

排放管道中總還原硫之檢測方法—吸收瓶法

中華民國86年5月22日（86）環署檢字第 28061號公告
NIEA A438.70C

一、方法概要

本方法利用檸檬酸緩衝溶液先將排放管道氣體中的二氧化硫，選擇性地去除。次將總還原硫(Total Reduced Sulfur,TRS)加熱氧化成二氧化硫後，以硫酸根形式收集於過氧化氫溶液中，最後利用Barium - Thorin滴定法分析總還原硫的含量。此總還原硫化合物包括硫化氫(Hydrogen sulfide)、甲硫醇(Methyl mercaptan)、硫化甲基(Dimethyl sulfide)、二硫化甲基(Dimethyl disulfide)等。為使總還原硫氧化成二氧化硫，其排放管道排氣必須含有1%以上的氧氣。

二、適用範圍

本方法可適用於排放管道排氣中總還原硫之測定。此總還原硫的化合物包括硫化氫、甲硫醇、硫化甲基及二硫化甲基。

當以2L/min抽取樣品三小時，其最低偵測極限是0.1ppm二氧化硫；若以2L/min抽取一小時，則為0.3ppm。

三、干擾

羰基硫化物(Carbonyl Sulfide)會部分氧化成二氧化硫而造成正干擾；若排放管道氣中含有碳酸鈣微粒物質，一旦進入含有檸檬酸緩衝溶液之二氧化硫清除器(SO₂ scrubber)會引起負干擾；因為這些粒狀物質會使pH值變大，而使硫化氫在氧化之前即被吸收。若碳酸鈣進入過氧化氫溶液中被吸收時，其鈣和硫酸根離子會產生沉澱，如此就必須用微粒過濾器來消除干擾。

四、設備

圖一為採樣設備，如下敘述：

- (一) 採樣管(Probe)：鐵氟龍管，直徑 0.6 公分，纏上抗熱黏著性膠帶，在鐵氟龍管和纖維膠帶之間放置一個可彎曲的熱電偶計。採樣管需用不銹鋼來包護，以保證在煙道內的堅硬性；在護套前放置一系列不銹鋼配件，以防止水氣和微粒進入採樣管和護套之間。又 0.6 公分有孔的鐵氟龍彎管(Teflon elbow)連接在採樣管的入口；而 2.54 公分的鐵氟龍管應連接在彎肘型管之開口端，使採樣管開口能排除微粒的流入，減少微粒吸入採樣組裝中。如圖二所述的採樣管圖。
- (二) 採樣管毛刷：有柄的尼龍豎毛刷，可清洗整支鐵氟龍採樣管。
- (三) 微粒過濾器：50 公釐鐵氟龍過濾容器中，內裝孔隙大小為 1 至 2 微米多孔性鐵氟龍過濾器，此過濾容器需置於可防止水氣凝結的熱箱中。
- (四) 二氧化硫清除器：300 mL 鐵氟龍吸收瓶三個，和一系列可彎曲且壁厚的鐵氟龍管連接，前面二個吸收瓶各含100mL 檸檬酸緩衝液，第三個吸收瓶使用前為一空瓶。插入溶液之管子尖嘴直徑應小於 3 公釐，且至少深入溶液 5 公分。

- (五) 燃燒管：直徑 2.5 公分，長 30.54 公分的石英玻璃管，其末端具 0.6 公分外徑，長 15.3 公分。此長度將足以使石英玻璃連接器維持在大氣的溫度下，以避免漏氣。或亦可使用其他的設計，在其出口裝上 90° 的玻璃彎管和一個可直接接在第一瓶過氧化氫吸收瓶的接口。
- (六) 燃燒爐：具有足夠的空間可裝上燃燒管的燃燒室，並具有溫度調節器，可將溫度維持在 800?100°C。而爐子的操作溫度應以熱電偶計來校正，以確保其準確度。
- (七) 吸收瓶：200mL 大小，具密閉性且至少有 99% 以上的收集效率。
- (八) 活塞潤滑油：不溶於丙酮，屬熱穩定之矽油脂。
- (九) 溫度計：誤差在 ?1°C 以內。
- (十) 乾燥管：內含 6 至 16 mesh 之矽膠，且在 175°C 乾燥 2 小時。
- (十一) 閥：針狀閥可調整氣體流速。
- (十二) 泵：不漏氣之隔膜式。
- (十三) 流速計：在 2L/min 流速下，其精密度在 5% 以內。
- (十四) 體積流量計：乾式氣體流量計，在 2L/min 的流速下，誤差應在 ?2% 以內。
- (十五) 聚乙烯瓶：250 mL，裝置雙氧水溶液回收樣品用。
- (十六) 氣壓計：水銀氣壓計或其它可測到 2.5mm-Hg 者。亦可從附近氣象台獲得絕對大氣壓，並換算座落高度之差距(每高 30 公尺減少 2.5mm-Hg)。
- (十七) 真空閘：至少 760mm Hg 者。採樣組裝測漏用。

