

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA. 300 – S 1.2

2023-02-09 (révision 5)

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

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974

Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp

Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs

675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23

Québec (Québec) G1R 5V7

Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2023

Bibliothèque et Archives nationales du Québec

ISBN 978-2-550-93914-6 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2023

TABLE DES MATIÈRES

1.	Domaine d'application _____	1
2.	Principe et théorie _____	1
3.	Interférence _____	1
4.	Conservation _____	2
5.	Matériel et appareillage _____	2
6.	Réactifs et étalons _____	2
7.	Protocole d'analyse _____	5
	7.1 Préparation spéciale de la verrerie _____	5
	7.2 Préparation de l'échantillon _____	6
	7.3 Dosage _____	7
8.	Calcul et expression des résultats _____	8
9.	Critères d'acceptabilité _____	9
10.	Bibliographie _____	9
	Figure 1 - Système de distillation de type « Midivap » _____	10

1. Domaine d'application

La méthode d'analyse MA. 300 – S 1.2 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).

L'analyse des sulfures est exigée dans les règlements suivants : le Règlement sur la protection et la 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. Les sulfures sont également 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 basée sur le document intitulé *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

La limite de détection et le domaine d'application pour les sulfures totaux pour chaque type d'échantillon sont indiqués dans le tableau suivant :

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

La limite de détection et le domaine d'application pour les sulfures d'hydrogène pour chaque type d'échantillon sont indiqués dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	Limite de détection	Domaine d'application
Liquide	1,0 mg/kg H ₂ S	de 1,0 à 26 mg/kg H ₂ S
Solide	1,0 mg/kg H ₂ S	de 1,0 à 26 mg/kg H ₂ S

Des concentrations plus grandes peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

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

Les interférences les plus fréquentes sont la couleur ou la turbidité de l'échantillon.

4. Conservation

Les échantillons sont prélevés dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants. Un volume de 100 ml d'échantillons liquides ou de 100 g d'échantillons solides est requis pour réaliser l'analyse. Les échantillons sont conservés selon les modalités suivantes :

Nature de l'échantillon	Conditions de conservation	Délai de conservation
Sulfures totaux dans les liquides	<ul style="list-style-type: none">• 2 ml d'acétate de zinc 2 N par litre d'échantillon et NaOH pH > 9• Réfrigérer entre 1 °C et 6 °C	28 jours
Sulfures d'hydrogène (liquides ou solides)	<ul style="list-style-type: none">• Aucun agent de conservation• Réfrigérer entre 1 °C et 6 °C	6 mois

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce mentionnées ci-dessous ne le sont qu'à titre de renseignement. Un modèle équivalent d'un autre fabricant peut également être utilisé.

- 5.1. Spectrophotomètre
- 5.2. Tubes 16 mm × 125 mm
- 5.3. Système de distillation de type « Midivap » (voir la figure 1)
- 5.4. Balance dont la sensibilité est de 0,01 g et 0,0001 g
- 5.5. Étuve à une température de 104 °C ± 1 °C
- 5.6. Centrifugeuse (1 500 tr/min)

6. Réactifs et étalons

Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions sont conservées indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur de la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Acide salicylique (CAS n° 69-72-7)
- 6.4. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

- 6.5. Acétate de zinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 5970-45-6)
- 6.6. Chlorure de potassium, KCl (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement) (CAS n° 7447-40-7)
- 6.7. Chlorure de cadmium, CdCl_2 (CAS n° 10108-64-2)
- 6.8. Chlorure ferrique, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10025-77-1)
- 6.9. Phosphate d'ammonium dibasique, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (CAS n° 7783-28-0)
- 6.10. Oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine (CAS n° 62778-12-5)

Ce produit se conserve un maximum de deux ans ou jusqu'à un changement de coloration.

