

Katarzyna Janoszka

Agata Wziątek

Jan P. Gromiec

OCENA METOD MONITORINGU STĘŻEŃ SIARKOWODORU W POWIETRZU

EVALUATION OF METHODS FOR MONITORING AIR CONCENTRATIONS OF HYDROGEN SULFIDE

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland
Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego / Department of Chemical Safety

STRESZCZENIE

Rozwój różnych gałęzi przemysłu oraz wydobywanie na coraz większą skalę kopalni powoduje wzrost stężenia produktów ubocznych w powietrzu atmosferycznym. Substancjami zanieczyszczającymi powietrze są m.in.: CO, CO₂, SO₂, SO₃, H₂S, tlenki azotu oraz związki pochodzenia organicznego. Celem niniejszej publikacji jest przegląd i ocena metod monitoringu stężeń siarkowodoru w powietrzu. Różne techniki instrumentalne, m.in. elektrochemiczne, chromatograficzne, spektrofotometryczne (mokre i suche), omówiono pod względem ich przydatności do monitorowania niskich stężeń siarkowodoru (H₂S), zbliżonych do jego progu zapachowego. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu do badań H₂S w powietrzu wybrano metodę polegającą na pochłanianiu w wodnym roztworze octanu cynku oraz reakcji z *N,N*-dimetylo-*p*-fenylodiaminą i chlorkiem żelaza(III), przeprowadzono też wstępne badania walidacyjne. Zaadaptowana metoda umożliwia oznaczanie stężeń siarkowodoru w środowisku pracy i powietrzu atmosferycznym w stężeniach bliskich progowi zapachowemu. Med. Pr. 2013;64(3):449–454

Słowa kluczowe: siarkowodór, spektrofotometria, powietrze

ABSTRACT

The development of different branches of industry and a growing fossil fuels mining results in a considerable emission of by-products. Major air pollutants are: CO, CO₂, SO₂, SO₃, H₂S, nitrogen oxides, as well as compounds of an organic origin. The main aspects of this paper is to review and evaluate methods used for monitoring of hydrogen sulfide in the air. Different instrumental techniques were discussed, electrochemical, chromatographic and spectrophotometric (wet and dry), to select the method most suitable for monitoring low levels of hydrogen sulfide, close to its odor threshold. Based on the literature review the method for H₂S determination in the air, involving absorption in aqueous zinc acetate and reaction with *N,N*-dimethylo-*p*-phenylodiamine and FeCl₃, has been selected and preliminary verified. The adopted method allows for routine measurements of low concentration of hydrogen sulfide, close to its odor threshold in workplaces and ambient air. Med Pr 2013;64(3):449–454

Key words: hydrogen sulfide, spectrophotometry, air

Adres autorów: Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego, Pracownia Higieny Pracy, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: katjan@imp.lodz.pl, agat@imp.lodz.pl
Nadesłano: 4 marca 2013, zatwierdzono: 8 maja 2013

WSTĘP

Rozwój różnych gałęzi przemysłu i wydobywanie na coraz większą skalę kopalni powoduje wzrost poziomu zanieczyszczenia środowiska. Najwięcej zanieczyszczeń wytwarza przemysł paliwowo-energetyczny (ponad 50%), na drugim miejscu znajduje się przemysł metalurgiczny (ok. 20%), na trzecim – przemysł chemicz-

ny. Głównymi substancjami zanieczyszczającymi powietrze są: tlenek węgla (CO), dwutlenek węgla (CO₂), tlenek siarki(IV) (SO₂), tlenek siarki(VI) (SO₃), siarkowodór (H₂S), tlenki azotu oraz związki pochodzenia organicznego.

Postęp gospodarczo-przemysłowy niesie za sobą rozwój branż wykorzystujących ropę naftową lub jej pochodne, co wiąże się ze wzrostem stężenia siarkowodoru

w środowisku. W wyniku tego znacznie zwiększyła się liczba badań oraz monitoringu poziomu tej substancji na zagrożonych terenach. Ich przedmiotem jest zarówno środowisko naturalne, jak i środowisko pracy.

