

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ
ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
СЕРОВОДОРОДА И СУЛЬФИДОВ В ВОДАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С N,N-ДИМЕТИЛ-П-
ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ**

Ростов-на-Дону
1995

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом. Матым научно-производственным предприятием "Акватест"

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук (руководитель разработки), Т.В. Лифинцева, канд. хим. наук, М.О. Горбунова, канд. хим. наук

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 21.07.94 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 21.06.94 г., протокол № 1

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1994 г. № 104

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. № 450

7 ВЗАМЕН РД 52.24.104-90, РД 52.24.104-94

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА И СУЛЬФИДОВ В ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С N,N-ДИМЕТИЛ-Р-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Дата введения 01.01.95 г

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает фотометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации сероводорода и растворимых в воде или в кислоте сульфидов в сумме (в пересчете на сероводород) в пробах природных и очищенных сточных вод любой минерализации в диапазоне 2 - 4000 мкг/дм³. При анализе проб воды с массовой концентрацией сероводорода и сульфидов, превышающей 4000 мкг/дм³, необходимо соответствующее разбавление пробы дистиллированной водой.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений сероводорода и сульфидов в природных водах в диапазоне массовых концентраций 25 - 50 мкг/дм³ составляют ±50 %, выше 50 - 100 мкг/дм³ - ±25 %. выше 100 мкг/дм³ - ±10 %. При выполнении измерений в сточных водах нормы погрешности составляют ±25 % в диапазоне массовых концентраций 50- 500 мкг/дм³ и ±10 % выше 500 мкг/дм³.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и ее составляющих
(Р=0,95)

| Диапазон измеряемых концентраций сероводорода и сульфидов С, мкг/дм ³ | Характеристика случайной составляющей погрешности $\sigma(\Delta), \text{мкг/дм}^3$ | Характеристика погрешности, Δ, мкг/дм ³ |
|--|---|--|
| Экстракционно-фотометрическое измерение | | |
| 2,0-80,0 | 0,4+0,04 С | 0,9+0,07 С |
| Фотометрическое измерение | | |
| 50 - 4000 | 5+0,02 С | 10+0,04 С |

При выполнении измерений сероводорода и сульфидов в пробах с массовой концентрацией выше 4000 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины Δ·n, где Δ- погрешность измерения концентрации сульфидов в разбавленной пробе; n - степень разбавления.

3 Метод измерений

Определение основано на способности сероводорода и сульфидов образовывать в кислой среде с продуктами окисления N,N-диметил-п-фенилендиамина солью железа(III) метиленовую синь, интенсивность окраски которой пропорциональна содержанию сульфидов и сероводорода.

При содержании сульфидов более 50 мкг/дм³ проводят измерение интенсивности окраски в водном растворе, при меньшей концентрации проводят экстракционное концентрирование окрашенного соединения хлороформом в присутствии лаурилсульфата натрия. Измерение интенсивности окраски проводят на фотоэлектролориметре или спектрофотометре (λ_{\max} в водном растворе 667 нм, в экстракте 656 нм).

Определению сероводорода и сульфидов с N,N-диметил-п-фенилдиамином мешают взвешенные вещества. Их устраняют соосаждением с гидроксидом алюминия, при этом, однако, теряется и часть сульфидов, нерастворимых в воде, но растворимых в сильнокислой среде.

Мешающее влияние на определение сероводорода могут оказывать сульфиты и гипосульфиты при концентрации более $10 \text{ мг} \cdot \text{dm}^{-3}$, практически не встречающейся в природных и очищенных сточных водах.

В присутствии значительного количества сульфида метиленовая синь не образуется, а выпадает белый осадок, представляющий собой элементарную серу. В этом случае пробу разбавляют в 10 и более раз.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотоэлектроколориметр типа КФК-2, КФК-2мп (КФК-3) по ТУ 3.3.1766, ТУ 3.3.1860 или спектрофотометр типа СФ-46 (СФ-26).

