

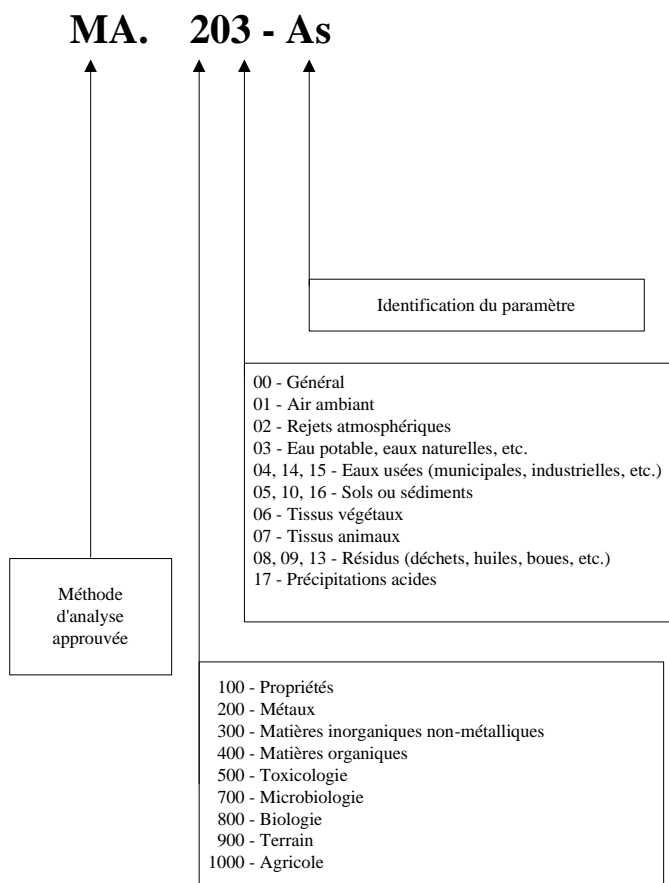
# Méthode d'analyse



## MA. 300 – S 1.2

Détermination des sulfures : méthode colorimétrique  
avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-  
p-phénylènediamine

## Comment fonctionne la codification ?



**Note** – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA.203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des sulfures : méthode colorimétrique avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine*, MA. 300 – S 1.2, rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2015, 17 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec  
2700, rue Einstein, bureau E.2.220  
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301  
Télécopieur : 418 528-1091  
Courriel : [ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca](mailto:ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca)

© Gouvernement du Québec, 2015

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1 Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium	11
7.2 Étalonnage de la solution de sulfures	11
7.3 Préparation de l'échantillon	12
7.4 Dosage	14
7.5 Préparation spéciale de la verrerie	14
8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	14
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	15
10. BIBLIOGRAPHIE	16
Figure 1 - Schéma du montage pour la distillation des sulfures	17



## INTRODUCTION

Les sulfures d'origine industrielle proviennent principalement de l'exploitation des mines, de la pétrochimie, des pâtes et papiers, du raffinage et d'autres industries connexes. Ils proviennent aussi du lessivage des minéraux, des fongicides et des pesticides.

L'inhalation de sulfure d'hydrogène par l'homme peut être à l'origine de cas d'empoisonnement aigus ou chroniques. L'appareil respiratoire et le système nerveux sont les principaux systèmes affectés par l'exposition chronique au sulfure d'hydrogène.

L'analyse des sulfures est exigée dans les règlements suivants : le Règlement sur la protection et réhabilitation des terrains, le Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, le Règlement sur les effluents liquides des raffineries de pétrole, le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers et le Règlement sur les matières dangereuses. Également, ils sont mentionnés dans la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés et la Directive 019 sur l'industrie minière. Finalement, plusieurs exigences de contrôle industriel mentionnent les sulfures comme élément à évaluer.

Cette méthode est tirée du document intitulé *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les sulfures totaux dans les liquides et le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène dans les solides et les liquides, tels qu'ils sont définis dans le Règlement sur les matières dangereuses (Q-2, r. 32).