Wymagania Unii Europejskiej w zakresie ochrony powietrza określa Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy (1). Dyrektywa ta definiuje poziom najwyższych dopuszczalnych stężeń określonych substancji w powietrzu, koordynuje metody oceny jakości powietrza i poprawia zarządzanie jakością w celu ochrony zdrowia ludzkiego i czystości środowiska.

Celem niniejszej pracy jest przegląd metod oznaczania poziomu stężeń siarkowodoru w powietrzu środowiska naturalnego i na stanowiskach pracy w celu wyboru metodyki najbardziej przydatnej do monitoringu możliwie najniższych stężeń tej substancji, zbliżonych do jej progu zapachowego. Przesłanką do przeglądu i wyboru optymalnej metodyki są wady i ograniczenia znormalizowanych metod stosowanych obecnie w higienie pracy.

Występowanie siarkowodoru i jego właściwości toksyczne

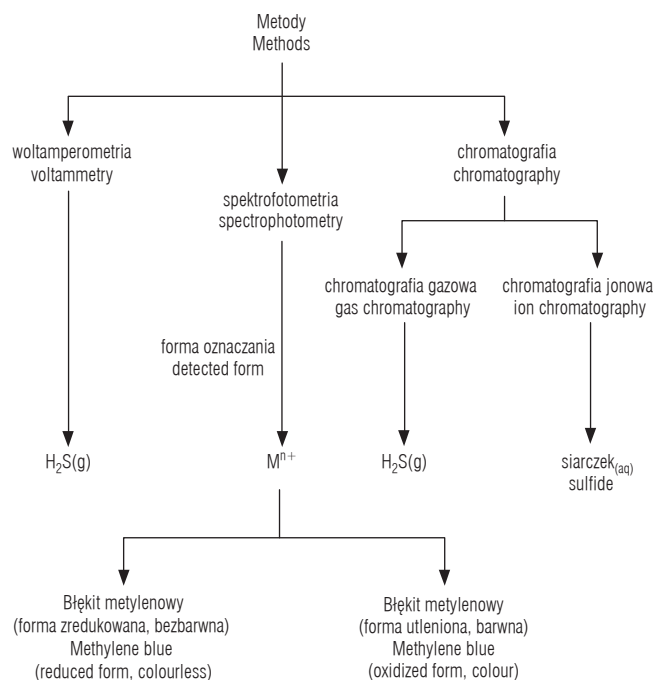
Siarkowodor (H_2S), nr CAS: 7783-06-4, jest bezbarwnym, silnie toksycznym gazem o charakterystycznym zapachu. Masa molowa tego związku jest równa 34,08 g/mol, a gęstość wynosi 0,001539 g/cm³. Siarkowodor przy zawartości 3,3–46% objętości w powietrzu tworzy mieszaninę wybuchową, jest również substancją palną. W środowisku naturalnym występuje w gazach wulkanicznych, w niektórych wodach mineralnych oraz towarzyszy złożom ropy naftowej i gazu ziemnego. Jest również produktem wytwarzanym przez bakterie w procesie gnicia białek zwierzęcych i roślinnych. Jednocześnie podwyższone stężenie tej substancji można zaobserwować przy produkcji kwasu siarkowego, disiarczku węgla, barwników w fabrykach sztucznego jedwabiu i celulozy, również w koksowniach i gazowniach.

Jest dobrze wyczuwalny przez narząd węchu w bardzo niskich stężeniach. Próg wyczuwalności siarkowodoru w powietrzu wynosi 0,0007–0,2 mg/m³. W wysokich stężeniach jest niebezpieczny dla życia, ponieważ poraża zakończenia nerwowe, co powoduje, że staje się słabo wyczuwalny (2). Głównymi narządami docelowymi w ostrych zatruciach jest ośrodkowy układ nerwowy i płuca. Wysokie stężenia siarkowodoru (ponad 5000 ppm) powodują śmierć w ciągu kilku do kilkunastu sekund, występuje sinica, duszność i zgon.

