



# 酸可溶性與酸不可溶性硫化物檢測方法

中華民國86年7月29日(86)環署檢字第41705號公告  
中華民國89年4月25日(89)環署檢字第0022029號修正  
NIEA R408.20C  
中華民國91年3月5日環署檢字第0910014627號公告  
修正為NIEA R408.21C



## 一、方法概要

- (一) 含有酸可溶性硫化物樣品，一般可藉加入硫酸於樣品中使硫化物與樣品基質分離。當樣品加熱至 70°C，在酸性條件下蒸餾出硫化氫氣體 (H<sub>2</sub>S)，並用氮氣將其帶入含醋酸鋅的氣體洗滌瓶內，使之形成硫化鋅沉澱。
- (二) 含有酸不可溶性硫化物樣品，可藉由將樣品於濃鹽酸中懸浮並激烈攪拌使硫化物與樣品基質分離。加入氯化亞錫以避免硫離子 (S<sup>2-</sup>) 因受樣品中存在之金屬離子 (如Cu<sup>2+</sup>)、基質成份、或試劑中溶氧的影響，而被氧化成硫。上述酸性樣品溶液，可於 100°C 通氮氣蒸餾。從樣品中釋出的硫化氫氣體收集於含二價鋅與醋酸緩衝液的氣體洗滌瓶內，形成硫化鋅的沉澱。
- (三) 硫化鋅沉澱物的硫離子可以用已知且過量的碘氧化成硫。而殘餘的碘再用苯基氧化砷 (Phenyl arsine oxide, PAO) 或硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate) 的標準液滴定至碘澱粉錯合物的終點 (即藍色消失)。由於無法儲存硫化物標準液作為滴定液，因它會被氧化分解，因此只得藉由苯基氧化砷或硫代硫酸鈉的標準液來定量。

## 二、適用範圍

- (一) 本方法所敘述的蒸餾過程，適用於測定廢棄物中的硫化物。
- (二) 本方法提供固體樣品中酸不可溶性硫化物 (例如 CuS 與 SnS<sub>2</sub>) 的半定量分析。CuS 是一種穩定不可溶的化合物，其回收率為 20 至 40%；SnS<sub>2</sub> 是較可溶的化合物，其回收率則為 40 至 60%。
- (三) 本方法不適用於油、多層相或不能進行蒸餾的樣品。該類含固體或油質的樣品會干擾蒸餾過程中樣品混合物的均勻性與乳化效果，所以必須先以 pH 為 9 至 11 的水先進行萃取，再將萃液與濾出物一起進行蒸餾。
- (四) 本方法適用於每公斤樣品中含有 0.2 至 50 mg 的硫化物之測定。
- (五) 本方法不適用於反應性硫化物的蒸餾，但是可參考反應性硫化物測試方法再利用本方法定量硫化物的濃度。
- (六) 本方法係測量總硫化物含量，總硫化物含量的定義為廢棄物中的酸可溶性部份。但若預先知道待測的廢棄物中同時含有兩類硫化物，例如酸可溶之 H<sub>2</sub>S 與酸不可溶之金屬硫化物 (如 CuS 與 SnS<sub>2</sub>)，則此時總硫化物量須被定義為酸可溶性與酸不可溶性兩部份的總和。對於預知僅含有金屬硫化物的廢棄物而言，則只需要測量酸不可溶性部份。

## 三、干擾

- (一) 水溶液樣品必須儘量減少與空氣接觸，以避免硫化物揮發或其與氧反應而被氧化成硫以致無法被偵測到。
- (二) 還原性的硫化物（例如亞硫酸根（Sulfite）與亞硫酸氫根（Hydrosulfite））會在酸中分解而形成二氧化硫。二氧化硫氣體可通過含醋酸鋅氣體洗滌瓶，並隨後與碘溶液作用，導致較高的錯誤結果。此干擾可藉由加入甲醛（ $\text{CH}_2\text{O}$ ）於含醋酸鋅氣體洗滌瓶內而予去除。一旦二氧化硫進入氣體洗滌瓶即會與甲醛形成另一種化合物，此化合物與酸性混合物中的碘是不反應的。本方法對樣品中亞硫酸根或亞硫酸氫根的濃度在 10 mg/Kg 以下時，仍不致造成干擾。
- (三) 對於酸不可溶性硫化物的干擾未被完全探討。但是亞硫酸鈉與硫代硫酸鈉則明顯的為酸可溶性硫化物分析過程中干擾因素。硫在本過程中亦是一種干擾，因為它可能會被氯化亞錫還原成硫離子。
- (四) 碘滴定法的干擾主要來自可能與碘反應的還原性物質，如硫代硫酸根、亞硫酸根及各種有機化合物。
- (五) 不可溶性硫化物的方法不能適用於可溶性硫化物的測定，因為此分析方法會將硫還原成硫離子，因而造成正干擾。

