

空氣中硫化氫、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、及二硫化甲基檢驗方法—氣相層析/火焰光度偵測法

中華民國 97 年 7 月 25 日環署檢字第 0970056376A 號公告
自中華民國 97 年 11 月 15 日起實施
NIEA A701.11C

一、方法概要

空氣中硫化氫、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、及二硫化甲基以定流量採氣泵抽引流經填充含Tenax-TA吸附劑之吸附管中捕集，再以熱脫附方式導入氣相層析-火焰光度偵測器（GC-FPD）系統，測定樣品中氣態硫化氫、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、及二硫化甲基之含量；本方法亦可以採樣袋間接採集空氣樣品，再以冷凍（凝）捕集濃縮脫附方式後導入GC-FPD系統分析。

二、適用範圍

本方法適用於分析大氣及周界中的硫化氫（Hydrogen-sulfide）、甲硫醇（Methanethiol）、二硫化碳（Carbon disulfide）、硫化甲基（Dimethyl sulfide, DMS）、及二硫化甲基（Dimethyl disulfide, DMDS）等五種硫化物，本方法的參考偵測極限如表一。

三、干擾

- （一）甲硫醇在空氣中部分會轉換成二硫化甲基。
- （二）干擾也可能來自成分複雜的空氣樣品，以致造成層析圖中波峰的部分重疊，必要時須以氣相層析-質譜儀（GC/MS）進行確認工作。
- （三）吸附管、熱脫附裝置及冷凍（凝）捕集濃縮脫附裝置皆須為去活化材質，以避免樣品吸附干擾檢測結果。
- （四）本方法在測定硫化氫回收率時，如回收率不佳，則應檢查吸附管是否有穿透現象發生。如經分析有穿透之現象時，則該管不可用以定量，可調整採樣泵流速或採樣時間或增加吸附劑量或在Tenax-TA吸附劑的後段接上適量的5A分子篩（Molecular-Sieve 5A）改善之。
- （五）抽取採樣袋中的空氣樣品時，應先用吹風機微微吹熱（約40至50

°C) 採樣袋，以去除可能的吸附。

四、設備

(一) 採樣及熱脫附冷凍(凝)捕集裝置

1. 含Tenax-TA吸附管

係先經矽烷處理之玻璃綿 (Silanetreated glasswool) 填塞於吸附管的底部，並以乾填的方式填充約0.09g (一般為60/80 mesh者) 之Tenax-TA吸附劑，最後再填充玻璃綿於吸附劑的上、下端，長度一般為10cm，能耐溫度300°C以上之玻璃管。

註：Tenax-TA填充量可視樣品濃度大小加以調整。

2. 空氣採樣袋

Tedlar材質，體積有3L和5L者。

3. 定流量空氣採樣泵

泵流量可於3mL/min到5L/min之間調整，其前需加裝去除粒狀物過濾設備。

4. 熱脫附裝置槽

可將吸附管樣品加熱脫附後，以電子冷卻或液氮冷凍捕集後再加熱脫附之進樣系統。

5. 冷凍(凝)捕集裝置

可將採樣袋樣品以液氮冷凍或電子冷卻捕集後再加熱脫附之進樣系統。

6. 微量注射器：經體積校正合格之10.0 μL、50.0 μL。

(二) 氣相層析設備與層析條件

1. 具有火焰光度偵測器 (偵測波長394 nm) 之氣相層析儀。

2. 層析管柱：如GS/Q管柱 (或PoraplotQ) 或其他同級品者，參考規格為30 m*0.53 mmI.D., 3.0 μm。

- 3.層析管參考升溫條件：起始溫度100°C（維持1 min），升溫速率8°C/min，最終溫度220°C（維持30 min）。
4. 注入部參考溫度200°C。
- 5.載流氣體：氦氣，參考流量7 mL/min。
- 6.輔助氣體：氦氣，參考流量45 mL/min。

（三）排煙櫃

具有機廢氣處理設備者。

五、試劑（註1）

（一）硫化物標準氣體

硫化氫：濃度約0.1 ppm

甲硫醇：濃度約0.1 ppm

二硫化碳：濃度約0.1 ppm

硫化甲基：濃度約0.1 ppm

二硫化甲基：濃度約0.5 ppm（或約0.1ppm）。

上述標準氣體濃度可依實際需求調整，均須具可追溯至國家或國際標準者。

（二）硫化物儲備標準溶液：甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、及二硫化甲基，分析試藥級，純度99.9%以上。