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour les sulfures totaux sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquides	0,02 mg/l	0,02 à 1,00 mg/l

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour les sulfures d'hydrogène sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquides	1,0 mg/kg H <sub>2</sub> S	1,0 à 26 mg/kg H <sub>2</sub> S
solides	1,0 mg/kg H <sub>2</sub> S	1,0 à 26 mg/kg H <sub>2</sub> S

## 2. PRINCIPE ET THÉORIE

La méthode consiste à faire réagir les sulfures avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine pour former du bleu de méthylène. Un tampon basique est ajouté pour éliminer la couleur due à l'ion ferrique. L'absorbance à 664 nm du complexe bleu ainsi formé est proportionnelle à la concentration des sulfures présents dans le barboteur.

## 3. INTERFÉRENCE

La couleur ou la turbidité de l'échantillon peut interférer lors du dosage colorimétrique.

## 4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants.

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, trouvé sur le site Web du CEAEQ. Lorsqu'une matrice n'est couverte par aucun de ces cahiers, le CEAEQ peut donner l'information aux clients qui en font la demande.

Pour la détermination des sulfures totaux dans les eaux, ajouter 2 ml d'acétate de zinc 2 N par litre d'échantillon et du NaOH jusqu'à pH > 9. Conserver l'échantillon en réfrigérant entre 0 °C et 6 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Pour la détermination du potentiel de génération du sulfure d'hydrogène, aucun agent de conservation n'est requis. Conserver l'échantillon en réfrigérant entre 0 °C et 6 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

## 5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectrophotomètre
- 5.2. Tubes 16 mm × 125 mm
- 5.3. Système de distillation **utilisant de l'azote** (voir figure 1)
- 5.4. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.5. Étuve à une température de 104 °C ± 1 °C
- 5.6. **Centrifugeuse (1500 tr/min)**

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

- 6.1. Azote de qualité haute pureté,  $N_2$  (CAS n° 7727-37-9)
- 6.2. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.3. Acide sulfurique,  $H_2SO_4$  (CAS n° 7664-93-9)
- 6.4. Acide salicylique (CAS n° 69-72-7)
- 6.5. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.6. Acétate de zinc,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$  (CAS n° 5970-45-6)
- 6.7. Chlorure de potassium, KCl (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement) (CAS n° 7447-40-7)
- 6.8. Chlorure de cadmium,  $CdCl_2$  (CAS n° 10108-64-2)
- 6.9. Chlorure ferrique,  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  (CAS n° 10025-77-1)
- 6.10. Phosphate d'ammonium dibasique,  $(NH_4)_2 HPO_4$  (CAS n° 7783-28-0)
- 6.11. Oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine (CAS n° 24631-29-6)
- 6.12. Iodure de potassium, KI (CAS n° 7681-11-0)
- 6.13. Iode,  $I_2$  (CAS n° 7553-56-2)
- 6.14. Bichromate de potassium,  $K_2Cr_2O_7$  (CAS n° 7778-50-9)
- 6.15. Sulfure de sodium, **conserver au réfrigérateur au maximum 2 ans**,  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  (CAS n° 1313-84-4)
- 6.16. Thiosulfate de sodium,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$  (CAS n° 10102-17-7)
- 6.17. Amidon soluble (CAS n° 9005-84-9)
- 6.18. Émulsion antifoam B<sup>®</sup>

- 6.19. Solution d'acide chlorhydrique 2 M (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)

Diluer 165 ml de HCl concentré (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.20. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V)

Diluer 125 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.3) dans environ 100 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 250 ml avec de l'eau.

- 6.21. Solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine 27 % (P/V)

Diluer 12,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.3) dans 5 ml d'eau et laisser refroidir. Ajouter 6,75 g d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine (cf. 6.11), le dissoudre et compléter à 25 ml avec de l'eau. Une solution turbide doit être rejetée.

Cette solution se conserve dans une bouteille de verre opaque à environ 4 °C.

- 6.22. Solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine diluée

Diluer 5 ml de la solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine 27 % (p/v) (cf. 6.21) dans environ 160 ml de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 % (V/V) (cf. 6.20), laisser refroidir et compléter à 200 ml avec la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 % (V/V) (cf. 6.20).

Cette solution se conserve dans une bouteille de verre opaque à environ 4 °C.

- 6.23. Solution de chlorure ferrique

Peser précisément environ 100 g de FeCl<sub>3</sub>•6 H<sub>2</sub>O (cf. 6.9) et dissoudre dans 40 ml d'eau. Filtrer si nécessaire.