## 四、設備

- (一) 氣體產生裝置，如圖一。
  1. 三頸蒸餾瓶：500 mL，24/40 標準接頭。
  2. 分液漏斗：100 mL，24/40 出口接頭。
  3. 吹氣氣體入口管：24/40 接頭，並具磨砂陶瓷墊片。
  4. 吹氣氣體出口：24/40 接頭連接 1/4 英吋管子。
  5. 氣體洗滌瓶 (Gas Scrubbing bottle)：125 mL，具 1/4 英吋外徑的入口與出口管子。衝擊管 (Impinger tube) 必須為多孔性製品。
  6. 管路：外徑 1/4 英吋的鐵氟龍或聚丙烯材質的管子，不能使用橡皮管。（註1）
- (二) 加熱攪拌器。
- (三) pH 計。
- (四) 氮氣調節器。
- (五) 流量計。
- (六) 天平：可精確至 0.1 mg。

## 五、試劑

- (一) 本方法所有實驗中須使用試藥級的化學藥品。
- (二) 試劑水：在本方法所提及的試劑水，是指試劑水中干擾物之濃度低於方法中待測物的偵測極限，此類試劑水可將自來水經由約 450 g 的活性碳之吸附床去除水中的有機物而得，或亦可由純水製造系統製造不含有機物的去離子水。
- (三) 樣品保存用的醋酸鋅溶液 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，2 N：溶解 220 g 醋酸鋅二結晶水化合物於 500 mL 試劑水中。
- (四) 氫氧化鈉溶液，1 N：溶解 40 g NaOH 化合物於試劑水中，並稀釋至 1 L。
- (五) 甲醛，37%。
- (六) 洗滌用的醋酸鋅

- 1.酸可溶性硫化物的分析：使用約 0.5 M 醋酸鋅溶液。溶解 110 g 醋酸鋅二結晶水化合物於 200 mL 試劑水中，加入 1 mL 的濃鹽酸以防止產生氫氧化鋅的沉澱，並稀釋至 1 L。
- 2.酸不可溶性硫化物的分析：使用醋酸鋅/醋酸鈉之緩衝溶液。溶解 100 g 醋酸鈉與 11 g 醋酸鋅二結晶水化合物於 800 mL 試劑水中，加入 1 mL 濃鹽酸並稀釋至 1 L，最後溶液的 pH 值應為 6.8。

#### (七) 酸化樣品用的酸

- 1.酸可溶性硫化物的分析：濃硫酸。
- 2.酸不可溶性硫化物的分析：9.8 N 鹽酸。先取 200 mL 試劑水於 1 L 的燒杯中，再緩慢地加入濃鹽酸至溶液體積為 1 L。

(八) 澱粉溶液：可使用水溶液型式或可溶性澱粉粉末的混合物。製備水溶液型式的步驟如下：溶解 2 g 可溶性澱粉與 2 g 水楊酸 (Salicylic acid) 作為防腐劑，於 100 mL 熱試劑水中。

#### (九) 氫氣

(十) 碘溶液，約 0.025 N：

- 1.溶解 25 g 碘化鉀 (KI) 於裝有 700 mL 試劑水的 1 L 量瓶內，加入 3.2 g 的碘，使之溶解，再加入步驟七(四)2節所指定的酸型式與酸量並稀釋至 1 L，並依下述步驟進行標定。
- 2.溶解約 2 g 碘化鉀於 150 mL 試劑水中，準確地加入 20 mL 將滴定之碘溶液(參見五(十)1節)，並以試劑水稀釋至 300 mL。
- 3.以 0.025 N 已標定的苯基氧化砷或 0.025 N 的硫代硫酸鈉滴定上述溶液，直到溶液顏色由琥珀色轉淡至黃色時，加入澱粉指示劑溶液，繼續逐滴滴定直到藍色消失為止。
- 4.重複做一次。
- 5.計算當量濃度

$$\text{當量濃度(I2)} = \frac{\text{滴定劑的體積(mL)} \times \text{滴定劑的當量濃度}}{\text{被滴定的樣品容積(mL)}}$$

(十一) 含 9 結晶水之硫化鈉 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )：作為檢量線之標準溶液的製備，標準溶液必須在 pH 值 9 至 11 之間配製。為了避免這些標準溶液的穩定性不佳，使用時才配製。

(十二) 氯化亞錫 ( $\text{SnCl}_2$ )：顆粒狀。

(十三) 滴定液

1. 苯基氧化砷標準溶液，0.025 N：有商品化溶液。(註 2)
2. 硫代硫酸鈉標準溶液，0.025 N：溶解  $6.205 \pm 0.005$  g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  於 500 mL 試劑水中，加入 9 mL 1 N NaOH 並稀釋至 1 L。

