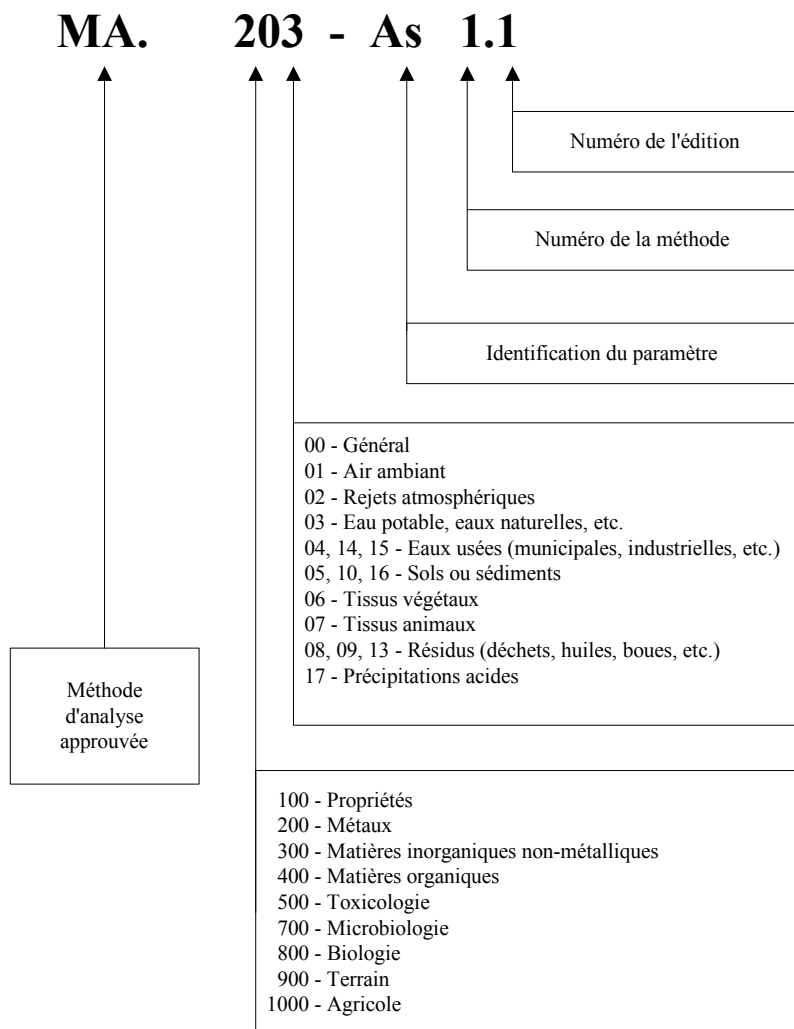


MA. 300 – S 1.1
Édition : 2003-12-19
Révision : 2005-02-02 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des sulfures : méthode
colorimétrique avec le chlorure ferrique et
l'oxalate du diméthyl-p-phénylène diamine

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des sulfures : méthode colorimétrique avec le chlorure ferrique et l'oxalate du diméthyl-p-phénylène diamine. MA. 300 – S 1.1, Ministère de l'Environnement du Québec, 2005, 21 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1 Interférence	6
3.2 Limite de détection	6
3.3 Limite de quantification	6
3.4 Sensibilité	6
3.5 Fidélité	6
3.6 Justesse	7
3.7 Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1 Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium	10
7.2 Étalonnage de la solution de sulfures	10
7.3 Préparation de l'échantillon	10
7.4 Dosage	10
7.5 Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	10
Figure 1 - Schéma du montage pour la distillation des sulfures	10

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.

Selon le Règlement sur les déchets solides, la concentration maximale en sulfures totaux dans les eaux de lixiviation ne doit pas excéder 2 mg/l. Selon le Règlement sur les raffineries de pétrole, la quantité maximale en sulfures totaux dans les effluents ne doit pas excéder 0,05 ou 0,10 kg selon le type de raffinerie. Selon le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, la concentration maximale en sulfures totaux dans les effluents ne doit pas excéder 1 mg/l. Selon le Règlement sur les matières dangereuses, une matière est considérée comme toxique si la concentration de sulfure d'hydrogène excède 500 mg/kg.

Cette méthode est tirée de « Standard Method for the Evaluation of Water and Wastewater ».