Porażony zostaje układ oddechowy, a przy mniejszych stężeniach występuje zapalenie spojówek i bolesne nadżerki rogówki. Zostaje podrażniony nos i gardło, może wystąpić zapalenie oskrzeli. Częstymi powikłaniami są odoskrzelowe zapalenie płuc i obrzęk płuc. Odnotowano wiele przypadków utrwalonych zmian neurologicznych i neuropsychologicznych w następstwie ostrego zatrucia. Krótkoterminowa ekspozycja na H_2S (okresu narażenia nie podano) powodowała upośledzenie czynności płuc (3).

Przegląd metod oznaczania

Siarkowodor można oznaczać na wiele sposobów, poprzez przeprowadzenie go w różne formy i stany skupienia. Na rycinie 1. znajduje się schemat metod oznaczania H_2S .



Ryc. 1. Możliwe metody i sposoby oznaczania jonów siarczkowych (na podstawie: 2,6,7,9,10,12,13,17)

Fig. 1. Possible ways and methods for determining sulfide ions (based on: 2,6,7,9,10,12,13,17)

Do najczęściej używanych metod oznaczania siarkowodoru należą metody elektrochemiczne, chromatograficzne i spektrometryczne (mokre i suche).

W metodach spektrometrycznych można wykorzystać różne sposoby pobierania próbek powietrza. Jednym z nich jest technika mokra, w której badane powietrze zawierające siarkowodor przepuszczane jest przez roztwór pochłaniający, zawierający jon metalu, np. roztwór wodorotlenku kadmu. Tak pobraną próbkę

poddaje się dalszym procesom laboratoryjnym, stosując najczęściej *N,N*-dimetylo-*p*-fenylodiaminę w obecności czynnika utleniającego. Proces ten prowadzi do utworzenia błękitu metylenowego, którego absorbancję mierzy się przy długości fali 670 nm. Granica oznaczalności w tej metodzie to 1,42 µg/m³ (1 ppb) dla objętości powietrza 240 l (4). Kolejnym sposobem jest metoda sucha, polegająca na przepuszczeniu powietrza przez filtr impregnowany lub pokryty filmem określonej substancji, np. octanem ołowiu. Następnie taki filtr, zawierający siarczek ołowiu, rozpuszcza się w mieszaninie rozpuszczalników organicznych i mierzy absorbancję w długości fali 350 nm. W tym przypadku granica oznaczalności to 2,835 µg/m³ (2 ppb) dla próbki powietrza o objętości 200 l (5).

W metodach elektrochemicznych, np. w voltamperometrii, wykorzystuje się elektrodę platynową pokrytą elektrolitem polimerowym, która służy jako czujnik (analyzer) przy badaniu powietrza zawierającego siarkowodor. Elektrodę skanuje się w zakresie potencjału 0,1–1,6 V z szybkością skanowania 10 mV/s. Na cyklicznym voltamogramie pik utleniania siarkowodoru występuje między 1,3 V a 1,5 V. W metodzie tej granica oznaczalności wynosi 5,67 mg/m³ (4 ppm) (6).

W chromatograficznym oznaczaniu H₂S najczęściej stosowana jest chromatografia gazowa. Wykorzystywane detektory to PFPD – detektor płomieniowo-pulsowo fotometryczny o granicy oznaczalności na poziomie kilku µg/m³ (7), oraz DP SCD – detektor plazmowo-luminescencyjny o granicy oznaczalności 1,91 µg/m³ (1,35 ppb) (8). Z kolei zastosowanie detektora ciepłoprzewodnościowego (TCD) nie umożliwia oznaczania stężeń niższych od 50 ppm.