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью:

| | | |
|--------------------|---|---|
| 100 см^3 | - | 3 |
| 500 см^3 | - | 7 |

4.1.5 Бюretка не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29251 вместимостью:

| | | |
|-------------------|---|---|
| 25 см^3 | - | 1 |
|-------------------|---|---|

4.1.6 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью:

| | | |
|-------------------|---|---|
| 1 см^3 | - | 2 |
| 2 см^3 | - | 2 |
| 5 см^3 | - | 8 |
| 10 см^3 | - | 2 |

4.1.7 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 вместимостью:

5 см³ - 1
10 см³ - 3
20 см³ - 2
25 см³ - 1
50 см³ - 1

4.1.8 Пробирки градуированные с притертой пробкой по ГОСТ 1770 вместимостью:

10 см³ - 7

4.1.9 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью: 10 см³ - 1

100 см³ - 1
250 см³ - 1
500 см³ - 1
1000 см³ - 1

4.1.10 Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью

0,75 - 1 дм³ - 4

4.1.11 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336 диаметром 3 см - 7

4.1.12 Колбы конические по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см³ - 2

4.1.13 Стаканы термостойкие по ГОСТ 25336 вместимостью:

100 см³ - 1
250 см³ - 1
1 дм³ - 1
2 дм³ - 1

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 - 2

4.1.15 Чашка кристаллизационная по ГОСТ 25336 диаметром не менее 150 мм - 1

4.1.16 Палочка стеклянная - 1

4.1.17 Шпатель - 1

4.1.18 Склянки реактивные с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью около 500 см³, калиброванные с точностью ± 5 см³ (см. 6.5).

4.1.19 Склянки реактивные с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью 1 дм³.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды

и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

- 4.2.1 Сульфид натрия, нонагидрат по ГОСТ 2053, ч.д.а. (допускается квалификация ч.).
- 4.2.2 Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, ч.д.а.
- 4.2.3 Серная кислота по ГОСТ 4204, ч.д.а.
- 4.2.4 Соляная кислота по ГОСТ 3118, ч.д.а.
- 4.2.5 Хлорид железа(III), гексагидрат по ГОСТ 4147, ч.д.а.
- 4.2.6 Хлорид алюминия, гексагидрат по ГОСТ 3759, ч.д.а. или сульфат алюминия, октадекагидрат по ГОСТ 3758, ч.д.а.
- 4.2.7 Ацетат кадмия, дигидрат по ГОСТ 5824, ч.д.а.
- 4.2.8 Дихромат калия (калий двухромовокислый) по ГОСТ 4220, х.ч. или калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ эквивалента по ТУ 6-09-2540.
- 4.2.9 Иодид калия по ГОСТ 4232, ч.д.а.
- 4.2.10 Тиосульфат натрия (натрий серноватистокислый), пентагидрат по ГОСТ 27068, ч.д.а. или натрий серноватистокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ эквивалента по ТУ 6-09-2540.
- 4.2.11 Иод кристаллический по ГОСТ 4159, ч.д.а. или иод, стандарт-титр 0,01 моль/дм³ эквивалента по ТУ 6-09-2540.
- 4.2.12 N,N-диметил-п-фенилендиамин сульфат по ТУ 6-09-07-614 или дигидрохлорид по ТУ 6-09-1903 (ДМДФА), ч.д.а.
- 4.2.13 Лаурилсульфат натрия (додецилсерной кислоты натриевая соль) по ТУ 6-09-10-1405, ч.
- 4.2.14 Хлороформ по ГОСТ 20015, очищенный.
- 4.2.15 Глицерин по ГОСТ 6259, ч.д.а. (допустимо ч.)
- 4.2.16 Крахмал·растворимый по ГОСТ 10163, ч.
- 4.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
- 4.2.18 Универсальная индикаторная бумага pH 1-10 по ТУ 6-09-1181.
- 4.2.19 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" или "красная лента" по ТУ 6-09-1678 или вата хлопковая по ГОСТ 5556.

Допускается использование реагентов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Отбор, предварительная обработка и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Вследствие неустойчивости сероводорода отбор аликвоты водной пробы для его определения производят на водном объекте, сразу после отбора пробы для определения кислорода, и немедленно проводят предварительную обработку пробы.

