



Pêches et Océans
Canada

Fisheries and Oceans
Canada

Sciences des écosystèmes
et des océans

Ecosystems and
Oceans Science

Secrétariat canadien des avis scientifiques (SCAS)

Document de recherche 2025/015

Région de la capitale nationale

Aperçu de la méthode de mesure des sulfures dans les échantillons de sédiments marins par électrode à ions spécifiques (EIS) et variantes de sa mise en œuvre

D. K. H. Wong, F. H. Page

Pêches et Océans Canada
Station biologique de St. Andrews
125, promenade Marine Science
St. Andrews (Nouveau-Brunswick) E5B 0E4

Avant-propos

La présente série documente les fondements scientifiques des évaluations des ressources et des écosystèmes aquatiques du Canada. Elle traite des problèmes courants selon des échéanciers dictés. Les documents qu'elle contient ne doivent pas être considérés comme des énoncés définitifs sur les sujets traités, mais plutôt comme des rapports d'étape sur les études en cours.

Publié par :

Pêches et Océans Canada
Secrétariat canadien des avis scientifiques
200, rue Kent
Ottawa (Ontario) K1A 0E6

[https://www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/
DFO.CSAS-SCAS.MPO@dfo-mpo.gc.ca](https://www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/DFO.CSAS-SCAS.MPO@dfo-mpo.gc.ca)



© Sa Majesté le Roi du chef du Canada, représenté par le ministre du
ministère des Pêches et des Océans, 2025

Ce rapport est publié sous la [Licence du gouvernement ouvert – Canada](#)

ISSN 2292-4272

ISBN 978-0-660-75875-6 N° cat. Fs70-5/2025-015F-PDF

La présente publication doit être citée comme suit :

Wong, D. et Page, F. 2025. Aperçu de la méthode de mesure des sulfures dans les échantillons de sédiments marins par électrode à ions spécifiques (EIS) et variantes de sa mise en œuvre. Secr. can. des avis sci. du MPO. Doc. de rech. 2025/015. v + 62 p.

Also available in English:

Wong, D. and Page, F. 2025. Ion Selective Electrode (ISE) Method Overview and Variations in Implementation Descriptions for the Determination of Sulfide in Marine Sediment Samples. MPO Can. Sci. Advis. Sec. Res. Doc. 2025/015. v + 54 p.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	v
INTRODUCTION	1
ÉLECTRODES À IONS SPÉCIFIQUES : CONTEXTE.....	2
VARIABILITÉ DE LA MÉTHODE	4
ÉTAPES ANALYTIQUES POUR LA MESURE DES SULFURES PAR EIS.....	6
ÉTAPE 1 : DÉSOXYGÉNATION DE L'EAU	8
BUT DE LA DÉSOXYGÉNATION	8
BARBOTAGE AVEC UN GAZ INERTE	8
DÉGAZAGE CHIMIQUE	9
ÉBULLITION	10
STABILITÉ DES SULFURES DANS L'EAU DÉGAZÉE	10
RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION.....	12
ÉTAPE 2 : PRÉPARATION D'UNE SOLUTION TAMPON ANTIOXYDANTE SULFURÉE (SAOB).....	12
RÔLE DE LA SAOB	12
HYDROXYDE DE SODIUM	12
EDTA (SEL DISODIQUE DE L'ACIDE ÉTHYLÈNEDIAMINETÉTRAACÉTIQUE DIHYDRATÉ)	13
L-AA (ACIDE L-ASCORBIQUE).....	14
RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION.....	14
ÉTAPE 3 : CONDITIONNEMENT DES ÉLECTRODES	15
RÔLE DE LA SOLUTION DE REMPLISSAGE	15
RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION.....	15
ÉTAPES 4 ET 5 : PRÉPARATION DES SOLUTIONS ET DES ÉTALONS.....	16
RÔLE DES SOLUTIONS	16
PRÉPARATION DES SOLUTIONS	17
Solution mère de sulfures – préparée par l'analyste.....	17
Sulfures – Matériaux de référence certifiés (MRC)	17
Solution de perchlorate de plomb trihydraté (titrant)	17
PROCÉDURE DE TITRAGE.....	18
DÉTERMINATION DE LA PURETÉ CHIMIQUE.....	19
RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION.....	20
ÉTAPE 6 : ÉTALONNAGE DE L'EIS	21
OBJECTIF	21
ÉTALONNAGE DES EIS.....	22
RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION.....	23
ÉTAPE 7 : ANALYSE DES ÉCHANTILLONS.....	26
CONTEXTE.....	26

