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 採樣介質：小型衝擊式採樣器(含 10 mL 吸收液)                               | 儀 器：UV/VIS spectrophotometry                                                                    |
| 流 率：5~100 mL/min                                         | 分析物：硫離子                                                                                         |
| 採樣體積：最小：0.75 L @ 5 ppm<br>最大：10 L @ 10 ppm               | 顯色劑：aqueous solution of sulfuric acid and<br>N-N-dimethyl-p-phenylenediamine<br>dihydrochloride |
| 樣本運送：例行性                                                 | 偵測波長：670 nm                                                                                     |
| 樣本穩定性：採樣後一天分析完畢                                          | 光 徑：1 cm                                                                                        |
| 現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需<br>二個以上。                            | 標準樣本：Na <sub>2</sub> S 於顯色劑中                                                                    |
| 準 確 度                                                    | 檢量線範圍：0.5~12 µg/mL                                                                              |
| 範 圍：0.02~1.2 ppm.<br>(每個樣本含 5.0-120 µg H <sub>2</sub> S) | 可量化最低量：5.0 µg/樣本                                                                                |
| 偏 差：未測試                                                  | 分析變異係數(CVa)：0.01 %                                                                              |
| 總變異係數(CV <sub>T</sub> )：0.02 % [8]                       |                                                                                                 |
| 準確度：未測試                                                  |                                                                                                 |

適用範圍：本方法的有效分析範圍是 0.02~1.20 ppm。

干 擾：二氧化硫會抑制顯色，可加入氯化鐵溶液降低干擾。二氧化氮及臭氧也會產生干擾，導致負偏差現象。

安全衛生注意事項：硫化氫危害分類屬 2.3，2.1。健康危害效應上會刺激呼吸系統，濃度高時會引起肺水腫，甚致死亡。可能造成眼睛失明。其暴露症候有刺激感、肺水腫、暈眩、頭痛、支氣管炎、消化不良、失去意識、流淚等。

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 吸附劑：取 4.3 g 的硫酸鎘(試藥級)，0.3 g 的氫氧化鈉(試藥級)和 10 g 的 Stractan 10(Arabinogalatan) (試藥級)以去離子水稀釋至 1 L，此試劑怕光且只可放置 3 ~5 天。
- 1.2 顯色劑儲備溶液：取 50 mL 的濃硫酸(試藥級)加 30 ml 的去離子水混合冷卻後，再加入 12 g N-N-dimethyl-p-phenylenediamine dihydrochloride(試藥級)，配製後須冷藏。
- 1.3 顯色劑：取 5 mL 的顯色劑儲備溶液，以 1:1 的硫酸(試藥級)稀釋至 200 mL。
- 1.4 檢量儲備溶液(calibration stock solution)：取 1.200 g 的  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7-9 \text{H}_2\text{O}$ (試藥級)溶於去離子水，稀釋至 1 L，再利用碘滴定法，標定硫離子含量。
- 1.5 蒸餾水或去離子水，須加熱煮沸 30 分鐘以上。
- 1.6 氯化鐵溶液：取 25 g 的氯化鐵( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (試藥級)，以去離子水稀釋至 100 mL。
- 1.7 磷酸銨溶液：取 40 g 的磷酸銨( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ ) (試藥級)，以去離子水稀釋至 100 mL。
- 1.8 硫代硫酸鈉標準溶液(0.1N) (試藥級)：取市售標準溶液以去離子水稀釋至 1 L。
- 1.9 碘標準溶液(0.1N) (試藥級)：取市售標準溶液以去離子水稀釋至 1 L。
- 1.10 澱粉指示劑：取 0.2 g 的澱粉以去離子水稀釋至 10 mL。
- 1.11 0.1 N 鹽酸：取 6.8 mL 鹽酸(試藥級)，以去離子水稀釋至 1 L。

## 2. 設備

- 2.1 捕集設備：吸附劑 10 mL 置於 impinger 中，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：流率約 5~100 mL/min。
- 2.3 紫外光/可見光分光光度儀：偵測波長：670 nm。
- 2.4 25 mL、50 mL 及 100 mL 量瓶。
- 2.5 1 mL、2 mL、5 mL 吸管。
- 2.6 20 mL 樣本瓶，附鐵氟龍內襯的蓋子。

## 3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結小型衝擊式採集瓶(含 10 mL 吸附劑)，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 5~100 mL/min，應採集的空氣體積約 0.75

L~10 L。

#### 4. 脫附效率測定與樣本脫附:

##### 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 於 20 mL 樣本瓶中加入吸附劑 10 mL，添加已知量的硫化氫於 midget impinger 中。添加量為 25.6~102.4 µg。