- 6.24. Solution de phosphate d'ammonium dibasique

Peser précisément environ 400 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (cf. 6.10) dans 800 ml d'eau.

Cette solution se conserve à environ 4 °C.

- 6.25. Solution d'hydroxyde de sodium 0,05 N

Peser précisément environ 2 g de NaOH (cf. 6.5) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.26. Solution d'acétate de zinc 2 N

Peser précisément environ 220 g de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2 H<sub>2</sub>O (cf. 6.6) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.



- 6.27. Solution de chlorure de potassium 2 M (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)

Peser précisément environ 150 g de KCl (*cf.* 6.7) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.28. Solution tampon à pH 2,0 (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)

Ajouter 25 ml de la solution de KCl 2 M (*cf.* 6.27) et 6,5 ml de la solution de HCl 2 M (*cf.* 6.19) à environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajuster le pH à 2,0 si nécessaire avec la solution de NaOH 0,05 N (*cf.* 6.25) ou la solution de HCl 2 M (*cf.* 6.19).

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.29. Solution de chlorure de cadmium 10 % (P/V)

Peser précisément environ 100 g de CdCl<sub>2</sub> (*cf.* 6.8) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.30. Solution de thiosulfate de sodium d'environ 0,025 N

Peser précisément environ 6,205 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5 H<sub>2</sub>O (*cf.* 6.16) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 0,40 g de NaOH (*cf.* 6.5) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Étalonner cette solution selon la procédure décrite à la section 7.1.

Cette solution se conserve 5 jours.

- 6.31. Solution d'iode d'environ 0,025 N

Peser précisément environ entre 10 et 12,5 g de KI (*cf.* 6.12) et dissoudre dans environ 400 ml d'eau. Ajouter 1,60 g d'iode (*cf.* 6.13) et dissoudre. Lorsque l'iode est complètement dissous, compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 5 jours.

- 6.32. Solution de bichromate de potassium 0,025 N

Peser précisément environ 0,613 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (*cf.* 6.14) préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, et dissoudre dans environ 400 ml d'eau. Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 5 jours.

- 6.33. Solution d'amidon

Peser précisément environ 2,0 g d'amidon soluble (*cf.* 6.17) et 0,20 g d'acide salicylique (*cf.* 6.4) et dissoudre dans 100 ml d'eau chaude.

Cette solution se conserve 5 jours.

6.34. Solution mère de sulfures d'environ 1 000 mg/l S<sup>2-</sup>

Le sulfure de sodium étant très hygroscopique, le pot doit être conservé en tout temps au réfrigérateur. Le pot doit être remplacé au plus tard 2 ans après son ouverture. Lors de la préparation de la solution de 1 000 mg/l, les cristaux de sulfure de sodium sont placés sur un papier absorbant et le surplus d'eau épongé. Par la suite, dissoudre environ 3,75 g de cristaux de Na<sub>2</sub>S•9 H<sub>2</sub>O (cf. 6.15) dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution ne se conserve qu'une journée.

6.35. Solution intermédiaire de sulfures d'environ 20 mg/l S<sup>2-</sup>

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution de sulfures d'environ 1 000 mg/l S<sup>2-</sup> (cf. 6.34) et compléter à 500 ml avec de l'eau. Étalonner cette solution selon la procédure décrite à la section 7.2 lors de la première utilisation d'un pot.

Cette solution ne se conserve qu'une journée.

6.36. Solutions étalons de sulfures

Préparer une série de solutions étalons entre 0 et 1 mg/l S<sup>2-</sup> pour faire la courbe d'étalonnage. Un exemple pour la préparation est le suivant :

Dans une série de fioles jaugées de 200 ml, ajouter 0,5 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.26) et introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 3, 5, 7 et 10 ml de la solution étalon de sulfures de 20 mg/l S<sup>2-</sup> (cf. 6.35). Compléter au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,05 N (cf. 6.25). Faire un témoin avec l'acétate de zinc et l'hydroxyde de sodium.

Ces solutions se conservent 1 mois à 4 °C.