Если в анализируемой воде визуально заметно присутствие взвешенных веществ, то объем пробы должен быть не менее 1 дм³. В склянку с притертой пробкой вместимостью 1 дм³ на месте отбора пробы наливают анализируемую воду посредством сифона, опущенного до дна склянки так, чтобы первая порция воды вылилась из склянки. Добавляют 5 см³ 20 % раствора хлорида (или сульфата) алюминия и 3 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм³. Склянку закрывают пробкой, встряхивают и дают отстояться в течение 20-30 мин. Затем с помощью сифона отбирают из середины склянки прозрачную воду в калиброванную склянку вместимостью 500 см³ с притертой пробкой или завинчивающейся пробкой с плотным полиэтиленовым вкладышем. Далее проводят фиксацию или консервацию пробы как описано ниже.

Если анализируемая вода визуально прозрачна, ее помещают непосредственно в калиброванную склянку с помощью сифона. Склянку заполняют водой доверху и дают возможность первым порциям воды вылиться из склянки, поднимая при этом трубку сифона. Пробу немедленно закрывают пробкой.

Для предотвращения окисления сероводорода и сульфидов сразу после отбора пробы или после осаждения взвешенных веществ проводят их фиксацию, добавляя в склянку 5 см³ раствора ДМФДА и 5 см раствора хлорида железа(III). Дальнейшая обработка пробы и определение сероводорода и сульфидов могут быть выполнены в

лаборатории не позднее, чем через 3 сут. Пробы с зафиксированным сероводородом хранят в темноте.

При необходимости более длительного хранения (до 14 сут) пробу консервируют. Для этого в склянку с анализируемой водой добавляют 0,3 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм³ и доводят рН до 9-10 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя по каплям этот же раствор, а затем приливают 5 см³ 10 % раствора ацетата кадмия.

Если проводится фиксация проб растворами ДМФДА и хлорида железа, то одновременно следует зафиксировать холостой опыт. Для этого в склянку вместимостью 500 см³ наливают дистиллированную воду и обрабатывают ее так же, как и анализируемую воду.

При добавлении всех реагентов в пробы пипетку с раствором опускают до середины склянки и поднимают по мере вытекания раствора.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реагентов

6.1.1 Раствор серной кислоты 1:1

500 см³ концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 500 см³ дистиллированной воды в термостойком стакане, непрерывно перемешивая смесь. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку. Раствор устойчив.

6.1.2 Раствор ДМФДА, 5 г/дм³

5 г ДМФДА растворяют в 1 дм³ серной кислоты (1:1) (под тягой). Раствор устойчив при хранении в тёмной склянке в защищённом от света месте.

6.1.3 Раствор хлорида железа(III), 5 %

5 г FeCl₃ · 6H₂O растворяют в 95 см³ дистиллированной воды. Хранят раствор в течение месяца.

6.1.4 Раствор лаурилсульфата натрия, 0,1 %

0,1 г лаурилсульфата натрия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 3 мес.

6.1.5 Раствор ацетата кадмия, 10 %

10 г ацетата кадмия $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

6.1.6 Раствор хлорида алюминия, 20 %

25 г хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или 35 г сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

6.1.7 Раствор гидроксида натрия, 4 моль/дм³

80 г NaOH растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор устойчив.

6.1.8 Раствор соляной кислоты (2:1)

340 см³ концентрированной соляной кислоты добавляют к 170 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

6.1.9 Раствор тиосульфата натрия, 0,02 моль/дм³ эквивалента

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде, предварительно прокипяченной в течение 1,5 ч и охлажденной, в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем отбирают пипеткой 50 см³ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

При приготовлении раствора из навески 5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 см³ хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 дней после приготовления. Точную концентрацию тиосульфата натрия определяют, как описано в 6.2.1, не реже 1 раза в месяц. Хранят раствор в тёмной склянке несколько месяцев.

6.1.10 Раствор дихромата калия, 0,0200 моль/дм³ эквивалента

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем отбирают пипеткой 50 см³ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

При приготовлении раствора из навески 0,4904 г точно отвешенного

$K_2Cr_2O_7$, предварительно высушенного при $105^{\circ}C$, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3 , доводят до метки и перемешивают. Хранят в плотно закрытой тёмной склянке не более 6 мес.