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION.....	28
ÉTAPES 8 ET 9 : VÉRIFICATION DE L'ÉTALONNAGE DES EIS.....	28
OBJECTIF	28
RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION.....	29
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	32
RECOMMANDATIONS.....	33
RÉFÉRENCES CITÉES	34
ANNEXE 1. PROCÉDURE OPÉRATIONNELLE NORMALISÉE PROPOSÉE POUR LA DÉTERMINATION PAR EIS DES SULFURES SOLUBLES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS	36
PROCÉDURE OPÉRATIONNELLE NORMALISÉE POUR LA DÉTERMINATION DES SULFURES SOLUBLES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS DANS LE CADRE DE LA SURVEILLANCE ENVIRONNEMENTALE DES ACTIVITÉS AQUACOLE.....	36
1. Portée.....	36
2. Matériaux.....	36
3. Procédure d'analyse.....	37
3.2 Préparation des solutions et des réactifs	38
3.3 Préparation des EIS pour l'analyse	39
3.4 Titrage de la solution mère de sulfures	39
3.5 Préparation des solutions d'étalonnage	40
3.6 Étalonnage de l'EIS	41
3.7 Analyse des échantillons.....	42
ANNEXE 2. COMPARAISON DES PROCÉDURES UTILISÉES PAR LES CHERCHEURS ET LES ORGANISMES DE RÉGLEMENTATION POUR MESURER LES SULFURES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS	49

RÉSUMÉ

Le présent document fait partie d'un processus du Secrétariat canadien des avis scientifiques (SCAS) visant à donner à Pêches et Océans Canada (MPO) un avis scientifique concernant la méthode de mesure des sulfures par électrode à ions spécifiques (EIS). Cette méthode est actuellement le seul outil réglementaire approuvé au Canada pour déterminer l'état oxygène du benthos soumis à des charges organiques provenant d'activités piscicoles. La méthode par EIS est une technique facile à utiliser et très rentable par rapport à d'autres méthodes instrumentales de haut niveau. Cependant, en raison de sa nature manuelle, les étapes de la méthode peuvent être sujettes à une interprétation subjective de la part de l'analyste et pourraient donc être utilisées de façon incohérente par différentes personnes ou différents laboratoires. Cela pourrait mener à la production de données variables et inexactes dans le cas de la surveillance des sulfures et possiblement engendrer des répercussions sur la prise de décisions réglementaires. La mesure des sulfures par EIS a été initialement évaluée par Wildish et al. (1999), puis adoptée par le Nouveau-Brunswick, la Nouvelle-Écosse et à l'échelle nationale dans le cadre de la *Norme relative à la surveillance de l'aquaculture* (MPO 2018a). La Colombie-Britannique suit l'Annexe 8 du Document d'orientation relatif au *Règlement sur les activités d'aquaculture*. Dans leurs procédures opérationnelles normalisées (PON) de surveillance environnementale, le Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018), la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021) et la Colombie-Britannique (MPO 2018b) se réfèrent tous à Wildish et al. (1999) en ce qui a trait à la mesure des sulfures dans les échantillons de sédiments prélevés. À certains égards, ils s'écartent toutefois de la procédure décrite dans Wildish et al. (1999), et existe également certaines différences entre les provinces (nombre d'étalons utilisés pour étalonner les EIS, temps écoulé entre le prélèvement des échantillons et l'analyse, etc.). Dans le présent article, nous dressons la liste des étapes nécessaires pour mesurer les sulfures dans les échantillons de sédiments et décrivons également dans quelle mesure les organismes de réglementation susmentionnés s'écartent de la procédure de Wildish et al. (1999) et les différences procédurales entre eux. Enfin, nous présentons un projet de procédure méthodologique visant la détermination des sulfures dans les échantillons de sédiments, projet qui présente le potentiel d'ouvrir la voie à l'élaboration d'une PON révisée et plus normative qui pourrait être adoptée au niveau national.

