

水中硫化物檢測方法 - 甲烯藍 / 分光光度計法

中華民國102年6月17日環署檢字第1020049948號公告

自中華民國102年9月15日生效

NIEA W433.52A

一、方法概要

水樣中硫化物在氯化鐵存在時，會與 N,N-二甲基對苯二胺草酸鹽 (N,N-dimethyl-p-phenylenediamine oxalate) 反應生成甲烯藍 (Methylene blue) ，使用分光光度計在波長 664 nm 處測其吸光度，可測定水樣中硫化物之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水體、地下水體及放流水中總硫化物及溶解性硫化物之檢測，總硫化物包含溶解性硫化物 (H₂S 及 HS⁻) 及存在於懸浮固體中酸溶性的金屬硫化物。當樣品濃度高於 20 mg/L 時，水樣應以試劑水做適當稀釋。

三、干擾

- (一) 強還原劑會干擾呈色反應。
- (二) 硫代硫酸鹽之濃度大於或等於 10 mg/L 時會延遲或完全抑制呈色反應。
- (三) 硫化物本身濃度太高 (數百 mg/L) 時亦會干擾呈色反應。
- (四) 對於可能含硫化物但無呈色反應之水樣，應先以酒石酸銻鉀 (Potassium antimony tartrate) 飽和溶液進行定性測定 (註 1) 。
- (五) 來自油田之水樣，其碘化物濃度若超過 2 mg/L 時，可能會減弱呈色反應。
- (六) 氰化亞鐵 (Ferrocyanide) 呈藍色，會造成測定上之干擾。
- (七) 在水樣中加入醋酸鋅，使硫化物形成硫化鋅沈澱，取出上層澄清液，再以試劑水溶解沈澱物，即可去除亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、碘化物及其他可溶性物質 (不含氰化亞鐵) 的干擾。
- (八) 水樣之顏色及濁度會造成測定上之干擾。
- (九) 硫化物易揮發並會與氧氣接觸而轉變為無法偵測之形態，應儘量縮短水樣曝露於空氣之時間。

四、設備與材料

- (一) 量瓶：棕色硼矽玻璃材質，容積 25、50、100、200、500 及 1,000 mL。
- (二) 玻璃瓶：棕色硼矽玻璃材質，容積 100 mL，附矽橡膠塞或螺旋瓶蓋（內襯鐵氟龍墊片）。
- (三) 微量滴定管：經校正之自動微量滴定器或刻度小於或等於 0.01 mL 之滴定管。
- (四) 試管：硼矽玻璃材質，容積 12 mL 以上。
- (五) 分光光度計：使用波長 664 nm，附光徑 1、10、20 或 50 mm 以上之樣品槽。
- (六) 溫度計。
- (七) pH 計。
- (八) 導電度計。
- (九) 烘箱：可定溫至 105 。
- (十) 天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含硫化物及其他干擾物質之超純水。
- (二) 氫氧化鈉溶液，6 M：溶解 24 g 氫氧化鈉於適量試劑水中，再定容至 100 mL。
- (三) 醋酸鋅溶液，1 M：溶解 22 g 醋酸鋅 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 於適量試劑水中，再定容至 100 mL。
- (四) 胺-硫酸 (Amine-sulfuric acid) 儲備溶液：以濃硫酸 25 mL 及試劑水 10 mL 製備硫酸溶液，置於冰浴中，溶解 13.5 g N,N-二甲基對苯二胺草酸鹽於此硫酸溶液，俟冷卻後再以試劑水稀釋至 50 mL，貯存於棕色玻璃瓶中，若溶液褪色時應重新配製。
- (五) 胺-硫酸試劑：取 2.5 mL 胺-硫酸儲備溶液，置於 100 mL 之棕色量瓶中，再以硫酸溶液 (1 + 1) 定容至刻度。此溶液應於每一工作日重新配製。
- (六) 氯化鐵溶液：溶解 50 g 氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 於 20 mL 試劑水中。
- (七) 磷酸氫二銨溶液：溶解 100 g 磷酸氫二銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 於 200 mL 試劑水中。
- (八) 澱粉指示劑：稱取 2 g 可溶性澱粉，置於 250 mL 之燒杯中，加入適量試劑水後，攪拌成糊狀，將之倒入 100 mL 之沸騰試劑水中，煮沸數分鐘後靜置一夜。加入 0.2 g 柳酸 (Salicylic acid) 或數滴甲苯 (Toluene)，使用時取其上層澄清液。