（三）硫化物標準溶液稀釋溶劑：苯，分析試藥級，純度99.9%以上。

（四）吸附劑：先經乙醇純化處理（註2）或230°C以上熱烘烤處理之Tenax-TA，一般為60/80 mesh之粒徑者。

（五）冷凍捕集劑：液態氮。

（六）載流氣體：純度為99.999%以上之氦氣。

六、採樣及保存

(一) 採樣

可攜帶幾支Tenax-TA 吸附管或Tedlar 採樣袋至特定採樣點，採樣點個數與採樣頻率視實際需要而定。每一採樣點同時以2支吸附管或1個Tedlar採樣袋進行採樣。

吸附管採樣流量設定於200 mL/min左右，採樣時間約為8 min，每支吸附管共採集約1.5 L的空氣樣品。吸附管經採樣後迅速冰存，送回實驗室進行分析，並記錄採樣時之溫度及氣壓。

採樣袋裝置在一個具氣密性之硬殼容器中，樣品氣體可經由容器抽真空時裝填進入採樣袋，流量設定為0.5 L/min，每個採樣袋採集約3 L的空氣樣品。

(二) 樣品保存

吸附管樣品應貯存於4°C以下冰箱中，貯存期限不得超過7天。採樣袋樣品則可置於常溫中，惟應避免日照，貯存期限不得超過24小時。

七、步驟

(一) 熱脫附及冷凍（凝）捕集

吸附管樣品由熱脫附裝置進行熱脫附及濃縮程序後導入氣相層析儀進樣分析，一般熱脫附溫度約為200°C。採樣袋樣品則經冷凍（凝）捕集濃縮程序後導入氣相層析儀進樣分析。

(二) 檢量線製備

1. 在配製硫化物標準溶液時，每一反應瓶均應經攪拌，以使濃度均勻。
2. 將硫化物標準溶液汽化或以氮氣將硫化物標準氣體稀釋配製成3種以上不同濃度（最低濃度約10 ppb）氣體，進行採樣與分析，建立氣體濃度與波峰面積之對數關係曲線圖。如以吸附管方式捕集標準氣體則採氣流量及體積應與七、（一）樣品採樣規定一致。

八、結果處理

(一) 定性分析

本方法對空氣中硫化氫、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、及二硫化甲基之定性分析，是基於這五種硫化物在氣相層析儀GS/Q的分離管柱中有不同滯留時間，典型的層析圖如圖一。

(二) 定量分析

以吸附管採集、分析之待測成分在空氣中之濃度C (ppmv)
可以下式求得：

$$C = \frac{C_s P_s V_s (273 + t_m)}{P_m V_m (273 + t_s)}$$

C_s：從檢量線得到的化合物濃度 (ppmv)

P_s：檢量線製備時大氣壓力 (mmHg)

V_s：標準氣體採氣體積 (L)

P_m：樣品採樣時大氣壓力 (mmHg)

V_m：樣品採氣體積 (L)

t_s：檢量線製備時大氣溫度 (°C)

t_m：樣品採樣時大氣溫度 (°C)

若以採樣袋採集、分析之待測成分在空氣中之濃度等於檢量線得到的化合物濃度。

九、品質管制

(一) 待測硫化物檢量線之線性係數應大於或等於0.995，查核樣品回收率應介於80–120% 間，檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值應在 ± 15 % 以內。

(二) 同時間採集2 支吸附管樣品分析結果之差異或同一採樣袋樣品2 次分析結果之差異應小於10% 。

(三) 為避免所用之吸附管、採樣袋或樣品稀釋系統殘存待測揮發性有機物而造成干擾，每批清洗過之吸附管或採樣袋必須隨機抽取1至2支 (袋) 進行空白分析，硫化物殘存量必須小於2倍方法偵測極限。

(四) 採樣袋樣品分析時，每批次（最多為10件樣品）或每12小時為週期之樣品分析工作前需進行一個實驗室空白樣品分析、查核樣品分析及檢量線查核標準品分析，完成樣品分析後應再執行一次檢量線查核標準品分析，其分析結果之相對誤差值應在±15%間，以確保數據之品質。

(五) 採樣袋現場空白樣品係將清洗後之採樣袋填充氮氣或零值空氣，從檢驗室攜至採樣地點，現場不進行採樣且不打開採樣袋進樣閥，與樣品一同攜回檢驗室者。吸附管現場空白樣品為吸附管不經過採樣程序，與樣品一同攜回檢驗室者。實驗室空白樣品分析及現場空白樣品分析之管制標準為其檢測濃度小於2倍方法偵測極限。

(六) 吸附管攜出採樣前，同一批次吸附管應隨機抽取1至2支吸附管並以檢量線最高濃度氣體進行模擬採樣與分析，其樣品回收率應介於80-120%間。

十、精密度與準確度

單一實驗室以0.1 ppm的標準氣體測試時，各硫化物回收率為80至90%。

十一、參考文獻

(一) 行政院環境保護署，空氣中及 H_2S 、 CH_3SH 、 CS_2 、 $(CH_3)_2S$ 和 $(CH_3)_2S_2$ 之檢驗法，EPA-81-E3S2-09-03，1992。

(二) USEPA, Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, and Carbon Disulfide Emissions from Stationary Sources, 40 CFR Ch.1, Pt.60, App.A, Method 15, 2000.