W Polsce znormalizowano dwie spektrofotometryczne metody oznaczania siarkowodoru w powietrzu. Norma PN-84-Z-04015/02 dotyczy powietrza atmosferycznego (9). Oznaczana jest imisja siarkowodoru w zakresie 5–50 µg/m³. W metodzie tej H₂S jest wiązany w postaci rozpuszczalnego kompleksu cynkowo-skrobiowego, a następnie reaguje z kompleksem kwas *o*-hydroksyrtęciobenzoowy–tiofluoresceina wobec wersenianu sodu. Podstawą oznaczenia jest niebieskie zabarwienie powstałe w wyniku wypierania wolnej tiofluoresceiny. Absorbancja mierzona jest przy długości fali 588 nm w kuwetach o długości drogi optycznej 10 mm. Próbki powietrza są pobierane przez 30 min lub 24 godz. ze strumieniem objętości odpowiednio 1 dm³/min i 0,4 dm³/min. Trwałość próbek w temperaturze około 4°C zabezpieczonych przed działaniem światła wynosi 7 dni (9).

W analizie zanieczyszczeń środowiska pracy najczęściej stosowaną metodą spektrofotometryczną jest metoda polegająca na pochłanianiu siarkowodoru w roztworze octanu cynku, jego reakcji z *N,N*-dimetylo-*p*-fenylodiaminą wobec chlorku żelaza(III) i utworzeniu błękitu metylenowego (10). Na reakcji tej opiera się PN-Z-04015-13 z 1996 r., dotycząca oznaczania siarkowodoru w powietrzu na stanowiskach pracy (11). Powstały błękit metylenowy oznaczany jest przy długości fali 670 nm w kuwetach o długości drogi optycznej 50 mm. Najmniejsze stężenie siarkowodoru, jakie może być oznaczone za pomocą tej metody, to 2 mg/m³ (1,43 ppm). Próbki pobiera się, przepuszczając 10 l powietrza ze strumieniem objętości 1 l/min przez płuczkę – po zabezpieczeniu przed działaniem światła i przechowywaniu w temperaturze poniżej 5°C są one trwałe 3 dni (10).

Reakcję z wytworzeniem błękitu metylenowego wykorzystano również w metodzie oznaczania siarkowodoru w powietrzu środowiska pracy i w powietrzu atmosferycznym, opracowanej przez Križana i wsp. (12). Do sporządzania roztworów stosuje się w niej wodę podwójnie destylowaną, a do przygotowania roztworów wzorcowych siarkowodoru – wodę odgazowaną (pozbawioną tlenu, ponieważ przeszkadza on w oznaczaniu). Na szczególną uwagę zasługuje to, że w warunkach opracowanych przez Križana i wsp. pobiera się próbki powietrza o objętości nawet do 600 l, co umożliwiłoby pomiary całodobowe. Oznaczalność metody wynosi 0,003 mg/m³ (0,002 ppm). W przypadku badań środowiska pracy należy pobrać mniejsze objętości powietrza.

Amerykańska metoda nr 1008 – opisująca oznaczenie siarkowodoru metodą chromatograficzną z detekcją konduktometryczną – jest autorstwa amerykańskiego Ministerstwa Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (Occupational Safety and Health Administration – OSHA) (13). Próbki powietrza są pobierane przez próbnik zawierający żel krzemionkowy pokryty azotanem srebra. Siarkowodor reaguje z azotanem srebra (AgNO₃), tworząc siarczek srebra, który jest ekstrahowany za pomocą mieszaniny cyjanku sodu i wodorotlenku sodu (NaCN/NaOH). Następnie utlenia się go do siarczanu za pomocą nadtlenu wodoru i oznacza. Czas, objętość i strumień objętości powietrza pobranego zależą od rodzaju informacji, jaką chce się uzyskać. Próbki średnie ważone są pobierane przez 240 min ze strumieniem objętości 0,05 l/min. Próbki do pomiaru stężenia pułapowego są pobierane ze strumieniem objętości 0,5 l/min przez 10 min, a próbki chwilowe – z takim samym strumieniem objętości przez 15 min.