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des sulfures totaux dans toutes les matrices et du potentiel de génération du sulfure d'hydrogène dans les solides et les liquides tels que définis dans le Règlement sur les matières dangereuses (Q-2, R. 15.2).

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0,10 mg/l et 1,0 mg/l S^{2-} pour les solutions étalons.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La méthode consiste à faire réagir les sulfures avec le chlorure ferrique et l'oxalate du N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine pour former du bleu de méthylène. Un tampon basique est ajouté pour éliminer la couleur due à l'ion ferrique. Pour les échantillons qui contiennent beaucoup de matières en suspension ou qui sont fortement colorés avant l'ajout de N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine, une distillation préalable est faite en milieu acide. L'absorbance à 664 nm du complexe bleu ainsi formé est proportionnelle à la concentration des sulfures présents dans le barboteur.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1 INTERFÉRENCE

La plupart des interférences sont éliminées lors de l'étape de distillation.

3.2 LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection pour le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène et des sulfures totaux dans les solides sont de 0,8 mg/kg H₂S. La limite de détection pour les sulfures totaux dans les liquides est de 0,03 mg/l S⁻² sauf lors de l'utilisation de la microdistillation qui est alors de 0,04 mg/l S⁻².

3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène et des sulfures totaux dans solides sont de 2,6 mg/kg H₂S. La limite de détection pour les sulfures totaux dans les liquides est de 0,09 mg/l S⁻² sauf lors de l'utilisation de la microdistillation qui est alors de 0,15 mg/l S⁻².

3.4 SENSIBILITÉ

Lors de l'étalonnage, la pente obtenue est d'environ 1,06 mg/l par unité d'absorbance.

3.5 FIDÉLITÉ

3.5.1 Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures pour le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène a été de ± 0,03 mg/kg H₂S à une concentration de 0,42 mg/kg H₂S.

La réplicabilité d'une série de mesures pour les sulfures totaux dans les liquides a été de ± 0,01 mg/l S⁻² à une concentration de 0,14 mg/l S⁻² avec une microdistillation, ± 0,01 mg/l S⁻² à une concentration de 0,47 mg/l S⁻² lors d'une distillation avec un ballon et de ± 0,01 mg/l S⁻² à une concentration de 0,21 mg/l S⁻² lorsqu'il n'y a pas de distillation.

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures pour le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène a été de ± 10 mg/kg H₂S à une concentration de 290 mg/kg H₂S.

La répétabilité d'une série de mesures pour les sulfures totaux dans les liquides a été de ± 0,2 mg/l S⁻² à une concentration de 3,4 mg/l S⁻² avec une microdistillation, ± 0,05 mg/l S⁻² à une concentration de 0,76 mg/l S⁻² lors d'une distillation avec un ballon et ± 0,03 mg/l S⁻² à une concentration de 0,74 mg/l S⁻² lorsqu'il n'y a pas de distillation.

3.6 JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 2,8 % à une concentration de 0,65 mg/l pour les sulfures totaux dans les liquides par microdistillation, 9,1 % à une concentration de 0,84 mg/l par distillation avec un ballon et 5,6 % lorsqu'il n'y a pas de distillation.

3.7 POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le pourcentage de récupération des sulfures a été de 87 % lorsqu'il y a distillation et 108 % lorsqu'il n'y a pas de distillation.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

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

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 $\text{pH} > 9$. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours. Le délai de conservation entre la distillation et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.

Pour la détermination du potentiel de génération du sulfure d'hydrogène, les renseignements sur les modes de prélèvement et de conservation sont présentés dans le document DR-09-01, intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

5. **APPAREILLAGE**

5.1. Spectrophotomètre

5.2. Tubes 16 mm x 125 mm

5.3. Schéma du système de distillation (voir figure 1) ou système de microdistillation.

6. **RÉACTIFS ET ÉTALONS**

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S. 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.