五、試劑

除了特別規定外，所有試劑都必須符合美國化學會分析試劑委員會所建立的規格。若此規格無法獲得時，可選用最佳的同級品。

- (一) 去離子蒸餾水
- (二) 檸檬酸緩衝(Citrate buffer)溶液：300 g 檸檬酸鉀(Potassium citrate)(或284g檸檬酸鈉(Sodium citrate))和 41 g 無水檸檬酸 (Anhydrous citric acid)溶於 1 L 的去離子蒸餾水中，並利用檸檬酸鉀或檸檬酸來調整 pH 在 5.4 到 5.6 之間。
- (三) 3% 過氧化氫：用去離子蒸餾水稀釋 30% 過氧化氫，其比例為 1：9 (v/v)，新鮮配製。
- (四) 回收率查核氣體：配製於氮氣中之硫化氫（100 ppm 或更低）氣體應儲存於鋁製鋼瓶中。可利用硫化氫滲透管校正過之氣相層析儀來確認其濃度。至少重覆三次 20 分鐘的操作後，標準偏差不可超過 5%。在操作溫度下，經校正且確認合格之滲透裝置中所產生的硫化氫回收氣體也可以使用。而滲透裝置的流速必須是稀釋氣體的流速 3L/min，且硫化氫濃度需在煙道氣體的濃度範圍內或在標準品的 20% 以內。
- (五) 助燃氣體：此氣體應包含少於 50 ppb 還原硫化物及少於 10 ppm 碳氫化合物才可使用。助燃氣體是由下列的系統所產生：隔膜泵、矽膠乾燥管、活性碳管和流速測量裝置；即氣體是從純淨之空氣系統所產生。又鋼瓶裝壓縮氣體也可以使用。
- (六) 過氯酸鉬 (Barium perchlorate) 溶液：0.0100 N，溶解 1.95 g BaClO₄·3H₂O 於 200mL 去離子蒸餾水中，用異丙醇 (Isopropanol) 定容到 1L，此溶液必須使用已標定的硫酸標定。
- (七) Thorin 指示劑：1-(O-arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium，溶解 0.20 g 於 100mL 去離子蒸餾水中。
- (八) 異丙醇，100%。每批異丙醇應查其過氧化物的不純物。方法如下：分別配製異丙醇加 10% 碘化鉀，及去離子蒸餾水加 10% 碘化鉀等兩種溶液，測試在 352 nm 的吸光度差，兩者間的差異不可超過 0.1。
- (九) 標準硫酸溶液：0.0100 N，利用標準 0.0100 N 氫氧化鈉溶液標定。

- (十) 標準氫氧化鈉溶液：0.0100 N，利用已乾燥過鄰苯二甲酸氫鉀 (Potassium Hydrogen Phthalate, KHP)來標定。

六、採樣與保存

- (一) 視需要於採樣前，依九、(二)先進行二次各 30 分鐘系統績效查核，確保採樣系統之完整。
- (二) 氣體收集組件的配置：
1. 在燃燒管前之三瓶吸收瓶中，前二瓶各放 100mL 檸檬酸緩衝液，第三瓶維持空的。將全部吸收瓶放入冰浴中，且採樣管和過濾器的溫度高到可預防水氣之凝結，並有溫度指示器來控制。
 2. 燃燒管之後三瓶吸收瓶中，是裝 20mL 3% 過氧化氫於第一及第二吸收瓶，第三瓶也是空的，第四瓶裝上矽膠或改用乾燥的矽膠管，且全部吸收瓶應浸在冰浴中。而前後吸收瓶中的氧化燃燒爐，溫度維持在 800?1100°C。
- (三) 含檸檬酸緩衝溶液之二氧化硫清除器操作條件的設定

導引排放管道排氣通過採樣組裝的各部分及鐵氟龍吸收瓶，以設定二氧化硫清除器的操作條件。為使系統達到平衡，以 2 L/min 之速率持續 10分鐘通過。當二氧化硫清除器被調整清潔後，組合採樣裝置。進行漏氣查核（非必須的）。

漏氣查核之方法如下：先裝上合適的流速計 (0 至 40 mL/min)於乾式氣體流速計的出口，以採樣管插入真空閘。抽真空到 250mm Hg，並注意流速，若洩漏速率不大於平均採樣速率的 2%是可以接受的。建議在採樣前後均能作漏氣查核。

- (四) 樣品收集

記錄最初乾式氣體流量計和氣壓計的讀數，插入採樣管於排放管道排氣中，打開泵，調整流率約 1.0 L/min，採樣當中保持一定的流率(誤差在?10%)；至少每 5分鐘記錄氣體流量計溫度、流量計讀數及吸收管外之溫度。採樣當中多加冰塊保持氣體離開最後吸收瓶時的溫度在 20°C 或以下。採樣結束，關掉泵，從煙道取出採樣管，並記錄最後的讀數。採樣後應作漏氣查核(強制性)，若發現有漏氣，應放棄此次數據，重新採樣或依所允許的方法校正採樣的體積。

在採樣流率 2 L/min(?10% 誤差內)下可持續 1 或 3 小時；每次在換下一個採樣時，先用去離子蒸餾水沖洗採樣裝置，且更換二氧化硫清除器中的檸檬酸緩衝溶液。採樣結束後，倒掉冰水，用乾淨的空氣(用活性碳過濾或通過內含 15 mL 3% H₂O₂的吸收瓶)吹送採樣裝置 15 分鐘。

- (五) 採樣後將吸收瓶中的吸收液移到一無漏 (free leak) 的聚乙烯瓶中以便運送，並以去離子蒸餾水沖洗這三個吸收瓶和連接管，沖洗液放入相同的儲存容器。標記液體刻度，密封並確定此樣品的容器，迅速送回。

七、步驟

將採到的樣品，倒入 100 mL 的量液瓶，用去離子蒸餾水定容至標線，取出 40 mL 放入 250 mL 三角瓶，加 160 mL 100% 異丙醇和 4 滴 Thorin 指示劑，以 0.01N 過氯酸鉬滴定至粉紅色出現，記錄過氯酸鉬所使用的體積，重複並平均其滴定體積。待有一系列的樣品，並作空白實驗。而重複的滴定必須在 1% 或 0.2 mL 以內。除了 1 小時採集的樣品外，其餘依上述之方法作滴定分析。每一組樣品需執行二氧化硫查核樣品分析。

八、結果處理

- (一) 校正至標準狀況之乾式氣體體積。

$$V_{m(\text{std})} = V_m Y \frac{T_{\text{std}} P_{\text{bar}}}{T_m P_{\text{std}}} = K_1 Y \frac{V_m P_{\text{bar}}}{T_m} \quad (1)$$