INTRODUCTION

Pêches et Océans Canada (MPO) est responsable de la réglementation et de la gestion fédérales de l'industrie aquacole dans tout le Canada, en vertu du *Règlement sur les activités d'aquaculture* (RAA; MPO 2018a). Ce règlement définit les conditions dans lesquelles un exploitant aquacole peut déposer des matières organiques en vertu des articles 36 et 35 de la *Loi sur les pêches*.

Le mandat réglementaire du MPO reconnaît qu'il existe des interactions entre les exploitations aquacoles et l'environnement naturel. Les risques associés à ces interactions sont pris en compte et traités au moyen d'un ensemble d'outils réglementaires.

En vertu du RAA (MPO 2018a), l'industrie de la pisciculture est tenue de surveiller l'état oxygène du plancher océanique touché par ses activités. Les protocoles d'échantillonnage et de mesure des sulfures libres totaux sont décrits dans les règlements et documents connexes sur les normes de surveillance de la Colombie-Britannique (MPO 2018a, MPO 2018b), du Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et de la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021). Terre-Neuve-et-Labrador ne surveille généralement pas les sulfures en raison de la nature dure du substrat sous ses sites aquacoles et autour de ceux-ci. Dans la région du Golfe, où la principale activité aquacole est la conchyliculture, la surveillance des sulfures n'est généralement pas nécessaire.

La méthode requise par la direction pour déterminer la présence des sulfures « libres » dissous totaux dans les sédiments associés aux activités aquacoles emploie des électrodes à ions spécifiques (EIS). Hargrave et al. (1997) ont initialement proposé cette méthode, jugée plus rentable pour les échantillonnages visant à évaluer la biodiversité. Elle a été décrite plus en détail et adaptée à la gestion des effets sur l'environnement liés aux déchets organiques de l'industrie aquacole *in situ* par Wildish et al. (1999), puis affinée et clarifiée par Wildish et al. (2004). Wildish et al. (2001) ont également proposé d'utiliser la mesure des sulfures comme l'un des deux indicateurs qui permettraient de surveiller les activités salmonicoles.

La méthode est mentionnée dans les documents réglementaires du gouvernement du Canada (MPO 2018a), de la Colombie-Britannique (MPO 2018b), du Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et de la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021). Elle a été utilisée dans de nombreuses études scientifiques traitant des activités aquacoles menées au Canada et à l'étranger, mais n'a pas été intégrée dans les régimes de gestion d'autres pays.

Un examen des divers documents des gouvernements fédéral et provinciaux concernant la gestion et la réglementation des effets de l'aquaculture sur l'environnement révèle de nombreuses incohérences dans l'utilisation de la méthode, ainsi que plusieurs variantes qui ne font pas référence à des publications scientifiques. Le MPO a adopté le protocole de surveillance prévu par le RAA (MPO 2018a), et l'applique actuellement aux sites de pisciculture marine. Il intègre certaines des différences régionales qui existaient dans les programmes de surveillance provinciaux à l'époque.

La Direction générale de la gestion de l'aquaculture du MPO a demandé un avis scientifique sur plusieurs questions concernant la méthode par EIS, ayant reconnu des incohérences dans l'utilisation de la méthode et des problèmes pratiques de mise en œuvre soulevés par le secteur privé. Cet examen s'inscrit également dans le cadre d'un effort systématique du MPO visant à examiner, actualiser, améliorer et éventuellement élaborer une approche robuste et harmonisée au niveau national pour l'analyse des sulfures dans les sédiments en vue de leur utilisation à titre d'indicateur de l'état oxygène des sédiments.

Le présent document porte sur la méthode d'analyse par EIS employée par les organismes de réglementation au Canada et les différences observées dans certaines étapes entre chaque région. Il ne traite ni de la collecte ni de l'entreposage des échantillons de sédiments avant leur analyse.