(九) 碘酸氫鉀標準溶液，0.00208 M (0.025 N)：稱取 0.8124 g 經 105 °C 隔夜烘乾之一級標準品級碘酸氫鉀 (Potassium bi-iodate, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$)。溶解於適量試劑水中，再定容至 1 L。

(十) 硫代硫酸鈉滴定溶液，0.025 M (0.025 N)：溶解 6.205 g 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 於適量經煮沸且剛冷卻之試劑水中，加入 0.4 g 氫氧化鈉後，再稀釋至 1 L，貯存於棕色玻璃瓶。本溶液每星期用碘酸氫鉀標準溶液標定。

碘酸氫鉀法：添加 2.0 g 不含碘酸鹽之碘化鉀於錐形瓶中，以 100 至 150 mL 試劑水溶解之，續加入 1 mL 3 M 硫酸溶液及 20.0 mL 碘酸氫鉀標準溶液，再以試劑水稀釋至約 200 mL。所得溶液續以硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1 至 2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點 (無色)，以下式計算硫代硫酸鈉溶液之濃度：

$$\text{硫代硫酸鈉濃度 (M)} = \frac{12 \times M_1 V_1}{V}$$

M_1 = 碘酸氫鉀標準液濃度 (M)

V_1 = 加入碘酸氫鉀標準液的體積 (mL)

V = 消耗硫代硫酸鈉滴定溶液之總體積 (mL)

(十一) 碘標準溶液，0.025 M (0.025 N)：溶解 4 至 5 g 碘化鉀於適量試劑水中，加入 0.64 g 碘，均勻溶解後以試劑水稀釋至 200 mL。本溶液應於每一工作日重新配製，使用前依下述方法標定：添加 100 至 150 mL 試劑水於錐形瓶中，加入 1 mL 6 M 硫酸溶液及 20.0 mL 碘標準溶液後，以試劑水稀釋至約 200 mL，續以硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1 至 2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點 (無色)，計算碘標準溶液之當量濃度。

(十二) 硫化物儲備溶液：溶解 7.5 g 硫化鈉 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot X\text{H}_2\text{O}$, $X = 7$ 至 9) 於經煮沸且剛冷卻之適量試劑水中，再定量至 1 L，其濃度約為 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。本溶液應於每個工作日配製，使用前依下述方法標定之：精取 2.0 mL 硫化物儲備溶液，以試劑水稀釋至 100 mL 後，置於容積 500 mL 之錐形瓶中，加入 10.0 mL 碘標準溶液及 2 滴濃鹽酸，混合均勻後，以上述硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1 至 2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點 (無色)。依下式計算儲備溶液中硫化物濃度：

$$\text{硫化物儲備溶液濃度 (mg / L)} = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16000}{V}$$

A：碘標準溶液體積， 10.0 mL。

B：碘標準溶液當量濃度 (N)。

C：滴定時硫化物儲備溶液所消耗之硫代硫酸鈉溶液體積 (mL)。

D：硫代硫酸鈉當量濃度 (N)。

V：硫化物儲備標準溶液體積， 2.0 mL。

- (十三) 硫化物中間溶液：精取 10.0 mL 硫化物儲備溶液，以經煮沸且剛冷卻之試劑水定容為 1 L。本溶液應於每一工作日重新配製。
- (十四) 硫化物標準溶液 (I)：精取硫化物中間溶液 100.0 mL，以經煮沸且剛冷卻之試劑水定容為 500 mL (本標準溶液適用於檢測放流水時之檢量線製備)
- (十五) 硫化物標準溶液 ()：精取硫化物中間溶液 25.0 mL，以煮沸且剛冷卻之試劑水定容為 500 mL (本標準溶液適用於檢測飲用水、地面水體及及地下水體時之檢量線製備)
- (十六) 氯化鋁溶液：溶解 50 g 氯化鋁 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 於 72 mL 試劑水中。(檢測溶解性硫化物用試劑)