其中 $K_1 = 0.3858 \text{ K/mm Hg}$

V_m = 乾式氣體流量計所測之體積，L

$V_{m(\text{std})}$ = 換算成標準狀況下的乾式氣體體積，L

Y = 乾式氣體流量計之的校正因子。

T_m = 乾式氣體流量計之平均絕對溫度，K

T_{std} = 標準狀況下絕對溫度，293K

P_{bar} = 乾式氣體流量計出口之氣體，mm Hg

P_{std} = 標準絕對氣壓，760 mm Hg

(二) 總還原硫之二氧化硫的濃度，ppm

$$C_{\text{TRS}} = K_2 \frac{(V_t - V_{\text{tb}}) N (V_{\text{soln}} / V_a)}{V_{m(\text{std})}} \quad (2)$$

其中

$$K_2 = 32.03 \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \frac{24.05 \text{ L}}{\text{mole}} \frac{1 \text{ mole}}{64.06 \text{ g}} \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \frac{1000 \mu\text{L}}{1 \text{ mL}} = 12025 \frac{\mu\text{L}}{\text{meq}}$$

C_{TRS} = 總還原硫之二氧化硫的濃度(標準狀況)，ppm

N = 過氯酸鉍滴定的當量濃度，meq/mL

V_t = 滴定樣品時所用之過氯酸鉍的體積，mL

V_{tb} = 滴定空白時所用之過氯酸鉍的體積，mL

V_{soln} = 溶液的總體積，mL，其中二氧化硫樣品為100mL

V_a = 滴定樣品時所用的體積，mL

$V_{m(\text{std})}$ = 校正到標準狀況下的乾式氣體體積，L

九、品質管制

(一) 樣品收集

一次測試操作中，含 (1) 收集三次 60 分鐘的樣品，及 (2) 收集一次 3 小時的樣品。三次測試操作，才算是一次實驗。樣品收集前或從煙道中抽去採樣管後，應作漏氣測試之查核。每 3 小時採樣操作後(或在 3 個 1 小時的採樣)應作系統績效查核，以決定總還原硫經此採樣裝置的回收率。

(二) 系統績效查核：

執行系統績效查核是 (1) 於測試之前，確認採樣裝置的組合和步驟 (非必須的)，和 (2) 在一次測試後，確認測試操作。測試前至少應作 2 個樣品查核 (非必須的)，並在每 3 小時的操作或每 3 個 1 小時的測試之後，再作另一次查核 (強制性的)。

此查核包括採集已知濃度的硫化氫氣體，並和此已知濃度相互比較。將硫化氫回收率查核氣體和助燃氣體混合在稀釋系統中(圖二)，調整流速，使獲得硫化氫的濃度是在煙道氣範圍內或在標準品的 20% 以內和在總流速至少在 2.5L/min 下獲得 1% 的氧氣濃度。可用式(3)計算回收氣體的濃度。

$$C_{RG} = \frac{(Q_{H_2S})(C_{H_2S})}{Q_{H_2S} + Q_{CG}} \quad (3)$$

其中 C_{RG} = 回收氣體濃度，ppm

C_{H_2S} = 硫化氫回收氣體已知濃度，ppm

Q_{H_2S} = 硫化氫回收氣體之流速，L/min

Q_{CG} = 燃燒氣體的流速，L/min

為了要準確算出硫化氫的濃度，可以泡沫流量計作此兩來源之流率校正。收集樣品30分鐘，並以七、步驟所述之方法分析。使用多種或其他合適的採樣組裝的採樣管，以確保收集到具有代表性的樣品。

在替換二氧化硫清除器和微粒過濾器以及清洗採樣管之前，回收查核必須執行；也必須獲得 100%±20% 的回收率，才是有效的數據，但不能用來校正數據。並由式(4)計算回收率(R，%)。

$$R = \frac{C_{TRS}}{C_{RG}} \times 100 \quad (4)$$

十、精密度與準確度：

分別採集回收式鍋爐 1 小時和 3 小時，其相對標準偏差在 2.0% 和 2.6%。系統績效查核得到相對標準偏差 2.7% 和 7.7%。

十一、參考資料：

- (一) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt. 60 APP.A, Method 16A, Determination of Total Reduced Sulfur Emissions From Stationary Sources (Impinger Technique) PP760-772(7-1-94 Edition).
- (二) American Public Health Association American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, DC. American Public Health Association 1975. p.316-317.
- (三) American Society for Testing and Materials, Annal Book of ASTM Standards. Part 31: Water, Atmospheric Analysis. Philadelphia, PA. 1974. P.40-42.
- (四) Blosser, R.O. A Study of TRS Measurement Methods. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc., New York, NY. Technical Bulletin No.434. May 1984. 14p.
- (五) Blosser, R.O. H.S. Oglesby, and A.K. Jain, A Study of Alternate SO₂ Scrubber Designs Used for TRS Monitoring. A Special Report by the National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc., New York, NY. July 1977.
- (六) Curtis, F., and G.D. McAlister. Development and Evaluation of an Oxidation/ Method 6 TRS Emission Sampling Procedure. Emission Measurement Branch, Emission Standards and Engineering Division, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711. February 1980.
- (七) Gellman, I. A Laboratory and Field Study of Reduced Sulfur Sampling and Monitoring Systems. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc., New York, NY. Atmospheric Quality Improvement Technical Bulletin No.81. October 1975.
- (八) Margeson, J.H., J.E. Knoll, and M.R. Midgett. A Manual Method for TRS. Determination. Draft Available from the authors. Source Branch, Quality Assurance Division, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711.