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution de 20 mg/l de S <sup>2-</sup> (ml)	Volume de la solution d'acétate de zinc 2 N (ml)	Volume final (ml)
Témoin	0	0,5	200
0,1	1	0,5	200
0,3	3	0,5	200
0,5	5	0,5	200
0,7	7	0,5	200
1,0	10	0,5	200

**NOTE – Le témoin est utilisé pour faire le 100 % de transmittance au spectrophotomètre.**

## 7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

### 7.1 ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM

Dans un erlenmeyer de 250 ml, pipetter 25,0 ml de la solution de  $K_2Cr_2O_7$  0,025 N (cf. 6.32). Ajouter 25 ml d'eau, 1,0 g de KI (cf. 6.12) et 1 ml de HCl (cf. 6.2) et titrer avec la solution de thiosulfate de sodium d'environ 0,025 N (cf. 6.30). Lorsque la solution commence à pâlir (devient jaunâtre), ajouter 1 ml de la solution d'amidon (cf. 6.33) et continuer le titrage jusqu'à décoloration complète (de marine à incolore). Faire en duplicata.

Calcul de la normalité de la solution de thiosulfate de sodium :

$$C = \frac{A \times B}{D}$$

où

C : normalité de la solution de  $Na_2S_2O_3$  utilisée (N);

A : normalité de la solution de  $K_2Cr_2O_7$  utilisée (N);

B : volume de la solution de  $K_2Cr_2O_7$  utilisée (ml);

D : volume de la solution de  $Na_2S_2O_3$  utilisée (ml).

### 7.2 ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE SULFURES

**NOTE – L'étalonnage de la solution de sulfures se fait uniquement lors de la première utilisation d'un pot de sulfure de sodium.**

**NOTE – Préparer un échantillon à la fois pour l'étalonnage pour éviter la perte de sulfures.**

Dans un erlenmeyer de 250 ml, verser 100 ml de la solution étalon de sulfures d'environ 20 mg/l  $S^{2-}$  (cf. 6.35). En plaçant le bout de la pipette sous la surface du liquide, ajouter 20 ml de la solution d'iode 0,025 N (cf. 6.31) et 4 gouttes de HCl (cf. 6.2). Titrer avec la solution de  $Na_2S_2O_3$  (cf. 6.30), étalonnée à la section 7.1. Lorsque la solution commence à pâlir (devient jaunâtre), ajouter 1 ml de la solution d'amidon (cf. 6.33) et continuer le titrage rapidement et sans arrêt jusqu'à la première décoloration complète (de marine à incolore). Faire en duplicata.

**NOTE – Une solution témoin constituée de 100 ml d'eau, 20 ml de la solution d'iode 0,025 N et 4 gouttes de HCl est titrée avec la solution de thiosulfate de sodium. Faire en duplicata.**

Calcul de la concentration exacte de la solution de sulfures :

$$C = \frac{[(A - B) \times D]}{E} \times 16\,000$$

où

- C : concentration exacte de la solution étalon de sulfures (mg/l S<sup>2-</sup>);
- A : volume de la solution de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée lors du titrage de la solution témoin (ml);
- B : volume de la solution de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée lors du titrage de l'échantillon (ml);
- D : normalité de la solution de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée (N);
- E : volume de la solution de sulfures utilisé (ml).

Pour la détermination de la concentration des sulfures dans les échantillons, déterminer le facteur de correction entre la concentration réelle et le 20 mg/l attendu en appliquant l'équation suivante :

Détermination du facteur de correction :

$$FC = \frac{C}{20}$$

où

- FC : facteur de correction pour la concentration des solutions étalons;
- C : concentration exacte de la solution étalon de 20 mg/l S<sup>2-</sup>;
- 20 : concentration visée de la solution étalon.

**Si le facteur de correction est inférieur à 0,95, celui-ci doit être utilisé dans les calculs subséquents, sinon FC est considéré comme ayant une valeur de 1.**

### 7.3 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

#### 7.3.1 Détermination du sulfure d'hydrogène

Les échantillons solides sont homogénéisés par agitation avec une spatule, le résultat pour le sulfure d'hydrogène est rapporté sur l'échantillon tel qu'il est reçu. Pour les échantillons liquides, l'échantillon est homogénéisé d'une façon manuelle ou avec un agitateur afin d'avoir un échantillon représentatif.

Assembler le système à distillation comme à la figure 1.

- Verser 70 ml de la solution de NaOH 0,05 N (cf. 6.25) dans le barboteur.
- Verser 4,0 g d'échantillon dans le ballon à distillation.

