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

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом. Малым 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 N 1

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1994 г. N 104

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 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-П-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/дм^3. При анализе проб воды с массовой концентрацией сероводорода и сульфидов, превышающей 4000 мкг/дм^3, 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/дм^3 составляют ±50 %, свыше 50 - 100 мкг/дм^3 - ±25 %, свыше 100 мкг/дм^3 - ±10 %. При выполнении измерений в сточных водах нормы погрешности составляют ±25 % в диапазоне массовых концентраций 50- 500 мкг/дм^3 и ±10 % свыше 500 мкг/дм^3.

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

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

Диапазон измеряемых концентраций сероводорода и сульфидов С, мкг/дм^3	Характеристика случайной составляющей погрешности $\sigma(\Delta)$, мкг/дм^3	Характеристика погрешности, Δ, 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

При выполнении измерений сероводорода и сульфидов в пробах с массовой концентрацией свыше 4000 мкг/дм^3 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/дм^3 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 фотоэлектроколориметре или спектрофотометре(λ_{max} в водном растворе 667 нм, в экстракте 656 нм).

Определению сероводорода и сульфидов с N,N-диметил-п-фенилендиамином 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 мг/дм^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 Бюретка 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 $см^3$ - 1
10 $см^3$ - 3
20 $см^3$ - 2
25 $см^3$ - 1
50 $см^3$ - 1

4.1.8 Пробирки градуированные с притертой пробкой по ГОСТ 1770 вместимостью 10 $см^3$ - 7

4.1.9 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью: 10 $см^3$ - 1
100 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1
1000 $см^3$ - 1

4.1.10 Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 0,75 - 1 $дм^3$ - 4

4.1.11 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336 диаметром 3 см - 7

4.1.12 Колбы конические по ГОСТ 25336 вместимостью 250 $см^3$ - 2

4.1.13 Стаканы термостойкие по ГОСТ 25336 вместимостью:
100 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 1
1 $дм^3$ - 1
2 $дм^3$ - 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 $см^3$, калиброванные с точностью ± 5 $см^3$ (см. 6.5).

4.1.19 Склянки реактивные с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью 1 $дм^3$.

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/дм^3 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/дм^3 эквивалента по ТУ 6-09-2540.

4.2.11 Иод кристаллический по ГОСТ 4159, ч.д.а. или иод, стандарт-титр 0,01 моль/дм^3 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 реактивов, 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 $дм^3$. В склянку с притертой пробкой вместимостью 1 $дм^3$ на месте отбора пробы наливают анализируемую воду посредством сифона, опущенного до дна склянки так, чтобы первая порция воды вылилась из склянки. Добавляют 5 $см^3$ 20 % раствора хлорида (или сульфата) алюминия и 3 $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/$дм^3$. 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 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 $моль/дм^3$ и доводят pH до 9-10 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя по каплям этот же раствор, а затем приливают 5 см 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 $см^3$ наливают дистиллированную воду и обрабатывают ее так же, как и анализируемую воду.

При добавлении всех реактивов 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 реактивов

6.1.1 Раствор серной кислоты 1:1

500 $см^3$ концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 500 $см^3$ дистиллированной воды в термостойком стакане, непрерывно перемешивая смесь. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку. Раствор устойчив.

6.1.2 Раствор ДМФДА, 5 $г/дм^3$

5 г ДМФДА растворяют в 1 $дм^3$ 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 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят раствор в течение месяца.

6.1.4 Раствор лаурилсульфата натрия, 0,1 %

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

6.1.5 Раствор ацетата кадмия, 10 %

10 г ацетата кадмия $(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$ растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

6.1.6 Раствор хлорида алюминия, 20 %

25 г хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (или 35 г сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

6.1.7 Раствор гидроксида натрия, 4 $моль/дм^3$

80 г NaOH растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор устойчив.

6.1.8 Раствор соляной кислоты (2:1)

340 $см^3$ концентрированной соляной кислоты добавляют к 170 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

6.1.9 Раствор тиосульфата натрия, 0.02 $моль/дм^3$ эквивалента

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде, предварительно прокипяченной в течение 1,5 ч и охлажденной, в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, затем отбирают пипеткой 50 $см^3$ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

При приготовлении раствора из навески 5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1.5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 $см^3$ 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 $моль/дм^3$ эквивалента

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, затем отбирают пипеткой 50 $см^3$ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ 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 °С, 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/$дм^3$ эквивалента

При использовании стандарт-титра (0.01 моль/$дм^3$ 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 $см^3$) 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/$дм^3$ (из расчета около 0,6 $см^3$ 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 $см^3$ наливают 70-80 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 $см^3$ раствора дихромата калия с концентрацией 0.0200 моль/$дм^3$ эквивалента, всыпают 1 г сухого KI и добавляют 10 $см^3$ 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 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объёмах титранта более 0.05 $см^3$ за результат определения берут РД 52.24.450-95 среднее арифметическое. Концентрацию раствора тиосульфата определяют по формуле

$$C_m = \frac{C_n \cdot V_n}{V_m}, \qquad (1)$$

где C_m - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$ эквивалента;

V_m - объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, $см^3$;

C_n - концентрация раствора дихромата калия, моль/$дм^3$ эквивалента;

V_n - объём раствора дихромата калия, $см^3$.