- (九) National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. An Investigation of H₂S and SO₂ Calibration Cylinder Gas Stability and Their Standardization Using Wet Chemical Techniques. Special Report 76-06. New York, NY. August 1976.
- (十) National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Wet Chemical Method for Determining the H₂S Concentration of Calibration Cylinder Gasses. Technical Bulletin Number 450. New York, NY. January 1985. 23 p.
- (十一) National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Modified Wet Chemical Method for Determining the H₂S Concentration of Calibration Cylinder Gases. Draft Report. New York, NY. March 1987. 29 p.
- (十二) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt. 60, APP.A Method 6, Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources (7-1-94 Edition).
- (十三) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt. 60, APP.A Method 16, Semicontinuous determination of sulfur emissions from stationary sources (7-1-94 Edition).
- (十四) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt. 60, APP.A Method 11, Determination of hydrogen sulfide content of fuel gas streams in petroleum refineries (7-1-94 Edition).

附錄 鋁製鋼瓶氣體中硫化氫含量之測定方法

一、方法概要

從鋁製鋼瓶氣體收集到硫化氫校正氣體，吸收在醋酸鋅溶液中而形成硫化鋅，最後用碘滴定法測定其含量，此法亦可測定回收查核氣體的濃度。

二、適用範圍

此方法適用在 5 ppm 到 1500 ppm 的範圍。

三、干擾

無。

四、設備

(一) 採樣組裝如圖四，下列是其組成：

- 1.採樣管線：用鐵氟龍管 0.64 公分連接調節器到採樣閥。
- 2.針狀閥：用不銹鋼或鐵氟龍之針狀閥控制氣體到吸收瓶的流速。
- 3.吸收瓶：三個大約 100 mL 的吸收瓶，具有添加試劑注入口的莖柄。這些吸收瓶應用不漏氣的玻璃或鐵氟龍之連接器連接起來。其底部有個 24/25 毛玻璃配件。吸收瓶的莖柄是用 0.64公分球狀玻璃接合吸收瓶，故通常會加長 2.54公分。當組裝完後，從底部到莖柄的距離大約 1.27公分。而線上的第三個吸收瓶當成中間瓶子。
- 4.乾燥管：含 6 至 16 mesh 之矽膠，且在 175°C 乾燥2 小時。
- 5.鋁製鋼瓶氣體調節器：不銹鋼材質，目的在使氣體流入鐵氟龍採樣管的壓力到達安全的水準。
- 6.泡沫流量計：可校正 100 和 500 mL 者，或者用二個分開的泡沫流量計。
- 7.臨界孔：各流速的臨界孔可藉選擇管子的長度，和連接 0.16 公分×0.64公分的配件為兩端而製成。其孔管內徑和長度所需的流率，如下所列：

管子(公分OD)	管子(公分ID)	長度(公分)	流率(mL/min)	Altech目錄 NO. ¹
0.16	0.01792	3.072	85	301430
0.16	0.0256	8.192	215	300530
0.16	0.0256	3.072	350	300530
0.16	0.0512	3.072	1400	300230

8.有刻度量筒：50 mL。

9.量瓶：1 L。

10.吸量管：15 mL。

11.真空閘：最小是508 mm Hg 含量。

12.碼錶

13.流量計：浮子流量計或者在 2 L/min 流率下能準確至 5% 以內的同等物。

14.氣壓計：水銀氣壓計或其它可測至 2.5 mm Hg 者。

(二) 樣品回收與分析裝置

1.三角瓶：125 和 250 mL。 2、吸量管：2、10、20 和100 mL。 3、滴定管：50 mL。
4、量瓶：1 L。 5、有刻度量筒：50 mL。 6、洗瓶。 7、攪拌加熱板和磁棒。

五、試劑

除了有特別規定外，所有的試劑都要符合美國化學會分析藥品委員會所建立的規格。否則使用最佳等級之試劑。

(一) 去離子蒸餾水。

(二) 醋酸鋅(Zinc acetate)吸收液溶解 20 g 醋酸鋅在去離子蒸餾水中並定容至 1L。

(三) 0.01N碘酸氫鉀 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 標準溶液將3.24g無水碘酸氫鉀溶解於去離子蒸餾水中並定容到 1L。

(四) 0.1N硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液 煮沸100mL的去離子蒸餾水10到15分鐘，待冷卻到室溫後，加大約 2.5 g硫代硫酸鈉和1g碳酸鈉(Na_2CO_3)，攪拌到固體全部溶解，倒入100mL 量瓶中，定容至標線。置放在陰暗處。

標定：取80mL的去離子蒸餾水，持續的攪拌，加1mL濃硫酸，10mL 0.100N 碘酸氫鉀和1g碘化鉀(KI)，即刻用0.1N硫代硫酸鈉滴定至淡黃色。加入3mL澱粉溶液，再滴定到藍色剛消失為止。重覆滴定到其重覆分析的結果誤差在0.05mL之內。利用式(5)計算硫代硫酸鈉平均消耗體積到小數點後第三位。

(五) 0.01N硫代硫酸鈉標準溶液

用100mL吸量管吸取0.1N的硫代硫酸鈉溶液100mL到1L的量瓶內，再用去離子蒸餾水定容至標線。

(六) 0.1N碘(I_2)溶液

稱約8g碘化鉀於燒杯中，加2.54g碘和10mL去離子蒸餾水，攪拌幾分鐘，再加去離子蒸餾水20mL，攪拌幾分鐘，小心地倒上層澄清液於 100mL的量瓶中，定容至標線。

(七) 0.01N碘標準溶液

用100mL吸量管吸取0.1N碘溶液100mL到1L的量瓶內，再用去離子蒸餾水定容到標線。
標定：用吸量管吸20.0mL的碘溶液到125mL的三角瓶中，用 0.01N硫代硫酸鈉溶液滴定到淡黃色，加入3mL澱粉溶液，並且持續滴定至藍色消失為止。若碘標準溶液測試後濃度不是 0.010N時；當低於0.010N則添加些許毫升的0.1N碘溶液，如果高於 0.010N則添加些許毫升的去離子蒸餾水，並且再標定一次。重覆滴定到其分析結果誤差在0.05mL之內。利用式(6)計算平均體積到小數點後第三位。