Specjalnie skonstruowany próbnik w pierwszej kolejności zbiera cząstki na niepokrytym filtrze z włókna szklanego, następnie na takim samym filtrze pokrytym węglanem sodu/gliceryną pochłaniany jest ditlenek siarki, w celu zapobiegania powstawania dodatknych interferencji. W kolejnym kroku powietrze przechodzi przez dwie sekcje żelu krzemionkowego, pokrytego 5-procentowym azotanem srebra, w którym pochłaniany jest siarkowodór. Analiza polega na wytrąsaniu żelu krzemionkowego w roztworze NaCN/NaOH, podgrzanego na łaźni wodnej. Utworzony jon siarczowy jest przekształcany w siarczan i analizowany za pomocą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Granica oznaczalności według tej metody to $0,623 \text{ mg/m}^3$ ($0,448 \text{ ppm}$) (13).

Starsza metoda OSHA (14) oparta była na publikacjach Natuscha i wsp. (15,16) i polegała na osadzeniu siarkowodoru na filtrach bibułowych, impregnowanych azotanem srebra. Siarkowodór reagował z azotanem srebra z wytrąceniem osadu siarczku srebra, który po rozpuszczeniu w alkalicznym roztworze cyjanków oznaczany był jako siarczek metodą różnicowej polarografii impulsowej (differential pulse polarography – DPP) z zastosowaniem kroplowej elektrody rtęciowej. Wilgotność powietrza nie wpływała na wydajność pochłaniania siarkowodoru, oznaczalność metody wynosiła $0,55 \text{ mg/m}^3$ ($0,4 \text{ ppm}$), a granica oznaczania ilościowego – $1,25 \text{ mg/m}^3$ ($0,9 \text{ ppm}$) dla próbki powietrza o objętości 2 l.

Reakcję siarkowodoru z azotanem srebrowym wykorzystano również w automatycznych analizatorach taśmowych, w których wizualnie lub instrumentalnie oceniano intensywność zależnego od stężenia siarkowodoru zaczernienia filtru (16).

W metodzie według amerykańskiego Narodowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH) (17) badane powietrze przepuszczane jest przez próbki z węglem aktywnym, a pochłonięty siarkowodór utleniany jest za pomocą mieszaniny nadtlenu wodoru i wodorotlenku amonu do jonu siarczanowego, który oznaczany jest za pomocą chromatografii jonowej. Metoda jest specyficzna wobec merkaptanów i niespecyficzna wobec ditlenku siarki, tritlenku siarki i kwasu siarkowego. Jej zakres roboczy wynosi $1,4\text{--}20 \text{ mg/m}^3$ ($1\text{--}14,3 \text{ ppm}$) dla próbki powietrza o objętości 20 l. Metoda umożliwia pobieranie próbek również do oznaczania stężenia chwilowego.

W alternatywnych metodach według NIOSH możliwe jest zastosowanie do pobierania próbek powietrza płuczek (pochłanianie w wodnym roztworze wodoro-

tlenu kadmu z utworzeniem siarczku kadmu, oznaczanego następnie jako błękit metylenowy) (18) lub na sita molekularne (19), lecz trwałość pobranych próbek jest gorsza. Krytykowana była zwłaszcza metoda z wodorotlenkiem kadmu – jako niestabilna czasowo (wrażliwość na światło siarczku kadmu) i wymagająca wysłania pobranych próbek do specjalistycznego laboratorium.

Szybką metodę bezpośredniego oznaczania śladowych ilości siarkowodoru w gazach przemysłowych za pomocą spektrometrii w nadfiolecie zaproponowali Davidson i wsp. (20). Polega ona na reakcji siarkowodoru z cyklookta-1,5-dien-1,1,1,5,5,5-heksafluoropentan-2,4-dionatomiedzią(I) ($\text{Cu}(\text{hfac})(\text{COD})$) z utworzeniem 1,1,1,5,5,5-heksafluoropentan-2,4-dionu (Hhfac), który wykazuje silną absorpcję w nadfiolecie przy długości fali 268 nm. Metoda jest specyficzna wobec azotu, wodoru, tlenku węgla, ditlenku siarki, metanolu, etylenu, benzenu i lekkich węglowodorów, jej granica wykrywalności wynosi ok. $0,014 \text{ mg/m}^3$ (10 ppb), a zakres roboczy – $1,4\text{--}840 \text{ mg/m}^3$ ($1\text{--}600 \text{ ppm}$).