Réactifs pour distillation

- 6.1. Azote de qualité haute pureté, N₂ (CAS n° 7727-37-9)
- 6.2. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Acétate de zinc, Zn(CH₃COO)₂•2 H₂O (CAS n° 5970-45-6)
- 6.5. Chlorure de potassium, KCl (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement) (CAS n° 7447-40-7)
- 6.6. Chlorure de cadmium, CdCl₂ (CAS n° 10108-64-2)
- 6.7. 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.
- 6.8. Solution d'acide chlorhydrique 5 % (V/V)

Diluer 50 ml de HCl (*cf.* 6.2) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.9. Solution d'hydroxyde de sodium 0,005 N

Dissoudre 0,2 g de NaOH (*cf.* 6.3) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve deux mois.
- 6.10. Solution d'acétate de zinc 2 N

Dissoudre 100 g de Zn(CH₃COO)₂•2 H₂O (*cf.* 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.11. Solution de chlorure de potassium 2 M (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)

Dissoudre 150 g de KCl (*cf.* 6.5) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.12. 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. 6.11) et 6,5 ml de la solution de HCl 2 M (cf. 6.7) 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 0,005 N (cf. 6.9) ou la solution de HCl 2 M (cf. 6.7).

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.13. Solution de captage pour la microdistillation

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 80 ml d'eau, dissoudre 0,1 g de NaOH (cf. 6.3). Ajouter 0,5 ml d'une solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.10) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

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

Dissoudre 100 g de CdCl₂ (cf. 6.6) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Solutions étalons et étalonnage

NOTE – La courbe doit être refaite tous les six mois ou lorsque l'un des réactifs utilisés pour le dosage est refait ou qu'une modification a été faite au spectrophotomètre.

- 6.15. Iodure de potassium, KI (CAS n° 7681-11-0)
- 6.16. Iode, I₂ (CAS n° 7553-56-2)
- 6.17. Bichromate de potassium, K₂Cr₂O₇ (CAS n° 7778-50-9)
- 6.18. Sulfure de sodium, conserver au réfrigérateur, Na₂S•9 H₂O (CAS n° 1318-84-4)
- 6.19. Thiosulfate de sodium, Na₂S₂O₃•5 H₂O (CAS n° 10102-17-7)
- 6.20. Amidon soluble (CAS n° 9005-25-8)
- 6.21. Acide salicylique (CAS n° 69-72-7)

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

Dissoudre 6,205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.19) dans environ 800 ml d'eau, ajouter 0,4 g de NaOH (cf. 6.3) 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.

6.23. Solution d'iode d'environ 0,025 N

Dissoudre entre 10 et 12,5 g de KI (cf. 6.15) dans environ 400 ml d'eau et ajouter 1,6 g d'iode (cf. 6.16). Lorsque l'iode est complètement dissous, compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 5 jours.

6.24. Solution de bichromate de potassium 0,025 N

Dissoudre 0,613 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (cf. 6.17) préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 5 jours.

6.25. Solution d'amidon

Dissoudre 2,0 g d'amidon soluble (cf. 6.20) et 0,2 g d'acide salicylique (cf. 6.21) dans 100 ml d'eau chaude.

Cette solution se conserve 5 jours.

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

Dissoudre environ 3,75 g de cristaux de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.18) dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution ne se conserve qu'une journée.

6.27. Solution 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-} (cf. 6.26) et compléter à 500 ml avec de l'eau. Étalonner cette solution selon la procédure décrite à la section 7.2.

Cette solution se conserve qu'une journée.

6.28. Solution de sulfures de 10 mg/l S²⁻

Introduire, dans une fiole jaugée de 100 ml, 50 ml de la solution de sulfures de 20 mg/l S²⁻ (cf. 6.27) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve qu'une journée.

6.29. Solutions étalons de sulfures

Préparer une série de solutions étalons entre 0 et 1 mg/l S²⁻ pour faire la courbe d'étalonnage. Un exemple pour la préparation est le suivant :

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, ajouter 4 gouttes de la solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.10) et introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 3, 5, 7 et 10 ml de la solution étalon de sulfures de 10 mg/l S²⁻ (cf. 6.28). Compléter au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,005 N (cf. 6.9). 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 10 mg/l de S ²⁻ (ml)	Volume de la solution d'acétate de zinc 2 N (gouttes)	Volume final (ml)
Témoin	0	4	100
0,1	1	4	100
0,3	3	4	100
0,5	5	4	100
0,7	7	4	100
1,0	10	4	100

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

Réactifs pour le dosage

6.30. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)

6.31. Chlorure ferrique, FeCl₃•6 H₂O (CAS no 10025-77-1)

6.32. Phosphate d'ammonium dibasique, (NH₄)₂ HPO₄ (CAS no 7783-28-0)

6.33. Oxalate de N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine (CAS no 24631-29-6)

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

Diluer 125 ml de H₂SO₄ dans environ 100 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 250 ml avec de l'eau.