(八) 10%鹽酸 (HCl) 溶液 添加230mL的濃鹽酸 (比重1.19) 到770mL的去離子蒸餾水中。

(九) 澱粉指示劑溶液

取5g可溶性澱粉(或馬鈴薯、葛粉)，加入一點冷水，放入研鉢中研磨。次加入1L沸水，使其沉澱隔一夜。取出表面澄清液，在每升的澱粉溶液用1.25g柳酸 (Salicylic acid)、4g氯化鋅或是4g丙酸鈉 (Sodium propionate) 加每升2g的疊氮化鈉 (Sodium azide) 混合物來保存。一些商業用的澱粉取代物也可使用。

(十) 校正氣體

儲存於鋁製鋼瓶且在氮氣中之硫化氫 (100ppm或更少) 氣體。其在三次20分鐘的操作中，相對標準偏差不可超過 5%。

六、採樣與保存

(一) 選擇氣體樣品體積

當硫化氫濃度範圍在5至1500ppm之間，此方法能有效的評估鋁製鋼瓶氣體樣品的體積。選擇此樣品體積範圍，是為了確保 20mL 0.01N碘溶液可消耗35%到60% (這樣才可確定0.01N硫代硫酸鈉的滴定量在7到12mL)。樣品的體積可從大約需要量(ppm-L)除以各製造商提供的鋁製鋼瓶硫化氫濃度。

鋁製鋼瓶硫化氫氣體的大約濃度， ppm	大約需要量，ppm-L
5 to < 30	650
30 to < 500	800
500 to <1500	1000

例如，分析大約含有10ppm硫化氫的鋁製鋼瓶氣體，理想的樣品體積是65L (650ppm-L/10ppm)。分析含有 1000 ppm硫化氫的鋁製鋼瓶氣體，其樣品體積是1L (1000 ppm-L/1000ppm)。

(二) 選擇臨界孔之流率

下表所列的流率範圍是能使吸收瓶溶液吸收到硫化氫的最佳流率。在此範圍裏，微小的偏差對濃度的測定不會有影響的。

鋁製鋼瓶氣體硫化氫的濃度(ppm)	臨界孔的流率mL/min
5 to < 50ppm	1500?500
50 to < 250ppm	500?250
250 to <1000ppm	250?50
>1000ppm	75?25

(三) 臨界孔流率大約的測定

把臨界孔連接在採樣系統中，如圖四所示，但不用鋁製鋼瓶的硫化氫。在第一個吸收瓶前接個流量計，打開泵並調整閥門到半個大氣壓，觀察流量計的讀數，緩慢的增加真空，直到穩定的流率為止，記錄此時為臨界真空；這流速即是通過臨界孔的臨界流率。如果流率在六(二)範圍內，就依據如下進行校正臨界孔的流率。

除不用鋁製鋼瓶的硫化氫氣體和排氣流量計外，校正所用的採樣組裝亦如圖四。先將鐵氟龍管路連接第一個吸收瓶，並接上泡沫流量計。打開泵，調節針狀閥直到其真空大於所設定的臨界真空。記錄氣體流經泡沫流量計之體積所需的時間(氣體流率低於100mL/min時，用100mL泡沫流量計，否則使用500mL泡沫流量計)，做三次並且把數據列在表一，利用這些數據計算孔口的流率。

(四) 採樣時間的測定

依下式及利用六(一)中所獲得最佳樣品體積測定已知鋁製鋼瓶濃度的大約致採樣時間。

$$\text{大約採樣時間}(\text{min}) = \frac{\text{最佳樣品體積} \times 1000}{\text{臨界孔流率}(\text{ml}/\text{min})}$$

(五) 樣品收集

連接鐵氟龍管、T字形鐵氟龍管和流量計到控制流率的針狀閥，如圖四所示。其氣體從排氣櫃排出。栓住T字形鐵氟龍管的開口端。採樣前5到10分鐘，當控制流率的針狀閥關閉時，打開筒裝閥。調整傳送壓力到20 psi。緩慢地打開針狀閥，直到流量計顯示比臨界孔流率大50到100mL。

置放50mL醋酸鋅溶液於前兩個吸收瓶內，連接它們和第三個空吸收瓶及其他裝置，如圖四所示；同時檢查磨砂玻璃配件是否有栓緊。吸收瓶可用一個紙板製的盒子固定，紙盒上必須挖三個洞當作支撐。連接鐵氟龍的採樣管至第一個吸收瓶。用暗色的布或塑膠片覆蓋在吸收瓶上，以防止吸收液在採樣時曝到光。

記錄溫度和壓力，注意通過流量計的氣體流率。打開T字形鐵氟龍管接頭的密閉端，連接採樣管，並確定連接得很牢固。同時打開採樣泵和碼錶。注意流率經過流速計的降低，此減少量等於已知的臨界孔流率。連續採樣到六(四)所定的時間。

採樣完成，關掉泵和碼錶，把採樣管和T字形鐵氟龍管接頭分開，關閉針狀閥及氣體鋼瓶閥，並記錄採樣的時間。

七、步驟

(一) 空白分析

樣品收集後，依下列步驟做空白樣品：取一個 250 mL 三角瓶，加入100mL醋酸鋅溶液、20 mL 0.01 N 碘溶液和2mL鹽酸溶液。一面攪拌，一面用0.01N硫代硫酸鈉溶液滴定，直到溶液呈淡黃色止。加入澱粉溶液，繼續滴定到藍色消失為止。每一樣品分析一個空白樣品，用當天所測到的空白量校正分析的結果。註：用碘滴定醋酸鋅溶液是很困難的。因為溶液接近終點時略變? 言揀滲A且藍色的消失是很難確認。此外，在滴定終點後，約30到45秒會再出現藍色。這並不表示原來的滴定終點是錯誤的。所以建議實驗人員應多執行幾次，以便得到正確的定終點。這過程是很重要的，因為分析方法對滴定的誤差是很靈敏的。