(三) W.F.Sye and C.L.Chang, Adsorption/ Thermal Desorption with Tenax GC for the Collection and Analysis of PAH and Chlorinated Compounds, J.Chin.Chem.Soc., 36, pp.523-530, 1989.

註1：作業安全

1.本方法所使用之化學藥品及標準藥品，有害人體健康，進行實驗時應儘可能避免吸入或直接曝露。

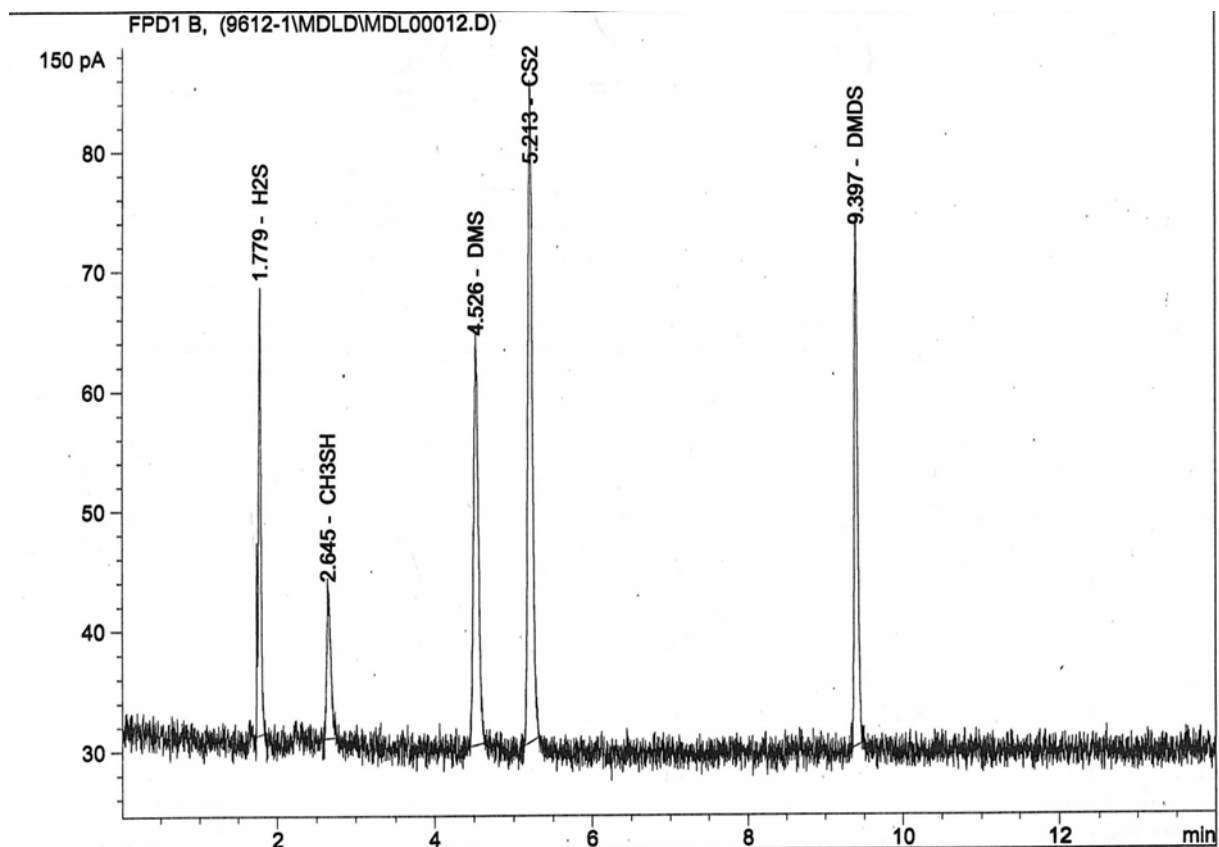
2.在樣品前處理或配置標準品時，操作人員應穿著實驗衣、戴手套，並

在排煙櫃內操作。

註2：純化步驟，以試藥級乙醇連續蒸餾萃取至少一天後，加熱至250°C，並通入氮氣8 至10 小時。

表一 單一實驗室偵測極限評估結果

化合物	硫化氫	甲硫醇	二硫化碳	硫化甲基	二硫化甲基
偵測極限值 (ng)	13.0	23.6	44.2	30.5	39.3



圖一 典型硫化氫、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、及二硫化甲基化合物之層析圖