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

Diluer 12,5 ml de H₂SO₄ (cf. 6.30) dans 5 ml d'eau et laisser refroidir. Ajouter 6,75 g d'oxalate de N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine (cf. 6.33), 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.

6.36. Solution d'oxalate de N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine diluée

Diluer 5 ml de la solution d'oxalate de N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine 27 % (P/V) (cf. 6.35) dans environ 160 ml de la solution de H₂SO₄ 50 % (V/V) (cf. 6.34), laisser refroidir et compléter à 200 ml avec la solution de H₂SO₄ 50 % (V/V) (cf. 6.34).

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

6.37. Solution de chlorure ferrique

Dissoudre 100 g de FeCl₃•6 H₂O (cf. 6.31) dans 40 ml d'eau. Filtrer si nécessaire.

6.38. Solution de phosphate d'ammonium dibasique

Dissoudre 40 g de (NH₄)₂HPO₄ (cf. 6.32) dans 80 ml d'eau.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de 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 K₂Cr₂O₇ 0,025 N (cf. 6.24). Ajouter 25 ml d'eau, 1 g de KI (cf. 6.15) et 1 ml de HCl (cf. 6.2) et titrer avec la solution de thiosulfate de sodium d'environ 0,025 N (cf. 6.22). Lorsque la solution commence à pâlir (devient jaunâtre), ajouter 1 ml de la solution d'amidon (cf. 6.25) et continuer le titrage jusqu'à décoloration complète (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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée (N);
- A : normalité de la solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilisée (N);
- B : volume de la solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilisée (ml);
- D : volume de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée (ml).

7.2 ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE SULFURES

NOTE – Préparer un échantillon à la fois pour l'étalonnage afin d'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. 6.27). En plaçant le bout de la pipette sous la surface du liquide, ajouter 20 ml de la solution d'iode 0,025 N (cf. 6.23) et 4 gouttes de HCl (cf. 6.2). Titrer avec la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (cf. 6.22), étalonnée à la section 7.1. Lorsque la solution commence à pâlir (devient jaunâtre), ajouter 1 ml de la solution d'amidon (cf. 6.25) et continuer le titrage rapidement et sans arrêt jusqu'à la première décoloration complète (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^{2-});
- A : volume de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée lors du titrage de la solution témoin (ml);
- B : volume de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée lors du titrage de l'échantillon (ml);
- D : normalité de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 S²⁻;
- 20 : concentration visée de la solution étalon.

7.3 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Les échantillons liquides sont homogénéisés par agitation manuelle. Pour la détermination des sulfures totaux, les échantillons sont dosés comme indiqué à la section 7.4. Si un résultat positif est obtenu, distiller l'échantillon comme indiqué à la section 7.3.1.1 ou 7.3.2.1. Pour la détermination du sulfure d'hydrogène, distiller l'échantillon comme indiqué à la section 7.3.1.2.

Les échantillons solides sont homogénéisés par agitation avec une spatule. Les analyses sont faites sur l'échantillon humide. Dans tous les cas, sauf pour le sulfure d'hydrogène, déterminer le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon. Les échantillons doivent être distillés comme indiqué à la section 7.3.1.

7.3.1 Système de distillation avec ballon

Assembler le système à distillation tel qu'illustré à la figure 1.

NOTE 1 – Lors de la distillation d'un échantillon, si le distillat donne une concentration de sulfures supérieure à 20 mg/l, vérifier la concentration obtenue pour l'échantillon suivant distillé dans le même montage. Si la concentration de sulfures du distillat est supérieure à la limite de détection, refaire la distillation afin de s'assurer que ce n'est pas une contamination de l'échantillon précédent.

NOTE 2 – Si après dosage, la concentration de sulfures du distillat est supérieure à 50 mg/l, la distillation doit être reprise en prenant une quantité d'échantillon plus petite.

7.3.1.1 Détermination des sulfures totaux

NOTE – La distillation des échantillons pour la détermination des sulfures totaux est requise uniquement si les échantillons sont trop turbides ou trop colorés après l'ajout d'acide sulfurique et de chlorure ferrique (voir section 7.4) ou si un résultat positif est obtenu sur un échantillon non distillé.