(二) 樣品分析

樣品處理和空白樣品的處理方式是相同的。

從吸收瓶分開莖柄之前，沿著莖柄加入20.0mL 0.01N碘溶液到吸收瓶中；這20mL分成兩部份(第一個吸收瓶添加 15mL，其餘加到第二瓶)；再沿著吸收瓶的莖柄加入2mL的鹽酸溶液，其分開部分的方法同添加碘溶液的。拆除採樣管線，且保存吸收瓶30分鐘。30分鐘後沖洗吸收瓶的莖柄到吸收瓶中。利用0.01N硫代硫酸鈉溶液滴定吸收瓶內的溶液。但不要把吸收瓶內的溶液倒入燒瓶中，因為這樣會造成碘溶液的損失而引起正偏差。

八、結果處理：

(一) 計算 1、名詞

B_{wa} = 在臨界口校正時，其大氣中的水蒸氣分率 C_{H_2S} = 筒裝氣體內硫化氫濃度，ppm $K = \frac{17.03g}{g-eq} \frac{24.05LH_2S}{moleH_2S} \frac{1moleH_2S}{34.06gH_2S} \frac{10^3mL}{L}$
 轉換因子 = 12025mL/eq M_a = 在吸收瓶溫度時，飽和大氣之分子量，g/g-mole M_b = 在吸收瓶溫度時，飽和樣品氣體（氫氣）之分子量，g/g-mole（在實驗室測試時，當吸收瓶的溫度為25°C，則 $M_a=28.5g/g-mole$ ， $M_b = 27.7g/g-mole$ ） N_I = 標準碘溶液（0.01N）之當量濃度，g-eq/L N_T = 標準硫代硫酸鈉($N_{a_2S_2O_3}$)溶液

(0.01N) 之當量濃度，g-eq/L P_{bar} =氣壓計之壓力，mm Hg P_{std} =標準絕對壓力，760 mm Hg Q_{std} =通過臨界孔之流速，L/min 2、記錄

臨界孔校正資料：

日期_____ 臨界孔 ID_____ 泡沫流速計之體積， V_{sb} _____ 時間， θ_{sb} 第一次_____分_____秒第二次_____分_____秒第三次_____分_____秒 平均_____分_____秒 把秒轉換成分：時間 = _____分 + _____秒/60 = _____分 氣壓計之壓力， P_{bar} = _____mm Hg 大氣溫度， T_{amb} = 273 + _____°C = _____K 真空泵 = _____mm Hg (此數據大約為氣壓計壓力的0.4倍)

$$V_{sb(std)} = \frac{(V_{sb})(T_{std})(P_{bar})(10^{-3})}{(T_{amb})(P_{std})} = \text{_____} \text{ L}$$

$$Q_{std} = \frac{V_{sb(std)}}{\theta_{sb}} = \text{_____} \text{ L/min}$$

$Q_{std \text{ average}}$ =通過臨界孔之平均流率，L/min $Q_{std \text{ before}}$ =在硫化氫採樣前，通過臨界孔之平均流率（六(三)），L/min $Q_{std \text{ after}}$ =在硫化氫採樣後，通過臨界孔之平均流率（六(三)），L/min T_{amb} = 大氣絕對溫度，K T_{std} = 標準絕對溫度，293 K θ_s = 採樣時間，min θ_{sb} = 泡沫流量計測量流率的時間，min $V_{m(std)}$ =標準狀況下，在臨界孔所測樣品氣體體積，L $V_{sb(std)}$ =標準狀況下，泡沫流量計所測氣體體積，L V_T =所用標準碘溶液之體積（0.01N），mL V_T =所用標準硫代硫酸鈉溶液之體積（0.01N），mL V_{TB} =空白實驗時，所用標準硫代硫酸鈉溶液之體積，mL