(十四) 氫氧化鈉溶液，6 N：溶解 240 g 氫氧化鈉於 1 L 試劑水中。

(十五) 鹽酸溶液，6 N：於 100 mL 等級 A 的量瓶內先加入 51 mL 試劑水，再緩慢地加入濃鹽酸至總體積為 100 mL。

## 六、採樣與保存

所有水溶液樣品與流出液都必須用醋酸鋅與氫氧化鈉溶液加以保存。每 100 mL 的樣品須加入 4 滴 2 N 醋酸鋅溶液，再用 6 N 氫氧化鈉溶液調整 pH 值稍大於 9。將樣品瓶完全充滿後再用瓶塞塞住以減少與空氣的接觸。處理過的樣品相當穩定，可維持至 7 天。若樣品中含有高濃度的硫化物，則必須繼續加入醋酸鋅直到所有硫化物都產生硫化鋅沉澱。至於固體樣品，加入 2 N 醋酸鋅溶液至淹沒固體。樣品必須冷卻至 4°C 並於無空氣存在下封存。

## 七、步驟

### (一) 樣品的製備

- 1.注意蒸餾瓶內磁石的轉動速度，以使得固體顆粒不會發生沉降，混合物內不應有會使得磁石轉動不順的固體顆粒存在。依照本章節的步驟製備樣品，然後再進行蒸餾步驟。
- 2.若為水溶液樣品，搖晃樣品容器使得溶液中的固體懸浮，然後快速地将適當的樣品體積（可高至 250 mL）傾倒於量筒內，將此量筒秤重後，再將樣品倒入蒸餾瓶並重新秤重該量筒至 mg。必須確定樣品的使用量，或是使用所有樣品。
- 3.若為含有一團團軟質固體的水溶液樣品，則必須將樣品溶液放在轉動粉碎機中並將樣品輾轉或滾動數小時，使得樣品內一團團軟質固體被打散而變得均勻。然後如上法量取此泥狀物並秤重至 mg，再以試劑水稀釋至總體積為 250 mL。所得到的混合物必須藉由攪拌磁石而維持完全懸浮狀態。
- 4.若樣品主要為水溶液，但卻含有大量的固體時，此樣品可藉由固、液兩相的不同而分離，測量每一相的含量且秤重至 mg，將樣品裝入蒸餾瓶內並維持樣品中兩相含量的比例。再以試劑水稀釋至總體積為 250 mL。在此裝置內可以充份被懸浮的樣品乾重不可超過 25 g 或泥狀物不可超過 50 g。
- 5.若樣品為已經吸收水分並膨潤的固體時，樣品的大小不能超過乾重 25 g，不然此類固體將會限制液體流動而降低回收率。
- 6.若樣品所含的固體無法以輾碎的方式降低固體顆粒的大小，則應用人工的方法將此固體打碎。像泥塊之類的固體應該在一個再結晶淺盤內用刮杓或小刀切成小塊，減小固體的大小直到以利於磁石攪拌，若這些固體可以懸浮，則固體與液體可以分別秤重。
- 7.樣品中所含無孔隙的較硬物體（例如石塊或金屬塊）可秤完重後丟棄。此類物體的重量百分比應該要記錄下來，以免影響報告的確實性，或因所佔比例太大而影響測量結果。
- 8.測定酸可溶性硫化物的樣品可依據七(二)節之步驟；至於測定酸不可溶性硫化物的樣品可依據七(三)節之步驟。

### (二) 酸可溶性硫化物

- 1.將七(一)節中欲測定的樣品量以硫酸調整至 pH 值小於或等於 1，記錄所加入硫酸的量。樣品應含有 0.2 至 50 mg 的硫化物。放入已知量的溶液樣品或泥狀物樣品於燒杯內，再加進試劑水至總體積為 200 mL，攪拌此混合物並測其 pH 值，慢慢地加入硫酸調整至 pH 值小於或等於 1，丟棄先前的樣品。（註3）
- 2.在抽氣櫃內準備如圖一所示的氣體產生裝置。
  - (1)將一個結晶用的盤子或其他適合的容器裝滿水並放於加熱板上加熱以製備水溫為 70°C 的熱水浴。放入一溫度計於水浴內以檢測溫度是否維持在 70°C。
  - (2)將 500 mL 三頸蒸餾瓶、氣體入口與出口的管路組合起來。使用鐵氟龍材質的套子封住磨砂玻璃的接頭，放入一個鐵氟龍材質的攪拌磁石於蒸餾瓶內。
  - (3)於每一氣體洗滌瓶內裝入 10±0.5 mL 的 0.5 M 醋酸鋅溶液、5.0±0.1 mL 的 37% 甲醛溶液與 10±0.5 mL 的試劑水。
  - (4)將氣體產生瓶（即三頸蒸餾瓶）與氣體洗滌瓶如圖一所示連接一起，並確保所有配件與接頭都牢固。
- 3.將含有 0.2 至 50 mg 硫化物的樣品精確秤重，並小心地放入氣體產生瓶內，視需要加入試劑水至樣品體積約 200 mL。
- 4.將活栓已關閉的分液漏斗裝在氣體產生瓶上，依步驟七(二)1節所計算的硫酸加入體積再另加 50 mL 一起裝入分液漏斗內，必須確保分液漏斗底端的活栓已關閉。
- 5.將氮氣入口連接至分液漏斗上端的氣體開關閥，轉開氮氣（作為吹氣氣體）並調整至以每分鐘 25 mL 的流量通過含樣品的氣體產生瓶，並使得進入氣體洗滌瓶的氮氣速度