- 6.11. Sulfure de sodium, **conserver au réfrigérateur un maximum de deux ans**, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 1313-84-4)
- 6.12. Solution d'acide chlorhydrique 2 M (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)
Diluer 165 ml de HCl concentré dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.13. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V)
Diluer 125 ml de H_2SO_4 dans environ 100 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 250 ml avec de l'eau.
- 6.14. Solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine 27 % (P/V)
Diluer 12,5 ml de H_2SO_4 dans 5 ml d'eau et laisser refroidir. Ajouter 6,75 g d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine, 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.
- 6.15. 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) dans environ 160 ml de la solution de H_2SO_4 50 % (V/V), laisser refroidir et compléter à 200 ml avec la solution de H_2SO_4 50 % (V/V).
Cette solution se conserve dans une bouteille de verre opaque à environ 4 °C.
- 6.16. Solution de chlorure ferrique
Peser précisément environ 100 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et dissoudre dans 40 ml d'eau. Filtrer si nécessaire.
- 6.17. Solution de phosphate d'ammonium dibasique
Peser précisément environ 400 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans 800 ml d'eau.
Cette solution se conserve à environ 4 °C.

6.18. Solution d'hydroxyde de sodium 0,05 N

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

Cette solution se conserve deux mois.

6.19. Solution d'acétate de zinc 2 N

Peser précisément environ 220 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

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

6.21. 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 et 6,5 ml de la solution de HCl 2 M 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 ou la solution de HCl 2 M.

Cette solution se conserve six mois.

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

Peser précisément environ 100 g de $CdCl_2$ et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.23. Solution mère de sulfures d'environ 1 000 mg/l S^{2-}

Note : Une solution commerciale peut aussi être utilisée directement.

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 est épongé. Par la suite, dissoudre environ 3,75 g de cristaux de $Na_2S \cdot 9 H_2O$ dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 jour **sans agent de préservation ou un mois si préservée.**

6.24. Solution intermédiaire de sulfures d'environ 20 mg/l S^{2-}

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^{2-} et compléter à 500 ml avec de l'eau. Étalonner cette solution selon la procédure décrite à la section 7.3 lors de la première utilisation d'un pot.

NOTE - Homogénéiser la solution de sulfures d'environ 1 000 mg/l S^{2-} à l'aide d'un barreau magnétique au moment du prélèvement.

Cette solution se conserve un jour sans agent de préservation ou un **mois si préservée.**

6.25. Solutions étalons de sulfures

Préparer une série de solutions étalons entre 0 et 1 mg/l S²⁻ pour faire la courbe d'étalonnage. Ci-dessous, voir un exemple de la préparation :

Dans une série de fioles jaugées de 200 ml, ajouter 0,5 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N 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 S²⁻. Compléter au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,05 N. Faire un témoin avec l'acétate de zinc et l'hydroxyde de sodium.

NOTE - Homogénéiser la solution de sulfures d'environ 20 mg/l S²⁻ à l'aide d'un barreau magnétique au moment du prélèvement.

Ces solutions se conservent un mois à 4 °C.

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution de 20 mg/l de S ²⁻ (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 les 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 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.

7.2 Préparation de l'échantillon

7.2.1 Détermination du sulfure d'hydrogène

Les échantillons solides sont homogénéisés par agitation avec une spatule, et 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 pour avoir un échantillon représentatif.

Assembler le système de distillation comme à la figure 1.

- 7.2.1.1. Mettre en marche le bain réfrigérant.
- 7.2.1.2. Verser environ 40 ml de NaOH 0,05N dans les tubes de récupération et installer les barboteurs dans les tubes. Insérer les tubes sur le devant du bloc.
- 7.2.1.3. Sous la hotte, peser dans les tubes de distillation 1,0 g d'échantillon liquide ou solide. Mettre les têtes de distillation dans les tubes, insérer les tubes dans le bloc et mettre les réfrigérants dans les tubes.
- 7.2.1.4. Relier tous les tubes flexibles.
- 7.2.1.5. Les valves à vide doivent être fermées (en tournant dans le sens horaire). Ne pas trop serrer les valves pour ne pas les endommager.
- 7.2.1.6. Mettre le bloc en marche en pesant sur le bouton rouge sur le dessus.
- 7.2.1.7. Démarrer la pompe à vide.
- 7.2.1.8. Ouvrir les valves. Il faut se fier au barboteur pour l'ouverture des valves. Quand le NaOH commence à monter dans le tube, le vide commence à se faire.
- 7.2.1.9. Ajouter 50 ml de tampon pH 2 dans l'ouverture du tube de distillation.
- 7.2.1.10. Ajuster le débit à environ 3 bulles/seconde dans le tube de distillation et attendre 5 minutes. Ajuster le débit si nécessaire.
- 7.2.1.11. Démarrer le chauffage en mettant le bouton noir en position « on ».
- 7.2.1.12. Chauffer à reflux pendant une heure.
- 7.2.1.13. Fermer le chauffage, les valves utilisées et la pompe.
- 7.2.1.14. Enlever les tubes de récupération du montage et les jauger avec la solution de NaOH 0,05M. Diviser le contenu de la fiole en deux portions de 25 ml. Dans une des portions, ajouter 0,25 ml de la solution d'acétate de zinc 2N pour le dosage des sulfures d'hydrogène.
- 7.2.1.15. Dans la seconde portion, ajouter 0,25 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) pour le dosage du cyanure d'hydrogène et **agiter (selon la méthode MA. 300 – CN 1.2)**. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) 0,25 ml à la fois pour faire précipiter les sulfures. Ne pas ajouter plus de 2,5 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final.
- 7.2.1.16. Laisser refroidir le système de distillation, rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation.