(二) 標準硫代硫酸鈉溶液（0.01N）的當量濃度

$$N_T = \frac{1}{\text{所耗用硫代硫酸鈉之體積, ml}} \quad (5)$$

(三) 標準碘溶液(0.01N) 的當量濃度

$$N_I = \frac{N_T V_T}{V_I} \quad (6)$$

(四) 氣體樣品體積

$$V_{m(std)} = (Q_{std})(\theta_s)(1 - B_{w2}) \frac{M_a}{M_b} \quad (7)$$

(五) 鋁製鋼瓶硫化氫氣體之濃度

$$C_{H_2S} = \frac{KN_T(V_{TB} - V_T)}{V_{m(std)}} \quad (8)$$

九、品質管制

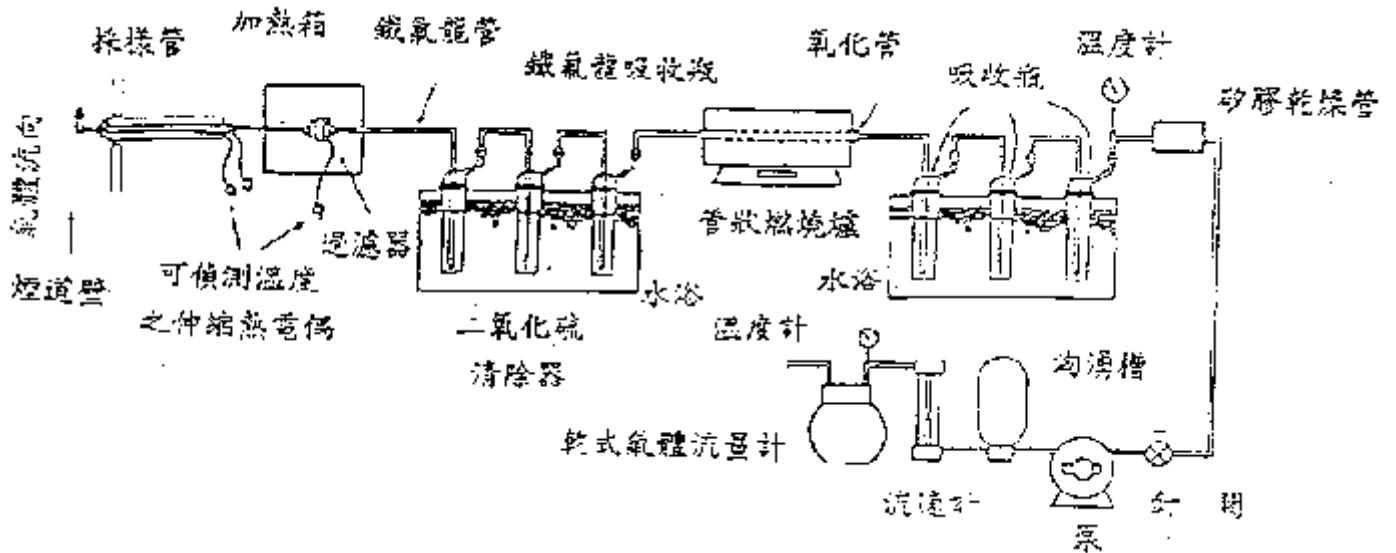
臨界孔之校正： 利用六(三)中所述臨界孔之校正，作測試前後的校正，如果檢驗前後所獲得的 Q_{std} 值，其差異值超過5%時，採樣是無效的；如果沒有，完成計算。

十、精密度與準確度

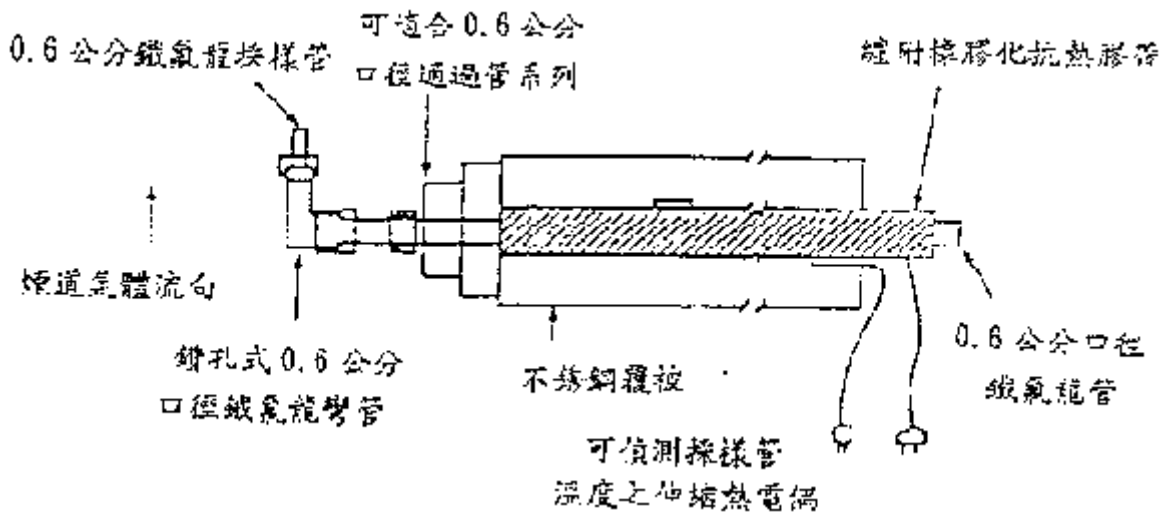
實驗室試驗顯示只有小於3%的相對標準偏差。而和用滲透管校正之氣相層析儀相比較時，此方法也無偏差。

十一、參考資料

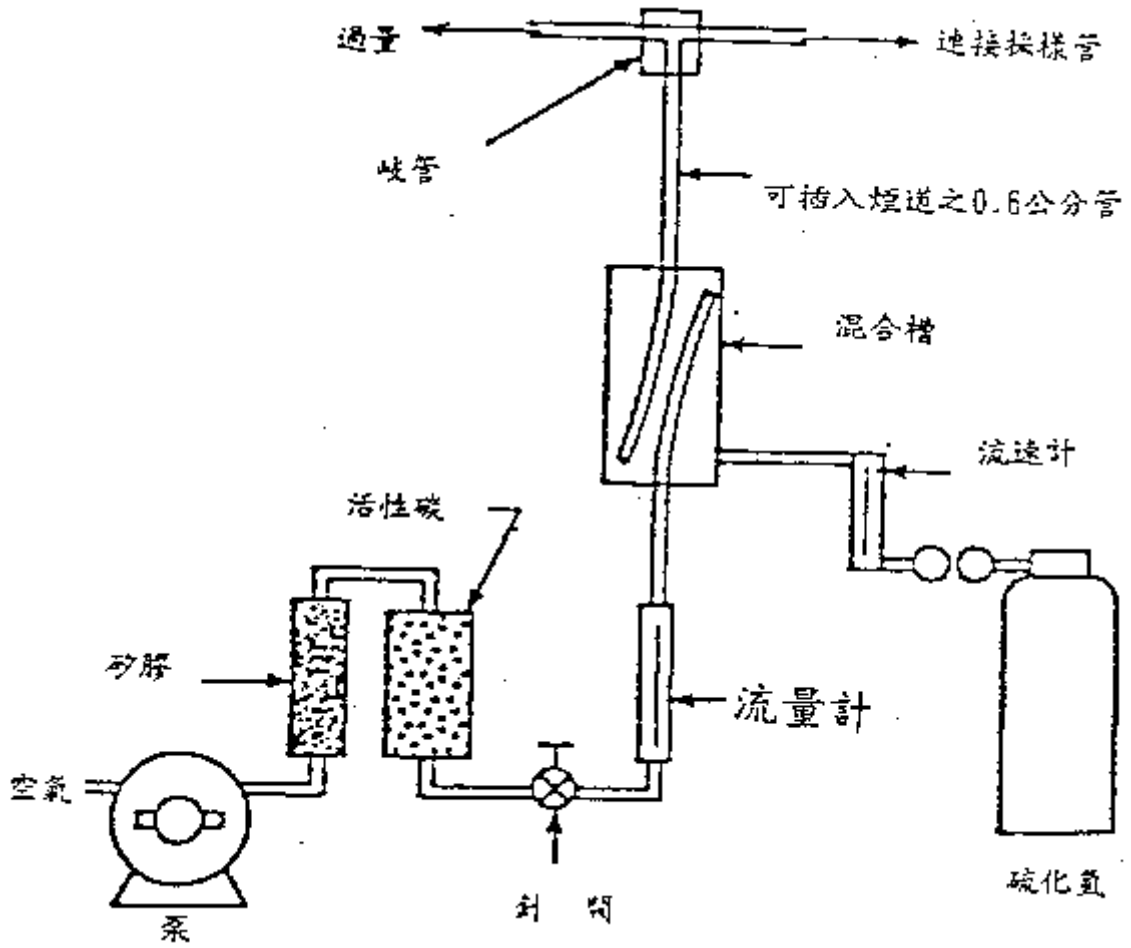
- (一) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt. 60 App.A, Meth.16A, Determination of Total Reduced Sulfur Emissions From Stationary Sources (impinger technique) pp 760-773 (7-1-94 Edition).
- (二) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt. 60, APP.A Method 6, Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources pp 614-626(7-1-94 Edition).
- (三) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt. 60, APP.A Method 11, Determination of hydrogen sulfide content of fuel gas streams in petroleum refineries pp 705-711(7-1-94 Edition).