為每秒約產生 5 個氣泡。氮氣的壓力必需控制在約 10 psi 以防止過大的壓力施加於此玻璃系統與配件上。確定所有的系統都沒有漏氣後打開分液漏斗上端的氣體開關閥，使氮氣進入。觀察到當整個系統內的壓力平衡前，氮氣於短時間內不會流入樣品瓶，但若氣體於 1 分鐘內仍未流入樣品瓶時，要檢查分液漏斗是否漏氣。一旦流速穩定後，才開始啟動磁石攪拌開關，並以氮氣驅趕氧氣 15 分鐘。

6. 加熱樣品至 70°C，調整分液漏斗活栓，使得硫酸以每分鐘 5 mL 的流量滴入。檢測整個系統直到分液漏斗內的硫酸大部份已進入樣品瓶內。若樣品內的固體會吸收水份並脹大，則會限制流體轉動而使得回收率降低。此類樣品應限制其乾重至 25 g。
7. 吹氣、攪拌並維持溫度在 70°C，整個實驗過程從開始至結束需花費 90 分鐘，結束後關閉氮氣及加熱板。
8. 依照步驟七(四)節進行硫化銻的滴定。

### (三) 酸不可溶性硫化物

1. 為有效地蒸餾出硫化氫氣體，在蒸餾過程中必須將鹽酸濃度控制在一個很窄的範圍內，因此水分含量亦必須控制。在蒸餾瓶內鹽酸的最後濃度必須控制在約 6.5 N 且樣品亦須在磁石的轉動下懸浮於流體中，為達到上述要求，可在蒸餾瓶內加入 50 mL 的試劑水（含樣品中的水份）、100 mL 9.8 N 鹽酸及分析樣品。會吸收水份並脹大的固體會妨礙流體的流動，因此會得到較低的回收率。此類樣品的乾重應該限制在 25 g，而其他樣品的重量可在 25 至 50 g。
2. 若樣品基質為一乾燥固體，所秤得的樣品重量必須僅含有 0.2 至 50 mg 的硫化物。此固體應再度攪碎而使得粒子大小減至 1 mm 或更低，再加入 50 mL 的試劑水。
3. 若樣品基質為水溶液，則樣品量最多可秤約 50 g，不需再加入試劑水。若確定沒有任何待測物會揮發時，可以將樣品乾燥，因為濃縮樣品可提高靈敏度。若為使得樣品控制在硫化物少於 0.2 至 50 mg 的範圍內，而樣品量必須少於 50 g 時，則不足部分應加入試劑水補足至總體積為 50 mL。
4. 若樣品基質為含水固體，必須經由 Karl Fischer 滴定法、乾燥秤重法或其他適合的方法來測定樣品中水分含量，此樣品水分含量必須包含在 50 mL 的試劑水中，如此才能得到正確的鹽酸濃度。例如，若只需要 20 g 的樣品即可達到所需之硫化物（0.2 至 50 mg）的標準，樣品中含有 50% 的水分，所以只需將 40 mL 的試劑水、樣品與 100 mL 9.8 N 鹽酸一起加入蒸餾瓶內。
5. 將已知重量的樣品與 5 g 氯化亞錫置於蒸餾瓶內。依上步驟所述的計算方式，至多使用 50 mL 的試劑水淋洗任一玻璃器材。
6. 如圖一所示，組合蒸餾裝置。於每一氣體洗滌瓶內裝入 100±2.0 mL 的醋酸銻／醋酸鈉之緩衝溶液及 5.0±0.1 mL 的 37% 甲醛溶液，並以夾子束緊蒸餾瓶上的接頭。
7. 先確定分液漏斗底部的活栓是關閉的，再加入 100±1.0 mL 的 9.8 N 鹽酸於分液漏斗內。連接氮氣管路於漏斗的頂端並打開氮氣使分液漏斗上方空間都充滿氮氣。
8. 設定氮氣流速在 25 mL/min，並使得進入氣體洗滌瓶的氮氣速度為每秒約產生 5 個氣泡，在此系統中吹氣 15 分鐘以去除氧氣。
9. 打開磁攪拌器，將磁石的速度設定在最大，樣品流體應該形成一旋渦，若未形成，則將會使此次蒸餾的回收率降低，再將分液漏斗內的所有鹽酸慢慢滴入蒸餾瓶內。
10. 將水浴加熱至沸點 100°C，樣品有可能會沸騰，於 100 °C 進行吹氣蒸餾 90 分鐘後，再關掉氮氣供應與加熱器。
11. 依照步驟七(四)節進行硫化銻的滴定。