**NOTE – Le poids de 4,0 g d'échantillon est obligatoire pour cette méthode.**

- Ouvrir la bonbonne d'azote.
- Ajouter lentement 200 ml de la solution tampon pH 2,0 (cf. 6.28) dans le ballon par le tube d'admission. Placer le tube d'azote dans le tube d'admission en s'assurant que l'extrémité du tube plonge dans le liquide.
- Ajuster le débit d'azote de façon à obtenir au minimum 1 bulle par seconde dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Démarrer le chauffage des ballons.
- Chauffer à reflux pendant une heure.
- Le nombre de gouttes tombant dans le ballon devrait être de 15 à 60 par minute.
- Arrêter le chauffage.
- Lorsque le reflux cesse, soulever le tube d'azote pour éviter le retour du contenu du barboteur dans le ballon.
- Transférer le contenu du barboteur dans une fiole jaugée ou un cylindre de 100 ml et compléter au trait de jauge avec la solution de NaOH 0,05 N (cf. 6.25). Diviser le contenu de la fiole jaugée ou du cylindre en deux portions de 50 ml. Dans une des portions, ajouter 0,5 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.26) pour le dosage du potentiel de génération du sulfure d'hydrogène. Le volume final est donc de 50,5 ml.

**NOTE – Il est possible d'ajouter à la portion pour la détermination du potentiel de génération du cyanure d'hydrogène 0,5 ml de la solution de CdCl<sub>2</sub> 10 % (P/V) (cf. 6.29). Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl<sub>2</sub> 10 % (P/V) (cf. 6.29) millilitre par millilitre pour précipiter les sulfures. Ne pas ajouter plus de 5 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final obtenu après l'ajout du CdCl<sub>2</sub>. Filtrer ou laisser décanter et mesurer le potentiel de génération du cyanure d'hydrogène selon les instructions de la méthode.**

- Rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation à l'eau du robinet et à l'eau distillée ou déminéralisée. Fermer la bonbonne d'azote.
- Conserver à 4 °C. Le délai entre la distillation et le dosage du sulfure d'hydrogène ne doit pas excéder 7 jours.

**Les échantillons sont dosés comme indiqué à la section 7.4.**

### 7.3.2 Détermination des sulfures totaux

Les échantillons liquides sont homogénéisés à l'aide d'un barreau magnétique. Pour la détermination des sulfures totaux, les échantillons sont dosés comme indiqué à la section 7.4. Si l'échantillon est trop coloré ou turbide, faire un blanc d'échantillon.

## 7.4 DOSAGE

- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre à 664 nm.

**NOTE – La courbe d'étalonnage doit être refaite tous les 12 mois.**

- Faire une solution témoin avec la solution de NaOH 0,05 N (cf. 6.25).
- **Homogénéiser l'échantillon à l'aide d'un barreau magnétique.** Introduire 7,5 ml d'échantillon dans un tube de 20 ml. Ajouter 0,5 ml de la solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine diluée (cf. 6.22) et 3 gouttes de la solution de FeCl<sub>3</sub> (cf. 6.23), puis mélanger immédiatement par inversion deux fois avec douceur. L'inversion se fait en utilisant un gant et en obstruant l'orifice du tube avec un doigt.
- Attendre de 3 à 5 minutes, ajouter 1,6 ml de la solution de phosphate d'ammonium (cf. 6.24), agiter doucement de 2 à 3 fois et attendre 5 minutes (maximum 15 minutes).
- S'il y a formation d'un précipité, ajouter quelques gouttes de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 % (V/V) (cf. 6.20).
- Essuyer l'extérieur des éprouvettes avant de faire les lectures de transmittance.
- Ajuster le 100 % de transmittance avec la solution témoin (solution de NaOH 0,05 N plus les réactifs). Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.
- Noter la lecture de la transmittance des **éléments de contrôle** et des échantillons. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.
- **Si nécessaire, centrifuger les échantillons à 1500 tr/min pendant 5 minutes et lire la transmittance.**

**Note – La lecture de la transmittance maximale obtenue en tournant l'éprouvette est utilisée pour les calculs.**

**NOTE – Si l'échantillon est coloré ou turbide, faire un blanc d'échantillon en remplaçant le N,N-diméthyle-p-phénylènediamine par la solution d'acide sulfurique 50 % (cf. 6.20) et suivre la même procédure. Le 100 % de transmittance est ajusté avec la solution contenant le NaOH, le chlorure ferrique et l'acide sulfurique.**

## 7.5 PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des sulfures.

## 8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage (courbe quadratique) à partir des mesures de transmittance et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en sulfures des échantillons à l'aide de cette courbe.