6.1.11 Раствор иода. 0,02 моль/дм³ эквивалента

При использовании стандарт-титра (0,01 моль/дм³ эквивалента) последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3 .

При приготовлении раствора из навески 4-5 г KI растворяют в небольшом количестве ($20-25\text{ см}^3$) дистиллированной воды, добавляют 1,3 г кристаллического иода; после его растворения приливают еще 480 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Точную концентрацию раствора иода устанавливают, как описано в 6.2.2. Раствор хранят в склянке из тёмного стекла. Концентрацию раствора проверяют не реже 1 раза в месяц.

6.1.12 Раствор крахмала. 0,5 %

0,25 г растворимого (рисового, пшеничного) крахмала перемешивают с 50 см^3 дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор хранят не более 5 дней.

6.1.13 Вода с pH 9-10

В склянку или колбу наливают дистиллированную воду, добавляют раствор гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм³ (из расчета около $0,6\text{ см}^3$ на 1 дм^3 воды), перемешивают, проверяют величину pH индикаторной бумагой и при необходимости доводят до pH 9-10 щелочью.

В дальнейшем приготовление всех растворов сульфида натрия и разбавление незафиксированных проб проводят, используя воду с pH 9-10.

При приготовлении растворов сульфида с концентрацией менее 80 мкг/дм^3 следует применять свежепрокипяченную и быстро охлажденную дистиллированную воду.

6.2 Определение точной концентрации растворов тиосульфата натрия и иода

6.2.1 Раствор тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 70-80 см³ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см³ раствора дихромата калия с концентрацией 0.0200 моль/дм³ эквивалента, всыпают 1 г сухого KI и добавляют 10 см³ соляной кислоты (2:1). Колбу закрывают пробкой и ставят в тёмное место.

Через 5 мин титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0.05 см³ за результат определения берут РД 52.24.450-95 среднее арифметическое. Концентрацию раствора тиосульфата определяют по формуле

$$C_m = \frac{C_a \cdot V_a}{V_m}, \quad (1)$$

где C_m - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

V_m - объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см³;

C_a - концентрация раствора дихромата калия, моль/дм³ эквивалента;

V_a - объём раствора дихромата калия, см³.

6.2.2. Раствор иода

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 70-80 см³ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см³ раствора иода, 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1) и титруют тиосульфатом натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора.

Титрование повторяют ещё 1-2 раза и из полученных отсчётов, различающихся не более чем на 0.05 см^3 берут среднее. Концентрацию раствора иода определяют по формуле

$$C_i = \frac{C_m \cdot V_n}{V_t}, \quad (2)$$

где C_i - концентрация раствора иода, моль/дм³ эквивалента;

V_n - объём раствора иода, см³;

C_m - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

V_t - объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см³.

6.3 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из сульфида натрия в соответствии с 6.3.1-6.3.3.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 2,5 % относительно приписанного значения массовой концентрации сероводорода.

6.3.1 Основной раствор сульфида натрия

0,1-0,2 г $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, предварительно ополоснутого водой для удаления следов сульфатов с поверхности кристаллов и отжатого фильтровальной бумагой, растворяют в 25 см³ дистиллированной воды, в которую добавлена щелочь до pH 9-10 (6.1.13), добавляют 25 см³ глицерина и тщательно перемешивают. Точную концентрацию сульфида в полученном растворе определяют иодометрически. Для этого в колбу с притёртой пробкой вместимостью 250 см³ наливают 60-70 см³ воды, добавляют пипеткой 25 см³ раствора иода, 10 см³ соляной кислоты (2:1) и 5 см³ основного раствора сульфида натрия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и помещают в темное место. Через 5 мин оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора

крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Если после добавления основного раствора сульфида натрия иод обесцвекился, следует повторить определение с меньшим количеством раствора сульфида.

Массовую концентрацию сульфида в пересчете на сероводород находят по формуле

$$C_s = \frac{(C_i \cdot V_i - C_{\text{и}} \cdot V_{\text{и}}) \cdot 17 \cdot 1000}{V_s} . \quad (3)$$

где C_s - массовая концентрация сульфида натрия в пересчете на H_2S , мкг/см³;

C_i - концентрация раствора иода, моль/дм³ эквивалента;

V_i - объем добавленного раствора иода, см³;

$C_{\text{и}}$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

$V_{\text{и}}$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора иода, см³;

V_s - объем раствора сульфида натрия, см³.