4.1.3 蓋上蓋子，並以石蠟薄膜（parafilm）加封，冷藏靜置過夜。

4.1.5 加入顯色劑等溶液後，進行分析。

4.1.6 以分析物回收質量除以添加質量，計算脫附效率。

##### 4.2 樣本脫附

4.2.1 取下捕集設備，將樣本及空白樣本分別加入 1.5 mL 顯色劑，並充分搖盪。

4.2.2 加入氯化鐵溶液 1 滴，並充分搖盪。

4.2.3 將樣本及空白樣本，放至乾淨的 10 mL 量瓶中。

4.2.4 加入磷酸銨溶液 1 滴，並充分搖盪使溶液的黃色退去。

4.2.5 再稀釋至定量，充分搖盪後，至少靜置 30 分鐘，以紫外光/可見光分光光度儀測定之。

#### 5. 檢量線製作與品管

##### 5.1 檢量線製作

5.1.1 見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」之檢量線製作與品管 [3]。

5.1.2 檢量線標準溶液配製：取已配製之檢量線儲備溶液 100 mL 硫化鈉水溶液，加入 20 mL 之 0.1 N 碘標準溶液，加入 2 mL 澱粉指示劑，並加入 20 mL 之 0.1 N HCl，以 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液標定，換算硫離子濃度。

註：硫離子不穩定必需每天標定。

5.1.3 加已知量的已標定硫離子濃度的標準溶液，於盛有吸附劑的 10 mL 定量瓶中，再稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍為 0.5-12.0 µg/mL。

註：至少應配製 5 種不同濃度的標準溶液，以建立檢量線。

5.1.4 將樣本、標準溶液與空白樣本同批一起分析。

5.1.5 以吸光度對溶液絕對量(µg)，繪製檢量線。

##### 5.2 品質管制

5.2.1 見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」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 | 紫外光/可見光分光光度儀 |
| 波 長 | 670 nm       |
| 光 徑 | 1 cm         |

### 6.2 測定標準溶液、樣本、空白樣本的吸光度，並加以記錄。

註：如果樣本的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以去離子水稀釋之重新測量，計算濃度時，需乘以稀釋倍數。

### 6.3 脫附效率\*

| 化合物 | **<br>容許濃度<br>(ppm) | 相當採樣<br>體 積<br>(L) | 添加量<br>(μg/樣本) | 平均回收率<br>(%) | 分析變異<br>係數CVa<br>(%) |
|-----|---------------------|--------------------|----------------|--------------|----------------------|
| 硫化氫 | 10                  | 1.8~7.2            | 25.6~102.4     | 98.2         | 1.0                  |

\*採樣介質為小型衝擊式採集瓶(含10 mL吸附劑)。

\*\*勞委會民國84年6月之標準。

## 7. 計算

### 7.1 硫離子濃度計算：

$$[S] = \frac{(V_b - V_s) \times 0.00160 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times 10^6 \mu\text{g/g}$$

[S]：硫離子濃度 (μg/mL)

V<sub>b</sub>：硫代硫酸鈉標準溶液滴定空白所消耗的體積(mL)

V<sub>s</sub>：硫代硫酸鈉標準溶液滴定硫化鈉所消耗的體積(mL)

7.2 測量所得之樣本吸光度，代入檢量線，計算出相對應的絕對量(μg)

$$C = \frac{(C_s - C_b)}{V} \times \frac{34.08}{32.08} \text{ mg/m}^3$$

C：空氣中硫化氫濃度(mg/m<sup>3</sup>)

C<sub>s</sub>：衝擊式採集瓶中樣本所含硫離子質量(μg)

C<sub>b</sub>：衝擊式採集瓶空白樣本所含硫離子平均質量(μg)

V：採集氣體體積 (L)

## 8. 方法驗證

|                     |        |
|---------------------|--------|
|                     | 測 試 一  |
| 儀 器                 | UV/VIS |
| 波 長                 | 670 nm |
| 平均脫附效率 (%)          | 104.4  |
| CV <sub>a</sub> (%) | 4.0    |