六、採樣與保存

檢測總硫化物或溶解性硫化物之樣品，依樣品中是否含懸浮固體，以不同步驟予以保存。

(一) 若水樣中含懸浮固體，可依下述方式處理：

1. 採集之樣品為檢測總硫化物時，在容積 100 mL 以上之玻璃或塑膠瓶中預先添加醋酸鋅溶液 (每 100 mL 水樣添加 4 滴 1 M 醋酸鋅溶液)，然後裝滿水樣，再加入 6 M 氫氧化鈉使水樣之 $\text{pH} > 9$ ，覆蓋瓶蓋時，瓶內儘量勿留空間或氣泡，反復倒轉玻璃瓶並橫向激烈搖動後，靜置 30 分鐘，使膠羽沈澱。
2. 採集之樣品為檢測溶解性硫化物時，先在容積 100 mL 以上之樣品瓶中加入 6 M 氫氧化鈉溶液 (每 100 mL 水樣添加 4 滴)，然後裝滿水樣，立即加入氯化鋁溶液 (每 100 mL 添加 4 滴)，反復倒轉玻璃瓶並橫向激烈搖動 1 分鐘，靜置約 5 至 15 分鐘，使膠羽沈澱後。將上層澄清液移至一預先添加

0.2 mL 醋酸鋅溶液之 100 mL 樣品瓶，裝滿並覆蓋瓶蓋，瓶內儘量勿留空間，反復倒轉玻璃瓶並橫向激烈搖動後，靜置 30 分鐘，使膠羽沈澱。

(二) 若水樣中不含懸浮固體，樣品中之總硫化物即為溶解性硫化物，水樣可依上述 (一) 1、之方式處理。

如檢測之目的為推算樣品中硫化氫的濃度，則應依測定溶解性硫化物之方式進行採樣保存，並於採樣時，量測水樣的溫度、導電度及 pH，以便後續之計算。水樣採集及貯存過程中應避免攪動並減少水樣曝露於空氣之時間。水樣採集後應置於暗處 4 冷藏，其最長保存期限為 7 天。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 配製一個空白和至少五種濃度的檢量線標準溶液，依分析樣品類別，建議精取硫化物標準溶液 (I) 或 () 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0 及 50.0 mL，使用經煮沸且剛冷卻之試劑水定容至 100 mL，混合均勻後各取 7.5 mL，分別置於試管中。
2. 加入 0.5 mL 胺-硫酸試劑及 0.15 mL (3 滴) 氯化鐵溶液，緩緩倒轉試管一次，使均勻混合，靜置 3 至 5 分鐘使呈色反應完全。
3. 續加入 1.6 mL 磷酸氫二銨溶液，混合均勻後靜置 3 至 15 分鐘，使用分光光度計在波長 664 nm 處讀取吸光度，繪製硫化物濃度對應吸光度之檢量線。

(二) 水樣中總硫化物或溶解性硫化物之分析

1. 取經前處理過之水樣，以虹吸法或其他方法儘可能移去樣品瓶中的上層澄清液，但勿損失沈澱物。然後以試劑水裝滿樣品瓶。(若預知硫化物濃度很低時，可加入較少量試劑水，如 50 mL 或 20 mL，並於分析完成後，量測樣品瓶 (V) 及樣品最終體積 (V₁)，以便計算樣品濃度。
2. 若干擾物質之濃度很高，可重複六、採樣與保存中 (一) 1. 沉降及七、(二) 1. 之步驟。
3. 將水樣攪拌均勻，迅速分別取 7.5 mL 置於試管 1 及試管 2 中。
4. 依七、(一) 2.~ 3. 之步驟，依序將試劑加入試管中，進行呈色反應，但在試管 2 中，以 1+1 硫酸替代胺-硫酸試劑；反應完成後，以試管 2 之樣品將分光光度計歸零，再讀取試管

1 中樣品的吸光度（註 2），並由檢量線求得水樣中硫化物濃度。

5. 水樣中硫化物濃度介於 0.025 至 1.0 mg/L 時，可使用光徑 10 mm 之樣品槽；當硫化物濃度超過或低於此濃度範圍時，應分別使用光徑 1 mm 或 10 mm 以上之樣品槽。