Questions relevant du Cadre de référence du SCAS.

1. Quels sont les effets du temps et des conditions d'entreposage des échantillons de sédiments (p. ex. température et étanchéité sous vide) sur la mesure du sulfure libre total par rapport au sulfure libre total mesuré immédiatement après la collecte?
2. Ces relations sont-elles cohérentes entre les types de sédiments ou les concentrations de sulfure libre total?
3. Existe-t-il une combinaison de conditions et de temps d'entreposage après la collecte qui donnerait lieu à des mesures attendues du sulfure libre total à $\pm 5\%$, 10% et 15% de la valeur obtenue en mesurant le sulfure libre total immédiatement après la collecte d'échantillons de sédiments?
4. Certaines étapes du protocole de mesure du sulfure libre total par électrode à ions spécifiques (EIS) peuvent-elles laisser place à l'interprétation par l'analyste? Quelles différences peuvent mener à des concentrations mesurées différentes du sulfure libre total?
5. Comment examiner les méthodes de mesure du sulfure libre total par EIS et élaborer des procédures normalisées pour le temps d'entreposage, les conditions d'entreposage et les analyses des échantillons?
6. En tenant compte des questions ci-dessus, comment caractériser la variabilité de la méthode dans le contexte de la variabilité naturelle spatiale, in situ, des concentrations de sulfure dans les sédiments.

Le présent document traite des questions 4 et 5.

ÉLECTRODES À IONS SPÉCIFIQUES : CONTEXTE

La méthode par EIS consiste à utiliser des électrodes conçues expressément pour l'ion ciblé (p. ex. S^{2-}), d'où le nom « électrodes à ions spécifiques », ainsi qu'une sonde de température reliée à un appareil pouvant mesurer le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la concentration en ions. La méthode par EIS est l'une des techniques les plus simples sur le plan technologique et les moins coûteuses pour l'analyse chimique. Il existe de nombreux types d'EIS sur le marché qui permettent les analyses sélective et quantitative d'un vaste éventail de substances : électrodes à membrane de verre pour la mesure du pH, à l'état solide pour notamment mesurer le sulfure (S^{2-}), le fluorure (F^-) et l'argent (Ag^+), à base de liquide pour mesurer le calcium (Ca^{2+}), composite pour la mesure du CO_2 , etc. Ces électrodes permettent d'analyser rapidement et simplement les échantillons sans recourir à des techniques de préparation sophistiquées et longues, ne sont pas perturbées par la couleur ou la turbidité de l'échantillon et conviennent à une utilisation sur le terrain ou en laboratoire (Nico2000 2011).

Les EIS sont essentiellement des demi-cellules électrochimiques dans lesquelles une différence de potentiel, qui dépend de la concentration (activité) d'un ion particulier en solution, est produite à l'interface électrode/électrolyte. La relation entre la concentration ionique et le potentiel de l'électrode est donnée par l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \left(\frac{2,303RT}{nF} \right) \times \log(A)$$

Où :

E est le potentiel total (mV) développé entre les électrodes de détection et de référence;
 E^0 est une constante qui est caractéristique de la paire EIS utilisé/référence;
2,303 est le facteur de conversion entre les logarithmes de base naturelle et de base 10;
 R est la constante des gaz (8,314 joules/degré/mole);
 T est la température absolue (273,15 K + °C);
 n est la charge de l'ion (avec le signe);
 F est la constante de Faraday (96 500 coulombs);
 $\log(A)$ est le logarithme de l'activité de ion mesurée, soit 2,303 log base 10, ou le logarithme naturel $\ln$.

La figure 1a présente un schéma simplifié d'une EIS avec des électrodes indicatrices et de référence séparées. Pour les applications courantes, il est possible d'utiliser une électrode combinée à l'état solide, dont l'électrode de référence est intégrée au boîtier de l'électrode et dont la membrane est une pastille de détection comprimée inorganique fixée à un module de détection. L'électrode (argent/sulfure) utilisée pour la détermination des sulfures est de ce type (figure 1b).