Хранят раствор в холодильнике не более 3 дней.

6.3.2 Рабочий раствор сульфида натрия с концентрацией по сероводороду 100 мкг/см³

Рассчитывают объём основного раствора сульфида натрия, который необходимо разбавить до 100 см³, чтобы получить раствор с концентрацией 100 мкг/см³ по формуле

$$V_e = \frac{100 \cdot 100}{C_s} , \quad (4)$$

где V_e - объем основного раствора, см³;

C_s - концентрация основного раствора, мкг/см³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ наливают 50-70 см³ дистиллированной воды с pH 9-10, приливают рассчитанный объем основного раствора сульфида натрия, опуская пипетку до уровня воды в колбе, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают. Рабочий раствор сульфида натрия следует готовить непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 3 ч.

6.3.3 Рабочий раствор сульфида натрия с концентрацией по сероводороду 10 мкг/см³

Рассчитывают объем основного раствора сульфида натрия, который необходимо разбавить до 100 см³, чтобы получить раствор с концентрацией 10 мкг/см³ по формуле

$$V_e = \frac{10 \cdot 100}{C_e}, \quad (5)$$

где V_e - объем основного раствора, см³;

C_e - концентрация основного раствора, мкг/см³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ наливают 50 -70 см³ дистиллированной воды с pH 9-10, приливают рассчитанный объем основного раствора сульфида натрия, опуская пипетку до уровня воды в колбе, доводят объем раствора в мерной колбе до 100 см³ и перемешивают.

Раствор готовят непосредственно перед использованием: он устойчив не более 1 ч.

6.4 Установление градуировочных зависимостей

В мерные колбы с притертыми пробками вместимостью 500 см³ наливают приблизительно 400 см³ дистиллированной воды с pH 9-10, затем поочередно пипетками вводят 0; 0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 4.0 см³ рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 10 мкг/см³ и 0.4; 0.8; 1.2; 1.6; 2.0; 3.0; 4.0; 6.0; 8.0 см³ рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 100 мкг/см³. При этом пипетки

опускают до уровня воды в колбе (но не погружая в нее). Щелочной дистиллированной водой доводят объем растворов до метки, закрывают пробкой и перемешивают несколько раз переворачивая колбу вверх-вниз (не встряхивая). Концентрация сероводорода в пробах составит соответственно 0; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 80; 160; 240; 320; 400; 600; 800; 1200; 1600 мкг/дм³.

В каждую колбу сразу после добавления сульфида, доведения объема раствора до метки и перемешивания вводят 5 см³ раствора ДМФДА и 5 см³ раствора хлорида железа(III), погружая пипетки в раствор сульфида и поднимая вверх по мере вытекания растворов. Затем колбу закрывают пробкой, тщательно перемешивают, помещают в темноту и приступают к приготовлению следующего раствора.

Растворы с концентрацией сероводорода 0-80 мкг/дм³ не ранее, чем через 30 мин после добавления реагентов переносят в делительные воронки вместимостью 0,75-1,0 дм³ и далее проводят определение, как описано в 7.2.

Оптическую плотность растворов с концентрацией сероводорода 5-30 мкг/дм³ измеряют в кюветах с толщиной слоя 2 см³, оптическую плотность растворов с концентрацией 20-80 мкг/дм³ - в кюветах с толщиной 1 см. Оптическую плотность холостого раствора измеряют в обеих кюветах.

Оптическую плотность водных растворов с концентрацией сероводорода 80-400 мкг/дм³ не ранее чем через 30 мин после добавления реагентов измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 см. Оптическую плотность растворов с концентрацией 400 - 1600 мкг/дм³ измеряют в кюветах толщиной слоя 1 см. Оптическую плотность холостого измеряют в обеих кюветах.

Градуировочные зависимости строят в координатах: концентрация сероводорода, мкг/дм³ - оптическая плотность графически или рассчитывают методом наименьших квадратов.