7.2.1.17. Fermer le bain réfrigérant.

7.2.1.18. Conserver à 4 °C. Le délai entre la distillation et le dosage des sulfures d'hydrogène ne doit pas excéder sept jours. Les échantillons sont dosés comme il est indiqué à la section 7.3.

a suppr

7.2.2 Détermination des sulfures totaux

Les échantillons liquides et les étalons sont homogénéisés à l'aide d'un barreau magnétique au moment du prélèvement. Pour la détermination des sulfures totaux, les échantillons sont dosés de la manière indiquée à la section 7.3. Les 100 % de transmittance sont ajustés avec la solution contenant le NaOH, le chlorure ferrique et l'acide sulfurique.

a suppr

NOTE - Si l'échantillon est trop coloré ou turbide, faire un blanc d'échantillon en remplaçant le N,N-diméthyle-p-phénylènediamine par la solution d'acide sulfurique 50 % et suivre la même procédure.

7.3 Dosage

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

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

7.3.2. Faire une solution témoin avec la solution de NaOH 0,05 N.

7.3.3. 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 et 3 gouttes de la solution de FeCl₃, 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.

7.3.4. Attendre de 3 à 5 minutes, ajouter 1,6 ml de la solution de phosphate d'ammonium, agiter doucement de 2 à 3 fois et attendre 5 minutes (maximum 15 minutes).

7.3.5. S'il y a formation d'un précipité, ajouter quelques gouttes de la solution de H₂SO₄ 50 % (V/V).

7.3.6. Essuyer l'extérieur des éprouvettes avant de faire les lectures de transmittance.

7.3.7. Ajuster les 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.

7.3.8. Noter la lecture de la transmittance des éléments de contrôle et des échantillons. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.

7.3.9. Si nécessaire, centrifuger les échantillons à 1 500 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.

8. Calcul 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.

8.1 Potentiel de génération du sulfure d'hydrogène

Les résultats sont exprimés en mg/kg de sulfure d'hydrogène d'après l'équation suivante :

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

où

- C : potentiel de génération de sulfure d'hydrogène (mg/kg H₂S);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S²⁻);
- 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 7.3;
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- 1,06 : rapport stœchiométrique du H₂S/S.

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

8.2 Sulfures totaux pour les liquides

Les résultats sont exprimés en mg/l de sulfures totaux d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration de sulfures totaux (mg/l S²⁻);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S²⁻);
- T : concentration de sulfures dans le blanc d'échantillon si l'échantillon est coloré ou turbide (mg/l S²⁻);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : volume d'échantillon utilisé (ml);
- FC : facteur de correction pour la concentration des sulfures tel qu'il est déterminé à la section 7.3;
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;

9. Critères d'acceptabilité

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	Définis par le responsable désigné.
Duplicatas et réplikat	Liquide : 20 % lorsque les résultats sont supérieurs à au moins 10 fois la limite de quantification. Autres matrices : 30 % lorsque les résultats sont supérieurs à au moins 10 fois la limite de quantification.
Blanc	Le blanc distillé pour les sulfures d'hydrogène ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.
Ajouts dosés	Liquide : recouvrement de 80 % à 120 %.
Courbe d'étalonnage	Facteur de corrélation > 0,995.