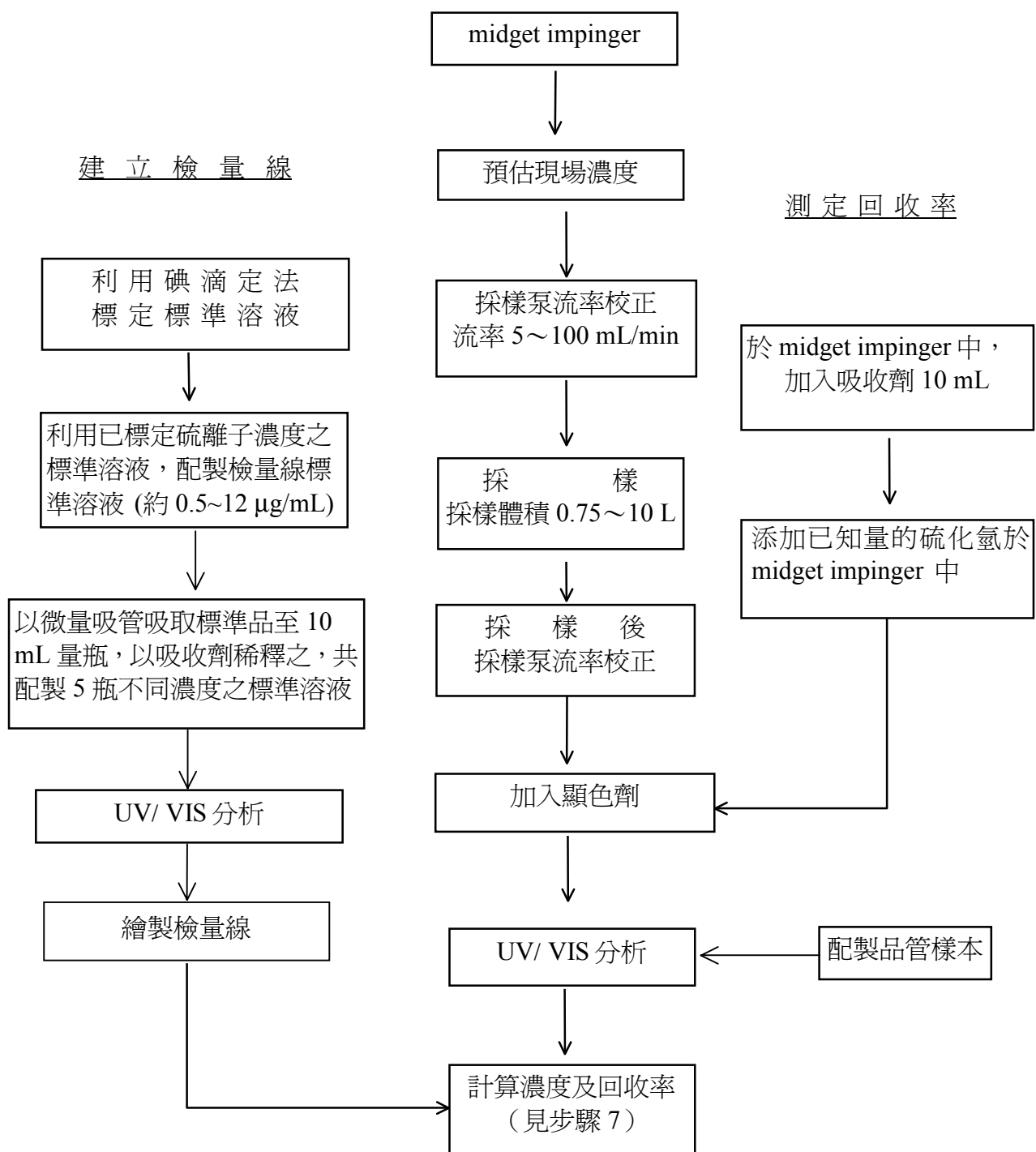
9. 高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試  
未測定。

## 10. 參考文獻

- [1] Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Hydrogen Sulfide in Workplace Atmospheres, U. S Department of Health, Education, and Welfare, Publ., NIOSH 76-149, 1976.
- [2] 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84年6月。
- [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。
- [4] "Colorimetric Determination of Nonmetals " David F. Boltz , James A. Howell ;p474-483 .
- [5] " Fundamentals of Analytical Chemistry " Douglas A Skoog , Donald M. West :2<sup>nd</sup> ed., p674.
- [6] OSHA ID-141 " Hydrogen Sulfide in Workplace Atmosphere", 1983.
- [7] Operation manual for UV/Vis absorption spectrophotometry, Perkin-Elmer, 1990.
- [8] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Chemical Hazard, U. S. Department of Health and Human Services , Publ., NIOSH 146-149, 1987.

附註一 採樣分析流程圖

硫化氫 採樣及分析



附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本方法是綜合: P&CAM 126 [3] 和 OSHA ID-141 諸方法而成。
2. OSHA ID-141 方法是利用極譜儀定量，而其採集介質為硝酸銀濾紙，其回收率為 96.8 %，全精密度偏差為 2.8 %。