Проверку градуировочных зависимостей проводят не реже одного раза в 3 мес. и обязательно при приготовлении нового раствора ДМФДА. Для каждого прибора устанавливают свою градуировочную зависимость.

6.5 Калибровка склянок для выполнения измерений сероводорода и сульфидов

Подбирают реактивные склянки вместимостью около 500 см^3 , объемы которых отличаются не более чем на 50 см^3 . Затем каждую склянку наполняют водой под пробку без пузырьков воздуха, количественно переливают воду в сухой мерный цилиндр и измеряют объем. Повторяют процедуру 2 раза и среднее из полученных значений принимают за объем склянки.

7 Выполнение измерений

7.1 Подготовка законсервированных проб к выполнению измерений сероводорода и сульфидов

Если на месте отбора пробы проведено консервирование сероводорода ацетатом кадмия, то в лаборатории в пробу вводят 5 см^3 ДМФДА и 5 см^3 раствора хлорида железа, погружая пипетки до половины склянки и поднимая их вверх по мере вытекания растворов. После введения реагентов склянку закрывают пробкой, тщательно перемешивают и помещают в темное место. Через 30 мин проводят определение сероводорода. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 500 см^3 дистиллированной воды.

7.2 Выполнение измерений сероводорода и сульфидов

Если анализируемая вода после фиксирования сероводорода растворами ДМФДА и хлорида железа визуально не окрашена, содержимое склянки переносят в делительную воронку вместимостью $0,7\text{-}1,0 \text{ дм}^3$, добавляют 3 см^3 0,1 % раствора лаурилсульфата, встряхивают 10 раз и оставляют стоять 10 мин. Затем добавляют 7 см^3 хлороформа и экстрагируют метиленовую синь в течение 2 мин. После расслоения фаз экстракт фильтруют через бумажный фильтр (или комочек ваты), смоченный хлороформом, в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3 . Затем проводят повторную экстракцию 5 см^3

хлороформа в течение 2 мин. Объединенный экстракт разбавляют хлороформом до 10 см³ и измеряют оптическую плотность на фотоэлектролориметре или спектрофотометре ($\lambda = 656$ нм) в кюветах с толщиной слоя 2 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски не позднее, чем через 1 ч.

Если анализируемая вода с зафиксированным сероводородом имеет голубую окраску, то проводят прямое фотометрическое определение сероводорода, измеряя оптическую плотность водного раствора на фотоэлектролориметре или спектрофотометре ($\lambda=667$ нм) в кюветах с толщиной слоя 5 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

Если в кюветах с толщиной слоя 5 см оптическая плотность водных растворов с зафиксированным сероводородом меньше оптической плотности, соответствующей концентрации сероводорода 80 мкг/дм³, то пробу полностью следует перенести в делительную воронку и провести экстракционно-фотометрическое определение сероводорода, как описано выше.

В том случае, когда оптическая плотность водного раствора, измеренная в кюветах с толщиной слоя 1 см, выходит за пределы градуировочной зависимости, следует разбавить окрашенный раствор и повторить измерение. Для этого отбирают 20 см³ раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аналогично разбавляют холостую пробу.

Если и после этого оптическая плотность пробы выходит за пределы зависимости, либо когда при добавлении реагентов образуется не синяя, а синевато-фиолетовая (фиолетовая) окраска, или появляется желтовато-белый осадок (муть) серы, при наличии анализируемой воды следует провести повторное определение, предварительно разбавив исходную пробу. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 60 - 70 см³ воды с pH 9-10, пипеткой добавляют 1-10 см³ анализируемой воды, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Затем добавляют по

1 см³ растворов ДМПФА и хлорида железа и вновь перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность водного раствора.

8 Вычисление результатов измерений

Если проводилось измерение оптической плотности водного раствора, то массовую концентрацию сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды находят по соответствующей градуировочной зависимости. При разбавлении пробы вводят соответствующую поправку.

При использовании экстракционного варианта массовую концентрацию сероводорода и сульфидов рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{C \cdot 500}{V - 10}, \quad (6)$$

где C_x - массовая концентрация сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды, мкг/дм³;

C - концентрация сероводорода и сульфидов, найденная по градуировочной зависимости, мкг/дм³;

V - вместимость калиброванной склянки, см³.