- Verser 70 ml de NaOH 0,005 N (cf. 6.9) dans le barboteur.
- Verser dans le ballon à distillation 100 ml d'échantillon liquide. Pour un échantillon solide, peser 4,0 g d'échantillon et ajouter 100 ml d'eau.
- Ouvrir la bonbonne d'azote et le système pour le refroidissement des condenseurs.
- Ajouter lentement 200 ml de la solution de HCl 5 % (V/V) (cf. 6.8) 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 1 à 2 bulles/s dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Ajuster le rhéostat pour obtenir un reflux.
- 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 afin d'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 avec du NaOH 0,005 N (*cf.* 6.9).
- Ajouter 8 gouttes de la solution de d'acétate de zinc 2 N (*cf.* 6.10).
- Rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation à l'eau du robinet et à l'eau déminéralisée. Fermer la bonbonne d'azote.
- Conserver à 4 °C. Doser les sulfures dans les 7 jours qui suivent.

7.3.1.2 Détermination du sulfure d'hydrogène

- Verser 70 ml de la solution de NaOH 0,005 N (*cf.* 6.9) dans le barboteur.
- Verser 4,0 g d'échantillon dans le ballon à distillation.
- Ouvrir la bonbonne d'azote.
- Ajouter lentement 200 ml de la solution tampon pH 2,0 (*cf.* 6.12) 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 dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Ajuster le rhéostat entre 60 % et 65 % de la pleine échelle.
- 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 afin d'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 0,005 N (cf. 6.9). 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. 6.10) pour le dosage du potentiel de génération du sulfure d'hydrogène.

NOTE – Il est possible d'ajouter à la seconde portion 0,5 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.14) pour la détermination du potentiel de génération du cyanure d'hydrogène. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.14) millilitre par millilitre afin de précipiter les sulfures. Ne pas ajouter plus de 5 ml de la solution de chlorure de cadmium. 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. Doser le sulfure d'hydrogène dans les 7 jours qui suivent.

7.3.2 Système de microdistillation

7.3.2.1 Détermination des sulfures totaux

NOTE – Un témoin est fait en utilisant de l'eau et en suivant toutes les étapes de la distillation.

- Préchauffer le bloc à 135 °C (environ 40 minutes).
- Placer les tubes capteurs, membrane vers le bas, sur le support.
- Ajouter 2,0 ml de la solution de captage pour la microdistillation (cf. 6.13) dans chaque tube.
- Fermer l'embout supérieur du tube à l'aide d'une rondelle cirée et d'un bouchon.
- Placer les tubes pour les échantillons sur le support.
- Pipetter 5,5 ml d'échantillon, préalablement homogénéisé par agitation, dans chaque tube.

NOTE – Ajouter l'acide dans un tube à la fois et fermer rapidement.

- Ajouter 1 ml de la solution d'acide sulfurique 50 % (cf. 6.34) dans chaque tube d'échantillon, placer le tube capteur sur le tube pour échantillon et pousser avec la presse

sur le tube capteur jusqu'à ce que le tube d'échantillon soit parfaitement enfoncé dans le tube capteur.

- Une fois tous les ensembles de tubes préparés, les placer rapidement sur le bloc chauffant.
- Chauffer 30 minutes à reflux.
- Lorsque terminé, séparer les 2 tubes très rapidement. Jeter la partie qui contenait l'échantillon et inverser la partie contenant la solution de NaOH.

NOTE – Utiliser des gants car les tubes sont chauds.

- Laisser refroidir les tubes capteurs pendant 10 minutes.
- Doser les échantillons dans les 24 heures suivant la distillation. Si l'échantillon est dosé immédiatement, procéder aux étapes suivantes; sinon, arrêter ici et conserver les tubes à 4 °C jusqu'au moment du dosage.
- Inverser et rincer avec de l'eau les parois du tube de façon à homogénéiser le distillat en utilisant un mouvement de rotation.
- Une fois le tube inversé, briser le tube capteur par le milieu. Rincer la portion supérieure (portion qui comprend la membrane) avec de l'eau et ajouter au distillat. Jeter la portion supérieure.
- Dans la portion inférieure du tube (celle fermée par la rondelle cirée et le bouchon), ajouter de l'eau jusqu'à la marque de 10 ml. La concentration du NaOH devient de 0,005 M.
- Mélanger l'échantillon.