### Potentiel de génération du sulfure d'hydrogène

Le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène pour les échantillons est déterminé comme suit :

$$C = \frac{A \times F \times FC \times B}{D} \times 1,06$$

où

- C : potentiel de génération du sulfure d'hydrogène (mg/kg H<sub>2</sub>S);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S<sup>2-</sup>);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : poids d'échantillon utilisé (g);
- FC : facteur de correction pour la concentration des sulfures tel qu'il est déterminé à la section 7.2;
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- 1,06 : rapport stœchiométrique du H<sub>2</sub>S/S.

**Note – Pour le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène, les résultats sont rapportés sur base humide (échantillon tel qu'il est reçu).**

### Sulfures totaux pour les liquides

Pour les liquides, les résultats des sulfures totaux sont exprimés en mg/l dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - T) \times F \times FC \times B}{D}$$

où

- C : concentration de sulfures dans l'échantillon (mg/l S<sup>2-</sup>);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S<sup>2-</sup>);
- T : concentration de sulfures dans le blanc d'échantillon si l'échantillon n'a pas été distillé (mg/l S<sup>2-</sup>);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : volume d'échantillon utilisé (ml);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- FC : facteur de correction pour la concentration des sulfures tel qu'il est déterminé à la section 7.2.

## **9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ**

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.

- L'échantillon témoin distillé **pour les sulfures d'hydrogène** ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.
- Pour les liquides, les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 20 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Pour les autres matrices, les duplicatas et les répliqués ne doivent pas différer de plus de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement 80 % et 120 % pour les liquides et 70 % et 130 % pour les solides.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01\\_lignes\\_dir\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf)]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Édition courante. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC\\_protocole\\_val\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf)]



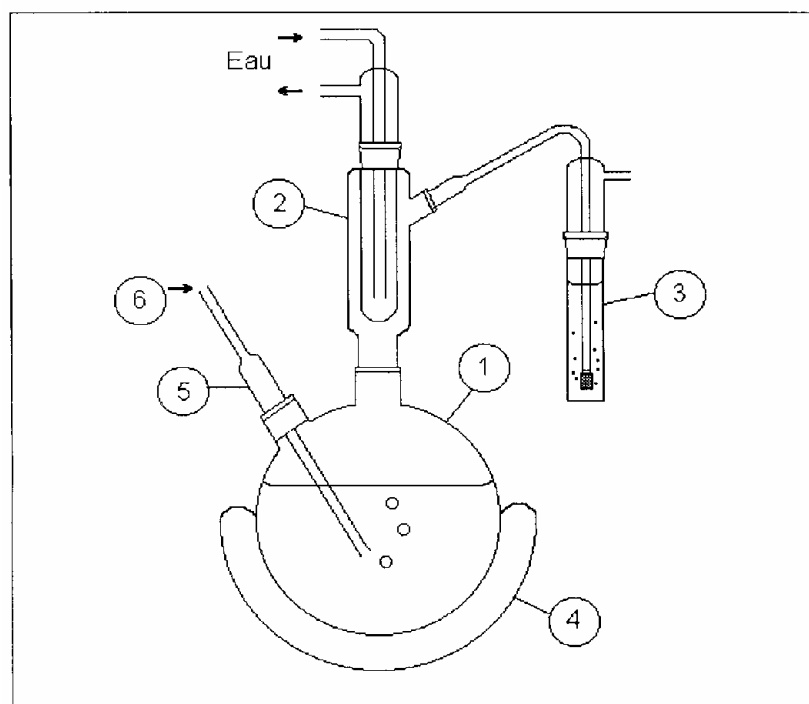


Figure 1 - Schéma du montage pour la distillation des sulfures

(1) Ballon de distillation (1 000 ml); (2) Réfrigérant Friedrichs; (3) Barboteur;  
(4) Mante chauffante; (5) Tube d'admission; (6) Azote.