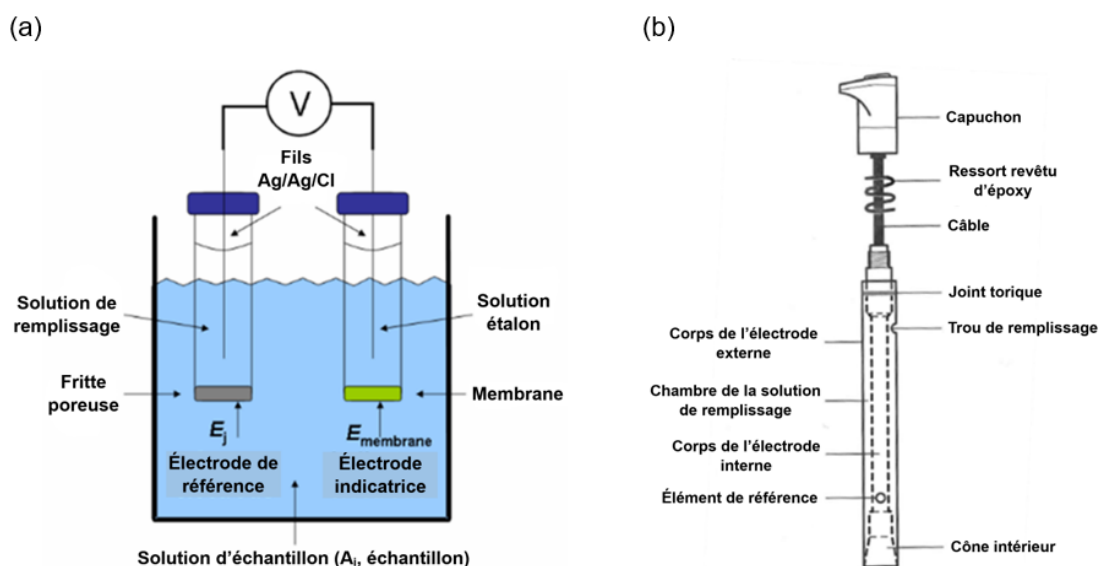


Figure 1. Schémas : a) électrode à ions spécifiques avec électrode de référence externe et (b) électrode combinée à l'état solide, argent/sulfures (Thermo Scientific 2009).

Bien que les EIS soient conçues pour des ions particuliers, elles sont néanmoins sensibles à d'autres dans une certaine mesure. Cette interférence serait cependant peu importante à moins d'une proportion plus élevée d'autres ions qui interfèrent avec les ions primaires. À titre d'exemple, l'EIS argent/sulfures est sujette à l'interférence du mercure, surtout lorsqu'elle est utilisée pour déterminer l'anion argent (Ag^+) plutôt que l'ion sulfure (S^{2-}), car les sels de sulfure de mercure (HgS) et de mercuriosulfanylmercure (Hg_2S) sont extrêmement insolubles (Thermo Scientific 2009).

Les EIS ont leurs limites, mais si on les utilise de manière diligente, qu'on les étalonne fréquemment et que l'on tient compte de ces limites, elles peuvent offrir des niveaux

d'exactitude et de précision de ± 2 %, ou ± 3 % pour certains ions, et se comparent donc favorablement aux techniques analytiques qui nécessitent une instrumentation beaucoup plus complexe et coûteuse (Nico2000 2011). Thermo Scientific (2009) affirme que ses EIS peuvent atteindre une reproductibilité de ± 4 % avec un étalonnage effectué toutes les heures.

VARIABILITÉ DE LA MÉTHODE

Avant de passer en revue la méthode d'analyse, il convient de traiter brièvement de la variabilité qui peut résulter de l'analyse. Ce facteur est également abordé de manière plus approfondie dans Page et Wong (sous presse).