NOTE – Ne pas inverser le tube.

7.4 DOSAGE

- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre.
- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre à 664 nm.

NOTE - Pour les opérations suivantes, faire un tube à la fois.

- Faire une solution témoin avec la solution de NaOH 0,005 N (*cf.* 6.9).
- Introduire 7,5 ml d'échantillon homogénéisé dans un tube de 20 ml. Ajouter 0,5 ml de la solution d'oxalate de N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine diluée (*cf.* 6.36), 3 gouttes de la solution de FeCl₃ (*cf.* 6.37) et mélanger immédiatement par inversion 2 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. 6.38), 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 H₂SO₄ 50 % (V/V) (cf. 6.34).
- Ajuster le 100 % de transmittance avec la solution témoin (solution de NaOH 0,005 N plus les réactifs). Prendre les lectures de transmittance des échantillons.

NOTE – Si l'échantillon n'a pas été distillé et est coloré ou turbide, faire un blanc d'échantillon en remplaçant le N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine par la solution d'acide sulfurique 50 % (cf. 6.34) 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 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 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 que déterminé à la section 7.2;
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- 1,06 : rapport stoechiométrique du H₂S/S.

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

Sulfures totaux pour les solides

Les résultats des sulfures totaux sont exprimés en mg/kg de S²⁻ sur base sèche dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times F \times FC \times B}{D} \times \frac{100}{(100 - H)}$$

où

- C : concentration de sulfures dans l'échantillon (mg/kg S²⁻);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S²⁻);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : poids d'échantillon humide utilisé (g);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- FC : facteur de correction pour la concentration des sulfures tel que déterminé à la section 7.2;
- H : pourcentage d'humidité de l'échantillon (%).

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 S²⁻);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S²⁻);
- T : concentration de sulfures dans le blanc d'échantillon si l'échantillon n'a pas été distillé (mg/l S²⁻);
- 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 que déterminé à la section 7.2.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus de 3 mg/kg pour le potentiel de génération de sulfure d'hydrogène et de 0,10 mg/l pour les sulfures totaux dans les liquides si la concentration de sulfure est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 %.

L'échantillon témoin lors de la distillation ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

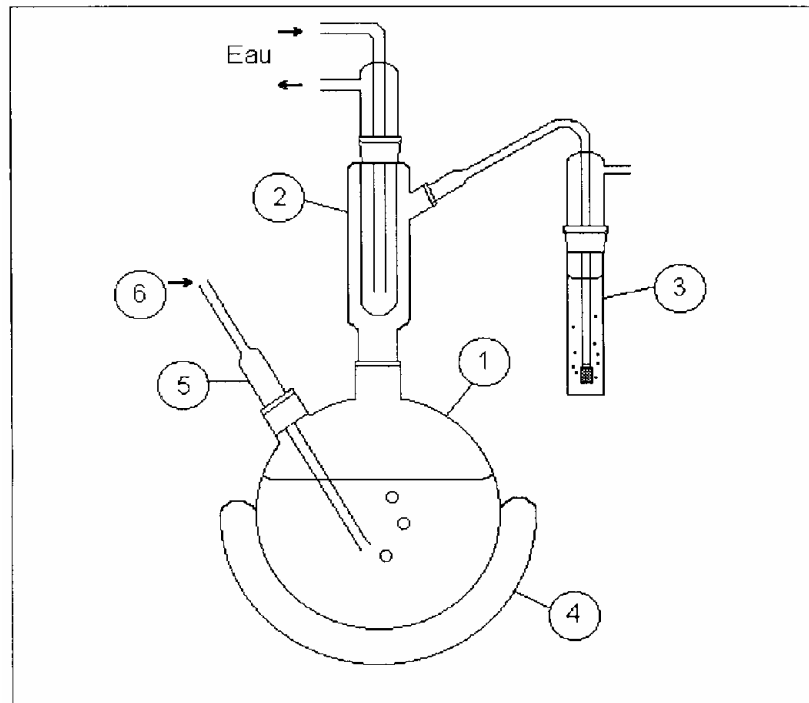


Figure 1 - Schéma du montage pour la distillation des sulfures

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