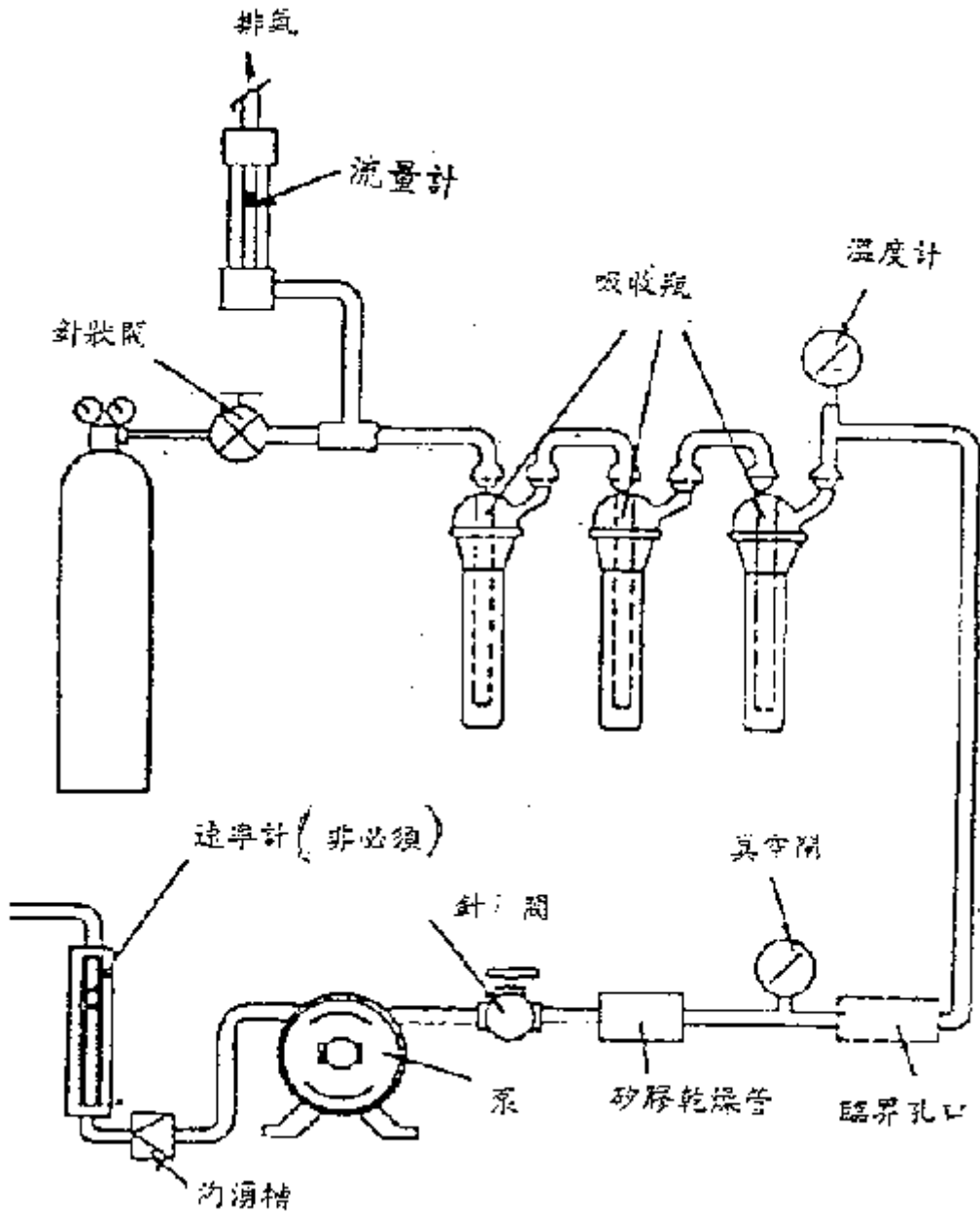
圖一、採樣組裝



圖二、有角度採樣管



圖三、回收氣體稀釋系統



圖四、回收校正氣體採樣組裝