Do szybkiej oceny poziomu siarkowodoru wykorzystywane są również wskaźniki rurkowe, zawierające osadzony na żelu krzemionkowym odczynnik, który reaguje z siarkowodorem, tworząc barwny produkt. Intensywność zabarwienia lub długość zabarwionej warstwy jest zależna od stężenia siarkowodoru w badanym gazie (powietrzu). We wskaźnikach tych wykorzystuje się reakcję siarkowodoru z azotanem srebra, octanem ołowiu bądź chlorkami rtęci (21,22). Wadą tego typu urządzeń jest słaba specyficzność i stosunkowo wysoki zakres oznaczanych stężeń.

PODSUMOWANIE

Podsumowując wyżej omówione metody, można stwierdzić, że do najczulszych zalicza się metody spektrofotometryczne i chromatografii gazowej. Metodą spektrofotometryczną z poborem próbek do wodorotlenku kadmu uzyskuje się niską granicę oznaczalności siarkowodoru. Selektywność tej metody nie jest jednak znana, ponieważ badania przeprowadzono wyłącznie w warunkach laboratoryjnych. Chromatografia gazowa z użyciem detektora DP SCD pozwala oznaczyć H_2S na poziomie $1,91 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, jednak metoda ta ma wysokie wymagania aparaturowe.

Metoda zalecana przez OSHA wymaga zastosowania chromatografu jonowego, co znacznie ogranicza możliwości jej wykorzystania w Polsce. Ponieważ celem niniejszego przeglądu był wybór metody umożliwiającej oznaczenie możliwie niskich stężeń siarkowodoru,

zblizonych do jego progu zapachowego w powietrzu atmosferycznym, najbardziej przydatna wydaje się metoda spektrofotometryczna z utworzeniem błękitu metylenowego w wersji zaproponowanej przez Križana i wsp. (12). Wstępne wyniki badań walidacyjnych metody, przeprowadzonych przez autorów niniejszego artykułu, które będą opublikowane – oznaczalność: 0,16 mg/m³ (0,116 ppm), zakres liniowości: 0,1–0,7 µg/ml, trwałość próbek: 24 godz. – wydają się obiecujące. Wskazuje to, że może być ona wykorzystana do badań siarkowodoru w przypadku jego uciążliwości zapachowej.

WNIOSKI

W niniejszym artykule dokonano przeglądu piśmiennictwa dotyczącego oznaczania siarkowodoru w powietrzu atmosferycznym i środowiska pracy. Na tej podstawie oraz wstępnych badań laboratoryjnych do badań H₂S w powietrzu wybrano metodę spektrofotometryczną z *N,N*-dimetylo-*p*-fenylo-diaminą oraz chlorkiem żelaza(III) z utworzeniem błękitu metylenowego. Umożliwia ona całodobowy pobór próbek powietrza, a więc jej oznaczalność może być zbliżona do progu zapachowego siarkowodoru. Metoda jest tania i pozwala szybko określić poziom stężenia siarkowodoru podczas rutynowych badań jakości powietrza na terenach zamieszkałych, może być też wykorzystywana do pomiarów stężeń tego związku w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia zawodowego.