### (四) 餾出液的滴定

1. 以移液管吸取已知量的 0.025 N 碘標定溶液（參見五（十）5 節）於 500 mL 燒瓶內，加入能將硫化物氧化的過量碘標定溶液，再加入足夠的試劑水使得體積成為 100 mL。對於含 50 mg 硫化物樣品，在燒瓶內的碘標定液應約 65 mL。

- 2.若滴定酸可溶性硫化物，則於碘液中加入 2 mL 6 N 鹽酸。若滴定酸不可溶性硫化物，則於碘液中加入 10 mL 6 N 鹽酸。
- 3.以移液管吸取兩支氣體洗滌瓶內的溶液於錐形瓶內，吸取時應將移液管的末端置於碘液的液面下。若在轉移醋酸鋅溶液或淋洗氣體洗滌瓶的過程中，碘的琥珀色消失或褪成黃色，須補滴 0.025 N 碘溶液，而加入的體積要併入步驟七(四)1節的計算之中，記錄使用 0.025 N 碘溶液的總體積。
- 4.準備足量的 0.025 N 碘溶液，1 mL 6 N 鹽酸及試劑水淋洗氣體洗滌瓶內剩下的硫化鋅白色沉澱，收集到燒杯內，使氣體洗滌瓶內完全沒有硫化鋅白色沉澱殘餘。
- 5.以試劑水淋洗氣體洗滌瓶內殘餘的碘，將淋洗液倒入燒杯中。
- 6.以 0.025 N 苯基氧化砷或 0.025 N 硫代硫酸鈉滴定燒杯內的溶液，直到琥珀色褪成黃色。加入適量的澱粉指示劑使溶液呈深藍色，而後滴定到藍色消失，記錄此間所消耗滴定液的體積。

## 八、結果處理

以下列公式計算硫化物的濃度：

$$S^{2-}(\text{mg/Kg})\text{或}(\text{mg/L}) = \frac{(I_2\text{體積}(mL) \times I_2\text{濃度}(N)) - (\text{滴定劑體積}(mL) \times \text{滴定劑濃度}(N)) \times (32.6\text{g} / 2\text{eq.})}{\text{樣品重量}(Kg)\text{或樣品體積}(L)}$$

## 九、品質管制

- (一) 所有品管資料要記錄保存三年，本方法要在具有經驗的分析員的監督下進行。
- (二) 每十個樣品或每一分析批次至少要做一次空白實驗。
- (三) 查核樣品是一已知濃度的硫化鈉水溶液，此查核樣品應該每一分析批次或每十個樣品做一次，可接受的回收率會與添加範圍和樣品基質有關。
- (四) 基質添加樣品應該於每一分析批次或每十個樣品分析一次，以測定樣品的基質效應。若回收率低，則表示可能含有酸不可溶性硫化物。基質添加樣品需經由相同的樣品製備與分析過程。

## 十、精密度與準確度

- (一) 準確度：本方法之準確度經由三個獨立實驗室對空白基質（試劑水）與真實樣品作基質添加回收率的實驗所得到的結果。其結果如下述：
  - 1.酸可溶性硫化物滴定步驟的準確度
    - A實驗室：84 至 100% 回收率
    - B實驗室：110 至 122% 回收率
 空白樣品的的方法準確度
    - C實驗室：94 至 106% 回收率
 真實樣品的的方法準確度
    - C實驗室：77 至 92% 回收率
 添加濃度範圍為 0.4 至 8 mg/L
  - 2.酸不可溶性硫化物
 

此項回收率並不像酸可溶性硫化物已被完全了解。

對合成之模擬廢棄物樣品的方法準確度

C實驗室：21 至 81% 回收率添加濃度範圍為 2.2 至 22 mg/Kg

## (二) 精密度

### 1. 酸可溶性硫化物

滴定步驟的精密度

A實驗室：變異係數 (CV) 2.0 至 37%

B實驗室：變異係數 (CV) 1.1 至 3.8%

空白樣品的方法精密度

C實驗室：變異係數 (CV) 3.0 至 12%

真實樣品的方法精密度

C實驗室：變異係數 (CV) 0.86 至 45%

### 2. 酸不可溶性硫化物

對合成之模擬廢棄物樣品的方法精密度

C實驗室：變異係數 (CV) 1.2 至 42%

(三) 偵測極限：其值係藉由重複分析 0.45 和 4.5 mg/L 兩種濃度樣品各七次所得。此值的計算是在 99% 的可信度且具 n-1 的自由度下，將標準偏差乘以對一次單尾測試 (one-tailed test) 之 student's t-值。對於空白樣品 (試劑水) 的方法偵測極限介於 0.2 與 0.4 mg/L 之間。