（三）水樣中硫化氫（非離子態）濃度之計算

依水樣之溫度、導電度及 pH 值，由表一查得 pK' 後，即可由下列公式計算水樣中硫化氫含量之百分比（見註 3 範例）：

$$pH - pK' = \log \frac{[HS^-]}{[H_2S]}$$

八、結果處理

（一）由檢量線可求得試樣中之待測物濃度，再依下式計算水樣中硫化物或溶解性硫化物之濃度：

$$\text{水樣中硫化物或溶解性硫化物濃度 (mg S}^{2-}\text{/L)} = A \times \frac{V_1}{V}$$

A：由檢量線求得之硫化物或溶解性硫化物濃度。

V：樣品瓶體積。

V_1 ：呈色反應前樣品之最終體積。

（二）依下式計算水樣中硫化氫（非離子態）之濃度：

$$\text{水樣中硫化氫濃度 (mg/L)} = DS \times J$$

DS：溶解性硫化物濃度（mg/L）。

J：溶解性硫化氫百分比。（見註 3 範例）

九、品質管制

（一）檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數（ r 值）應大於或等於 0.995。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 $\pm 10\%$ 以內。

（二）檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。

（三）空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。

- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20 % 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析。回收率應在 80 ~ 120 % 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 75 ~ 125 % 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 飲用水、地面水體及放流水中總硫化物之方法偵測極限分別為 4.71、2.85 及 21.8 $\mu\text{g/L}$ ；地面水體中溶解性硫化物之方法偵測極限則為 3.25 $\mu\text{g/L}$ 。
- (二) 單一實驗室分析不同類別水樣添加硫化物標準品之結果詳如下表：

水樣類別	硫化物濃度 ($\mu\text{g/L}$)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 \pm 標準 偏差(%)	分析 次數
飲用水 1	ND	58.1	48.7	1.57	83.8 \pm 2.7	5
放流水 2	ND	968.2	1006	22.6	103.8 \pm 2.3	5
放流水 3	93.7	968.2	862.3	7.28	89.1 \pm 0.7	5

1.ND：表示硫化物濃度低於方法偵測極限(飲用水：4.71 $\mu\text{g/L}$ ，放流水：21.8 $\mu\text{g/L}$)

2.某污水處理廠排放水

3.染整工廠放流水

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所檢測資料

十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Ed. Method 4500-S²⁻, pp.4-172~4-183, Washington, D.C., USA, 2012.

註 1：添加 0.5 mL 酒石酸銻鉀飽和溶液及 0.5 mL 鹽酸溶液於 200 mL 水樣，當水樣中硫化物濃度大於或等於 0.5 mg/L 時，即會生成黃色的硫化銻 (Sb_2S_3) 沈澱。

註 2：亦可採用扣除試管 2 吸光度之方式，計算樣品之吸光度。

註 3：[範例]某一河川水水樣在 25 之導電度為 400 $\mu\text{mhos/cm}$ ，由表一可查得其 $\text{pK}' = 6.99$ ；如該水樣之 pH 值為 8.1，則

$$\text{pH} - \text{pK}' = 8.1 - 6.99 = 1.11$$

$$\text{pH} - \text{pK}' = \log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$1.11 = \log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$10^{1.11} = 10^{\log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}}$$

$$12.88 = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{HS}^-] : [\text{H}_2\text{S}] = 12.88 : 1$$

$$\text{則 } [\text{H}_2\text{S}] \text{ 的百分比 } (\%) = \frac{1}{12.88+1} \times 100\% = 7.20\%$$

表一、不同導電度及溫度下硫化氫之 pK' 值

導電度 at 25 μ mhos/cm	pK'		
	20	25	30
0	—	7.03	—
100	7.08	7.01	6.94
200	7.07	7.00	6.93
400	7.06	6.99	6.92
700	7.05	6.98	6.91
1200	7.04	6.97	6.90
2000	7.03	6.96	6.89
3000	7.02	6.95	6.88
4000	7.01	6.94	6.87
5200	7.00	6.93	6.86
7200	6.99	6.92	6.85
10000	6.98	6.91	6.84
14000	6.97	6.90	6.83
22000	6.96	6.89	6.82
50000	6.95	6.88	6.81