PIŚMIENNICTWO

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszego powietrza dla Europy. DzUrz UE L 152 z 11 czerwca 2008, s. 1
2. Lawrence N.S., Davis J., Compton R.G.: Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. *Talanta* 2000;52:771–784. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00421-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00421-5)
3. Gromiec J., Janoszka K., Kucharska M., Kupczewska-Dobacka M., Wesołowski W., Wziątek A. i wsp.: Ocena ryzyka potencjalnych skutków zdrowotnych związanych z emisją i imisją substancji chemicznych wydzielających się z szybów wydechowych Zakładów Górniczych KGHM Polska Miedź S.A. Sprawozdanie końcowe w ramach umowy KGHM-BZ-U-0191-2012. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2012
4. Bamesberger W.L., Adams D.F.: Improvements in the collection of hydrogen sulfide in cadmium hydroxide suspension. *Environ. Sci. Technol.* 1969;3(3):258–261. <http://dx.doi.org/10.1021/es60026a001>
5. Okita T., Lodge J.P. Jr, Axelord H.D.: Filter method for the measurement of atmospheric hydrogen sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 1971;5(6):532–534. <http://dx.doi.org/10.1021/es60053a004>
6. Yourong W., Heqing Y., F'eng W.: The electrochemical oxidation and the quantitative determination of hydrogen sulfide on a solid polymer electrolyte-based system. *J. Electroanal. Chem.* 2001;497:163–167. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00449-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00449-6)
7. Ki-Hyun K.: Performance characterization of the GC/PFPD for H₂S, CH₃SH, DMS and DMDS in air. *Atmos. Environ.* 2005;39:2235–2242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.039>
8. Liu W.: Detection of sulfur compounds in natural gas according to ASTM D5504 with Agilent's Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (G6603A) on the 7890A Gas Chromatograph. Agilent Technologies, Shanghai 2008
9. PN-84/Z-04015/02;1984. Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą kolorymetryczną z tiofluresceiną. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1984
10. Dutkiewicz T., Kęsy-Dąbrowska I., Piotrowski J.: Oznaczanie związków toksycznych w powietrzu. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1965, ss. 173–176
11. PN-Z-04015-13:1996. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1996
12. Križan V., Kemka R., Hlucháň E.: *Analýza Ovzdušia*. W: Križan V., Kemka R., Hlucháň E. [red.]. *Stanovenie sírovodíka kolorimetrickou metódou*. Wydawnictwo ALFA, Bratislava 1981, ss. 322–325
13. Occupational Safety and Health Administration: Hydrogen sulfide. Method no. 1008. Control no. T-1008-FV-01-0609-M. OSHA Salt Lake Technical Center, Sandy, UT 2006
14. Occupational Safety and Health Administration: Hydrogen Sulfide in Workplace Atmospheres. Method ID-141. OSHA Technical Center, Salt Lake City, UT 1989
15. Natusch D.F.S., Klonis H.B., Axelrod H.D., Teck R.D., Lodge J.P.: Sensitive Method for Measurement of Atmospheric Hydrogen Sulfide. *Anal. Chem.* 1972;44:2067–2070. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60320a003>
16. Natusch D.F.S., Sewell J.R., Tanner R.L.: Determination of Hydrogen Sulfide in Air – An Assessment of Impregnated Paper Tape Methods. *Anal. Chem.* 1974;46:410–415. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60339a001>

17. National Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Method 6013. NIOSH Manual of Analytical Methods. Methods A-Z & Supplements. 4th ed. U.S. Government Printing Office, Washington, DC 1994
18. National Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Manual of Analytical Methods. Vol. 2. 2nd ed. U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publ. (NIOSH), Washington, DC 1977
19. National Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Manual of Analytical Methods. Vol. 6. 2nd ed. U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH), Washington, DC 1980
20. Davidson M.J., Pikramenou Z., Ponce A., Winpenny R.E.P.: Measurements of Part per Million Level Gaseous Concentration of Hydrogen Sulfide by Ultraviolet Spectroscopy Using 1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentan-2,4-dione as Derivative by Reaction of Cu(hfac) (1,5-Cyclooctadiene). *Anal. Chem.* 2009;81:3669–3675. [Http://dx.doi.org/10.1021/ac9001035](http://dx.doi.org/10.1021/ac9001035)
21. Dräger: Dräger-Tube & CMS Handbook. 13th ed. Dräger Safety AG, Lübeck 2004
22. Ugliano M., Henschke P.A.: Comparison of three methods for accurate quantification of hydrogen sulfide during fermentation. *Anal. Chem. Acta* 2010;660:87–91. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.09.049](http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.09.049)