## 十一、參考資料

- (一) Test Methods for Evaluating Solid Waste; U.S.EPA. Method 9030A, "Acid-soluble and Acid-insoluble Sulfides", July 1992.
- (二) Test Methods for Evaluation Solid Waste; Physical/Chemical Methods, 2nd ed.; U.S.EPA. Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1982, revised 1984; SW-846.
- (三) Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes; U.S. EPA. Office of Research and Development. Environmental Monitoring and Support Laboratory. ORD Publication Offices of Center for Environmental Research Information: Cincinnati, OH, 1979; EPA-600/4-79-020.
- (四) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed.; Weast, R., Ed.; CRC: Boca Raton, FL, 1985.
- (五) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed.; Greenberg, A.E.; Trussell, R.R.; Clesceri, L.S., Eds.; American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, American Public Health Association: Washington, DC, 1985; Methods 427, 427A, 427B, and 427D.
- (六) Andreae, M.O.; Banard, W.R. Anal. Chem. 1983, 55, 608-612.
- (七) Barclay, H. Adv. Instrum. 1980, 35(2), 59-61.
- (八) Bateson, S.W.; Moody, G.J.; Thomas, J. P. R. Analyst 1986, 111, 3-9.
- (九) Berthage, P.O. Anal. Chim. Acta 1954, 10, 310-311.
- (十) Craig, P. J.; Moreton, P. A. Environ. Technol.Lett. 1982, 3, 511-520.
- (十一) Franklin, G. O.; Fitchett, A.W. Pulp & Paper Canada 1982, 83(10), 40-44.
- (十二) Fuller, W. In Cyanide in the Environment; Van Zyl, D., Ed.; Proceedings of Symposium; Dec., 1984.
- (十三) Gottfried, G. J. "Precision, Accuracy, and MDL Statements for EPA Methods 9010, 9030, 9060, 7520, 7521, 7550, 7551, 7910, and 7911"; final report to the U.S. EPA. (EMSL-CI); Biopheric.
- (十四) Kilroy, W. P. Talanta 1983, 30(6), 419-422.

- (十五)Kurtenacher, V. A.; Wallak, R. Z. *Anorg. U. Allg. Chem* 1927, 161, 202-209.
- (十六)Landers, D. H.; David, M. B.; Mitchell, M. J. *Int. J. Anal. Chem* 1983, 14,245-256.
- (十七)Opekar, F.; Brukenstein, S. *Anal. Chem.* 1984, 56, 1206-1209.
- (十八)Ricklin, R.D.; Johnson, E.L. *Anal. Chem.* 1983, 55, 4.
- (十九)Rohrbough, W.G.; et al. *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, 7th ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1986.
- (二十)Snedecor, G.W.; Ghnan, W.G. *Statistical Methods*; Iowa State University: Ames, IA, 1980.
- (二十一)Umana, M.; Beach, J.; Sheldon, L. "Revisions to Method 9010"; final report to the U.S. EPA. on Contract No.68-01-7266; Research Triangle Institute: Research Triangle Park,NC, 1986; Work Assignment No. 1.
- (二十二)Umana, M.; Sheldon, L. "Interim Report: Literature Review"; interim report to the U.S.EPA. on Contract No.68-01-7266; Research Triangle Institute: Research Triangle Park, NC, 1986; Work Assignment No. 3.
- (二十三)Wang, W.; Barcelona, M.J. *Environ. Inter.* 1983, 9, 129-133.
- (二十四)Wronski, M. *Talanta* 1981, 28, 173-176.
- (二十五)Application Note 156; Princeton Applied Research Corp.: Princeton, NJ.
- (二十六)Guidelines for Assessing and Reporting Data Quality for Environmental Measurements; U.S. EPA. Office of Research and Development. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1983.
- (二十七)*Fed. Regist.* 1980, 45(98), 33122.
- (二十八)*The Analytical Chemistry of Sulfur and Its Compounds, Part I*; Karcher, J.H., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1970.
- (二十九)*Methods for the Examination of Water and Associated Materials*; Department of the Environment: England, 1983.
- (三十)Development and Evaluation of a Test Procedure for Reactivity Criteria for Hazardous Waste; final report to the U.S. EPA. on Contract No.68-03-2961; EAL: Richmond, CA.
- (三十一)Test Method to Determine Hydrogen Sulfide Released from Wastes; U.S. EPA. Office of Solid Waste. 1985.
- (三十二)1985 Annual Book of ASTM Standards, Vol.11.01; "Standard Specification for Reagent Water"; ASTM: Philadelphia, PA, 1985; D1193-77.
- (三十三)Test Method for Evaluating Solid Waste, U.S. EPA. Physical/Chemical Method, Method 9031, "Extractable Sulfides", Revision 0, July 1992.
- (三十四)Test Method for Evaluating Solid Waste, U.S. EPA. Physical/Chemical Method, Chapter One "Quality Control" July, 1992.
- (三十五)Test Method for Evaluating Solid Waste, U.S. EPA. Physical/Chemical Method, Chapter Seven "Introduction And Regulatory Definitions" Sec.7.3. "Reactivity", Revision 2, September 1994.