Результат измерения сероводорода и сульфидов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_x \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации сероводорода и сульфидов (таблица 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят по воспроизводимости определения сульфидов в повторных рабочих пробах воды. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа принимают соответствующими условиям проведения контрольных измерений.

Для проведения контроля отбирают основную и две контрольные пробы и одновременно на месте отбора фиксируют или консервируют их. В лаборатории выполняют определение сероводорода и сульфидов в основной и одной из контрольных проб. Интервал между анализом основной и контрольной пробы должен составлять 1 сут., если срок хранения зафиксированной пробы менее 2 сут., законсервированной - менее 13 сут. В противном случае анализ основной и контрольной пробы проводят одновременно.

Результат контроля признают удовлетворительным, если расхождение результатов основного (C_{x1}) и контрольного (C_{x2}) измерения не превышает норматива контроля (K_b):

$$C_{x1} - C_{x2} \leq K_b \quad (8)$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K_b = 2.77 \sigma(\Delta) \quad (P=0.95) \quad (9)$$

где: $\sigma(\Delta)$ - характеристика случайной составляющей погрешности для концентрации сероводорода и сульфидов, рассчитанной по формуле $(C_{x1} + C_{x2})/2$ (таблица 2).

При превышении норматива повторяют измерение с использованием второй контрольной пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л.: Гидрометеонздрат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

10.4 Приготовление растворов сульфида и анализ с применением экстракции следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

11 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику анализа.

12 Затраты времени на проведение анализа

12.1 Затраты времени на экстракционно-фотометрическое определение.

На приготовление растворов и реагентов в расчете на 100 определений - 4,0 чел.-ч.

На установление градуировочной зависимости - 5,0 чел.-ч.

РД 52.24.450-95

На определение сероводорода и сульфидов в единичной пробе - 1,6 чел.-ч.

На определение сероводорода и сульфидов в серии из 10 проб - 6,0 чел.-ч.

12.2 Затраты времени на фотометрическое определение.

На приготовление растворов и реагентов в расчете на 100 определений - 3,5 чел.-ч.

На установление градуировочной зависимости - 3,0 чел.-ч.

На определение сероводорода и сульфидов в единичной пробе - 0,7 чел.-ч.

На определение сероводорода и сульфидов в серии из 10 проб - 3,0 чел.-ч.

12.3 Затраты времени на осаждение взвешенных веществ в одной пробе - 0,2 чел.-ч.

Затраты времени на подготовку посуды включены в затраты времени на проведение анализа.

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**СВИДЕТЕЛЬСТВО N 104
об аттестации МВИ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации сероводорода и сульфидов в водах фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином.

ОСНОВАНА на способности сероводорода и сульфидов в кислой среде образовывать с продуктами окисления N,N-диметил-п-фенилендиамина солью железа(III) метиленовую синь, интенсивность окраски которой пропорциональна содержанию сульфидов и сероводорода. При концентрации сульфидов 50 мкг/дм³ и более измеряют интенсивности окраски водного раствора, при концентрации 2-80 мкг/дм³ проводят экстракционное концентрирование окрашенного соединения хлороформом в присутствии лаурилсульфата натрия. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре (λ_{max} водного раствора 667 нм, экстракта - 656 нм).

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.450-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1990 г. и метрологической экспертизы материалов в 1994 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих ($P=0.95$)

| Диапазон измеряемых концентраций сероводорода и сульфидов $C, \text{ мкг/дм}^3$ | Характеристика случайной составляющей погрешности $\sigma_{\text{сл}} Y_i, \text{ мкг/дм}^3$ | Характеристика погрешности, $\Delta, \text{ мкг/дм}^3$ |
|---|---|--|
| Экстракционно-фотометрическое измерение | | |
| 2,0-80,0 | 0,4+0,04 C | 0,9+0,07 C |
| Фотометрическое измерение | | |
| 50 - 4000 | 5+0,02 C | 10+0,04 C |

2. Оперативный контроль погрешности проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.450-95.

3. Дата выдачи свидетельства май 1994 г.

Главный метролог ГУ ГХИ.

А.А. Назарова