6.2.2. Раствор иода

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ наливают 70-80 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 $см^3$ раствора иода, 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1) и титруют тиосульфатом натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 $см^3$ 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

$$C_и = \frac{C_т \cdot V_т}{V_и}, \qquad (2)$$

где $C_и$ - концентрация раствора иода, $моль/дм^3$ эквивалента;

$V_и$ - объём раствора иода, $см^3$;

$C_т$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, $моль/дм^3$ эквивалента;

$V_т$ - объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, $см^3$.

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 $Na_2S \cdot 9H_2O$, предварительно ополоснутого водой для удаления следов сульфатов с поверхности кристаллов и отжатого фильтровальной бумагой, растворяют в 25 $см^3$ дистиллированной воды, в которую добавлена щелочь до pH 9-10 (6.1.13), добавляют 25 $см^3$ глицерина и тщательно перемешивают. Точную концентрацию сульфида в полученном растворе определяют иодометрически. Для этого в колбу с притёртой пробкой вместимостью 250 $см^3$ наливают 60-70 $см^3$ воды, добавляют пипеткой 25 $см^3$ раствора иода, 10 $см^3$ соляной кислоты (2:1) и 5 $см^3$ 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 $см^3$ раствора

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

Массовую концентрацию сульфида в пересчете на сероводород находят по формуле

$$C_1 = \frac{(C_и \cdot V_и - C_т \cdot V_т) \cdot 17 \cdot 1000}{V_1}, \quad (3)$$

где C_1 - массовая концентрация сульфида натрия в пересчете на H_2S, мкг/см^3;

$C_и$ - концентрация раствора иода, моль/дм^3 эквивалента;

$V_и$ - объем добавленного раствора иода, см^3;

$C_т$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 эквивалента;

$V_т$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора, иода, см^3;

V_1 - объем раствора сульфида натрия, см^3.

Хранят раствор в холодильнике не более 3 дней.

6.3.2 Рабочий раствор сульфида натрия с концентрацией по сероводороду 100 мкг/см^3

Рассчитывают объём основного раствора сульфида натрия, который необходимо разбавить до 100 см^3, чтобы получить раствор с концентрацией 100 мкг/см^3 по формуле

$$V_c = \frac{100 \cdot 100}{C_1}, \quad (4)$$

где V_c - объем основного раствора, см^3;

C_c - концентрация основного раствора, мкг/см^3.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают 50-70 $см^3$ 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 пере-мешивают. 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 $мкг/см^3$

Рассчитывают объем основного раствора сульфида натрия, который необходимо разбавить до 100 $см^3$, чтобы получить раствор с концентрацией 10 $мкг/см^3$ по формуле

$$V_c = \frac{10 \cdot 100}{C_c}, \qquad (5)$$

где V_c - объем основного раствора, $см^3$;

C_c - концентрация основного раствора, $мкг/см^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают 50 -70 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$ наливают приблизительно 400 $см^3$ 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 $см^3$ рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 10 $мкг/см^3$ и 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 $см^3$ рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 100 $мкг/см^3$. 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/дм^3.

В каждую колбу сразу после добавления сульфида, доведения объема раствора до метки и перемешивания вводят 5 см^3 раствора ДМФДА и 5 см^3 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/дм^3 не ранее, чем через 30 мин после добавления реактивов переносят в делительные воронки вместимостью 0,75-1.0 дм^3 и далее проводят определение, как описано в 7.2.

Оптическую плотность растворов с концентрацией сероводорода 5-30 мкг/дм^3 измеряют в кюветах с толщиной слоя 2 см^3, оптическую плотность растворов с концентрацией 20-80 мкг/дм^3 - в кюветах с толщиной 1 см. Оптическую плотность холостого раствора измеряют в обеих кюветах.

Оптическую плотность водных растворов с концентрацией сероводорода 80-400 мкг/дм^3 не ранее чем через 30 мин после добавления реактивов измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 см. Оптическую плотность растворов с концентрацией 400 - 1600 мкг/дм^3 измеряют в кюветах толщиной слоя 1 см. Оптическую плотность холостого измеряют в обеих кюветах.

Градуировочные зависимости строят в координатах: концентрация сероводорода, мкг/дм^3 - 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 реактивов 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 0,7-1,0 $дм^3$, 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 $см^3$ и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре (λ = 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 фотоэлектроколориметре или спектрофотометре (λ=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 $мкг/дм^3$, 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 $см^3$ раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, 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 реактивов 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 $см^3$ вносят 60 - 70 $см^3$ воды с pH 9-10, пипеткой добавляют 1-10 $см^3$ анализируемой воды, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Затем добавляют по

1 $см^3$ 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

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

где C_X - массовая концентрация сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды, $мкг/дм^3$;

C - концентрация сероводорода и сульфидов, найденная по градуировочной зависимости, $мкг/дм^3$;

V - вместимость калиброванной склянки, $см^3$.

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

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

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 ($K_в$):

$$C_{x1} - C_{x2} \le K_в \qquad (8)$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K_в = 2.77\sigma(\Delta) \ (P=0.95) \qquad (9)$$

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., Гидрометеоиздат, 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 реактивов в расчете на 100 определений - 4,0 чел.-ч.

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

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 реактивов 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/дм^3 и более измеряют интенсивности окраски водного раствора, при концентрации 2-80 мкг/дм^3 проводят экстракционное концентрирование окрашенного соединения хлороформом в присутствии лаурилсульфата натрия. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре (λmax 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, мкг/дм^3	Характеристика случайной составляющей погрешности $\sigma(\Delta)$, мкг/дм^3	Характеристика погрешности, Δ, 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

gost.e-ecolog.ru