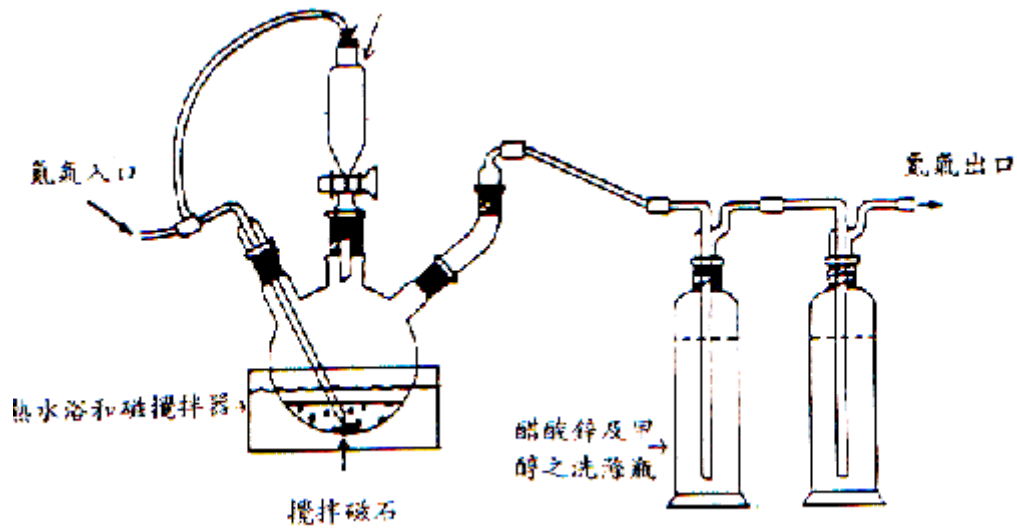
註1：當分析酸不可溶性硫化物時，蒸餾裝置與酸可溶性硫化物的蒸餾裝置相同，但自蒸餾瓶以下的管路與管件材料都要為可耐鹽酸氣體腐蝕的鐵氟龍、聚丙烯或其他材質。而磨砂玻璃的接頭必須裝配鐵氟龍套管以避免過緊並預防漏氣。亦可在接頭上使用夾子束緊以防止漏氣。

註2：PAO具毒性。

註3：在酸化樣品時，會有毒性硫化氫氣體逸出。所以此操作必須在排煙櫃中進行，所留在櫃內的樣品必須等到樣品已被鹼化或硫化物已被破壞才可處理。從樣品酸化所需的硫酸量與樣品酸化的體積或質量用於計算在蒸餾瓶內的樣品進行酸化所需要的酸量。

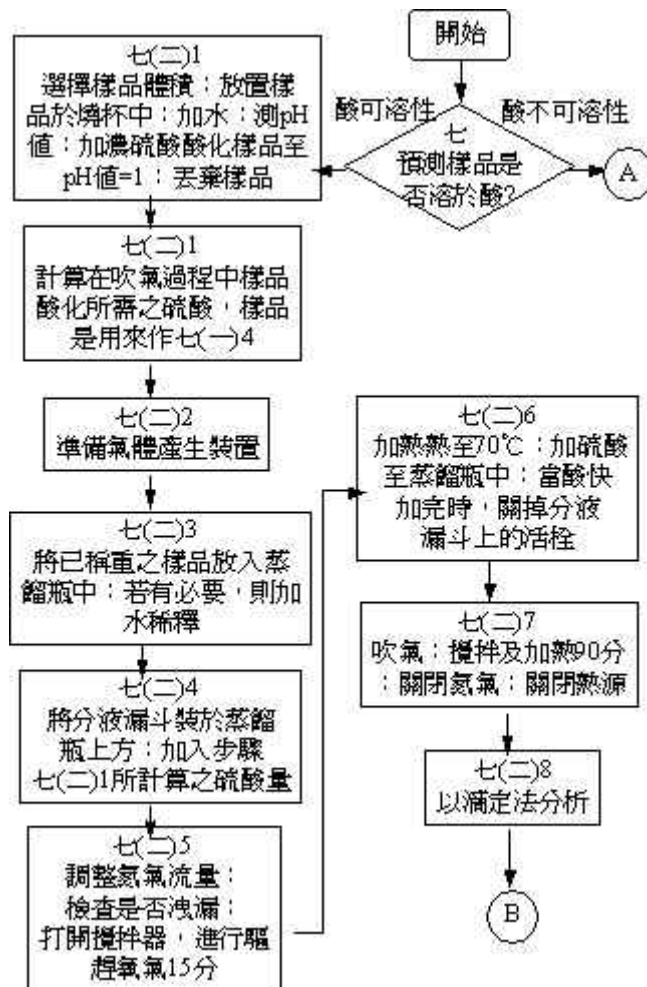


硫酸(鹽酸適用於酸不可溶性硫化物)