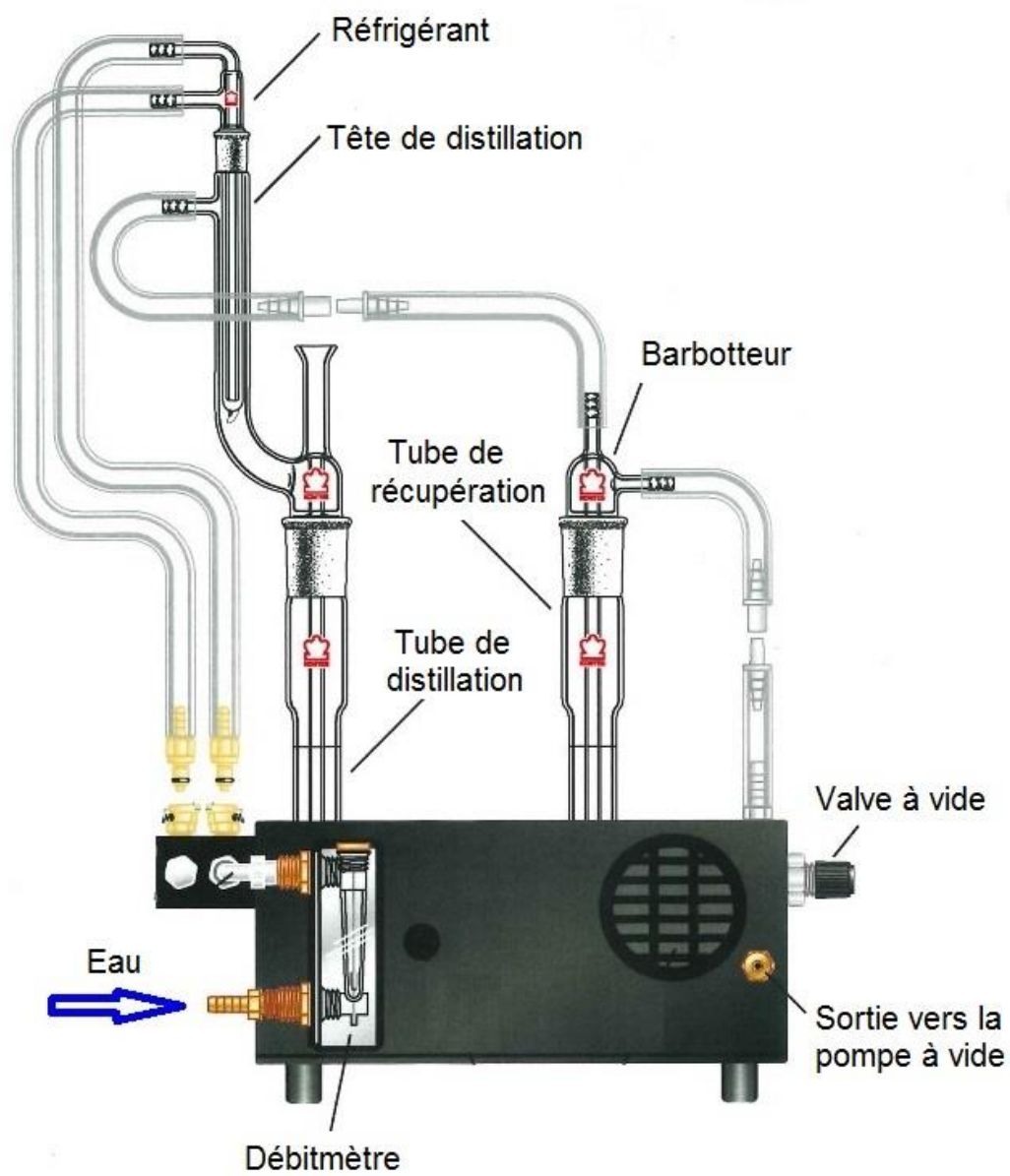
Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. Bibliographie

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, se référer à la dernière édition du document.

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

Figure 1 - Système de distillation de type « Midivap »





**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 