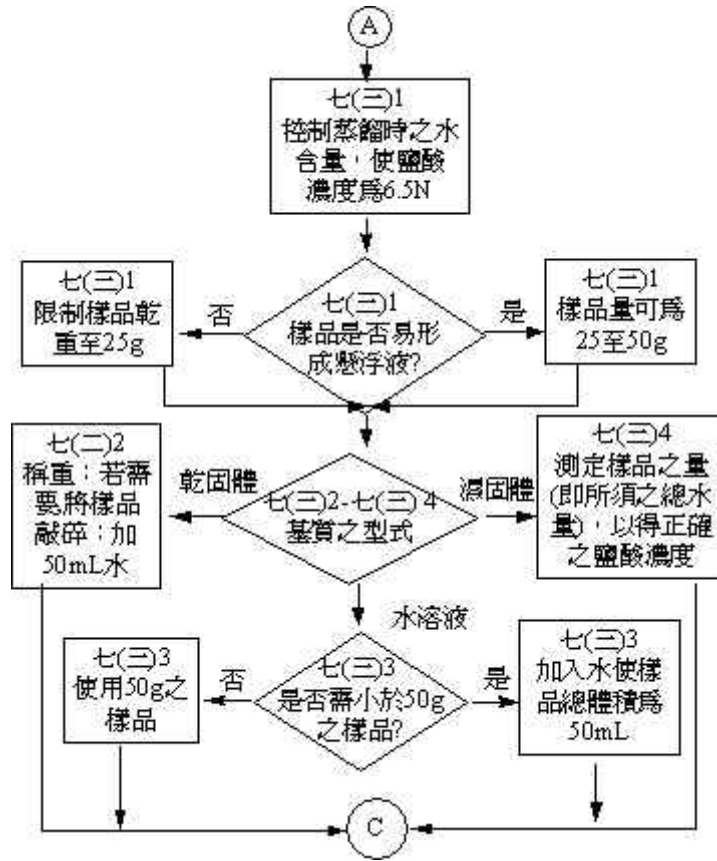


圖一 氣體產生裝置

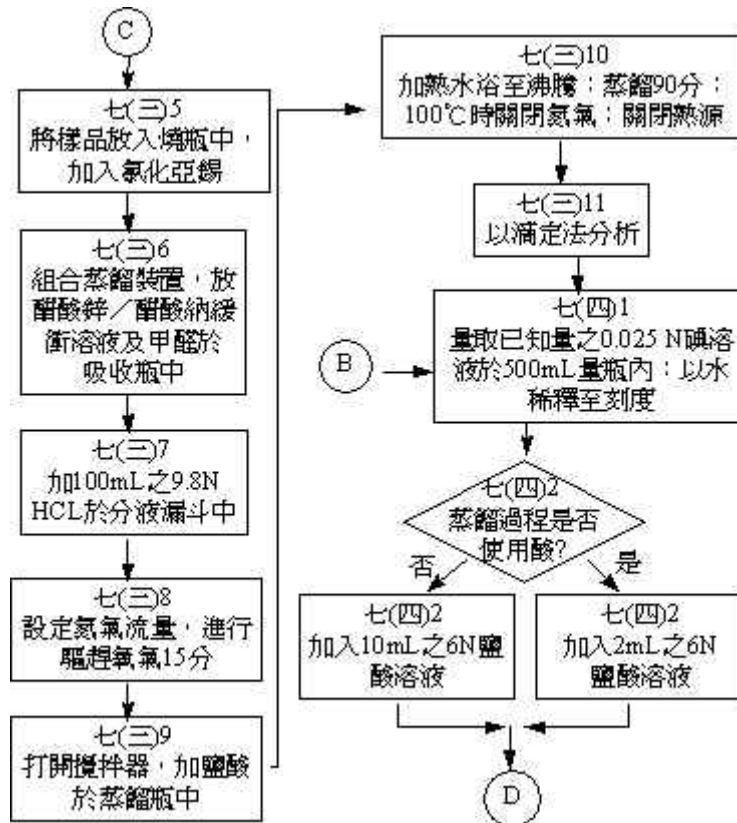
酸可溶性與酸不可溶性硫化物測定流程圖



酸可溶性與酸不可溶性硫化物測定流程圖(續)



酸可溶性與酸不可溶性硫化物測定流程圖(續)



酸可溶性與酸不可溶性硫化物測定流程圖(續)