Toutes les mesures sont sujettes à l'erreur, c'est-à-dire à la différence entre les valeurs observée et vraie de l'échantillon analysé. Ces erreurs peuvent être dues à de nombreux aspects du processus d'analyse des échantillons. Dans le cas de la méthode par EIS, par exemple, des procédures incohérentes de manipulation des échantillons (analyse des échantillons juste après leur prélèvement, par rapport à l'analyse après 36 ou 72 heures d'entreposage) et des modes opératoires mal définis entraînant une interprétation individuelle des étapes de l'analyse rendent cette méthode intrinsèquement bruyante (très variable), ce qui peut compromettre l'exactitude et la précision des résultats. Les meilleures approches pour réduire au minimum les erreurs comprennent l'utilisation de PON détaillées, la formation du personnel et, éventuellement, l'exécution des analyses par un même analyste (permet de limiter la variabilité des résultats). Cette dernière solution n'est toutefois pas viable, car les sulfures sont analysés dans plusieurs régions et par de nombreux laboratoires.

Les meilleures méthodes sont celles qui peuvent être reproduites par plusieurs laboratoires et analystes. Une méthode d'analyse devrait idéalement faire l'objet d'un processus d'évaluation et de validation afin de s'assurer qu'elle convient à l'utilisation prévue, en particulier si les données obtenues servent à la prise de décisions réglementaires. Les méthodes devraient être validées, entre autres, selon les paramètres suivants.

Paramètre	Définition*
Linéarité	La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité (dans une plage donnée) à obtenir des résultats d'essai qui sont directement proportionnels à la concentration (quantité) de l'analyte dans l'échantillon.
Exactitude	L'exactitude d'une procédure analytique exprime l'étroitesse de l'accord entre d'une part la valeur acceptée comme valeur vraie attendue ou valeur de référence acceptée, et d'autre part la valeur trouvée. On parle parfois de justesse.
Précision	La précision d'une procédure analytique exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion) entre une série de mesures obtenue à partir d'un échantillonnage multiple du même échantillon homogène dans les conditions prescrites. La précision peut être définie à trois niveaux : la répétabilité, la précision intermédiaire et la reproductibilité. La précision devrait être étudiée à l'aide d'échantillons homogènes et authentiques. Toutefois, s'il n'est pas possible d'obtenir un échantillon homogène, on devrait étudier la précision à l'aide

Paramètre	Définition*
	d'échantillons préparés artificiellement ou d'une solution d'échantillons.
	La précision d'une procédure d'analyse est généralement exprimée par la variance, l'écart type ou le coefficient de variation d'une série de mesures.
Robustesse	La robustesse d'une procédure analytique est une mesure de sa capacité à ne pas être touchée par des variations légères, mais délibérées, des paramètres de la méthode, et elle donne une indication de sa fiabilité dans les conditions normales d'utilisation.
Reproductibilité	La reproductibilité exprime la précision entre les laboratoires (études collaboratives, généralement appliquées à la normalisation de la méthode).

* Définition tirée du document ICH Topic Q 2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology (1995).

Plusieurs chercheurs ont étudié divers aspects de la mesure des sulfures par EIS (Wildish et al. 1999; Wildish et al. 2004; Chang et al. 2014; Wong et al., étude non publiée), mais aucun processus formel d'évaluation et de validation n'a été mené pour établir une méthode normalisée adaptée à la mesure des sulfures dissous dans les échantillons de sédiments. Le fait qu'un tel processus n'ait pas été établi est préoccupant, d'autant plus que les données obtenues sont utilisées dans la prise de décisions réglementaires. En raison de l'absence de normalisation, la méthode dite de « Wildish et al. (1999) » est souvent utilisée différemment, ce qui a entraîné l'adoption de procédures différentes susceptibles d'affecter l'exactitude des résultats obtenus.

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, la mesure des sulfures par EIS est intrinsèquement bruyante et sa variabilité est due à de nombreux facteurs, dont certains contribuent à un degré de variance plus élevé que d'autres. La figure 2 présente les principaux éléments susceptibles d'introduire une variabilité ou une erreur dans les résultats générés. Afin de réduire la variabilité analytique, les analystes devraient suivre une PON détaillée qui décrit chaque étape de manière claire et concise. Un exemple de PON proposée est présenté à l'annexe 1.

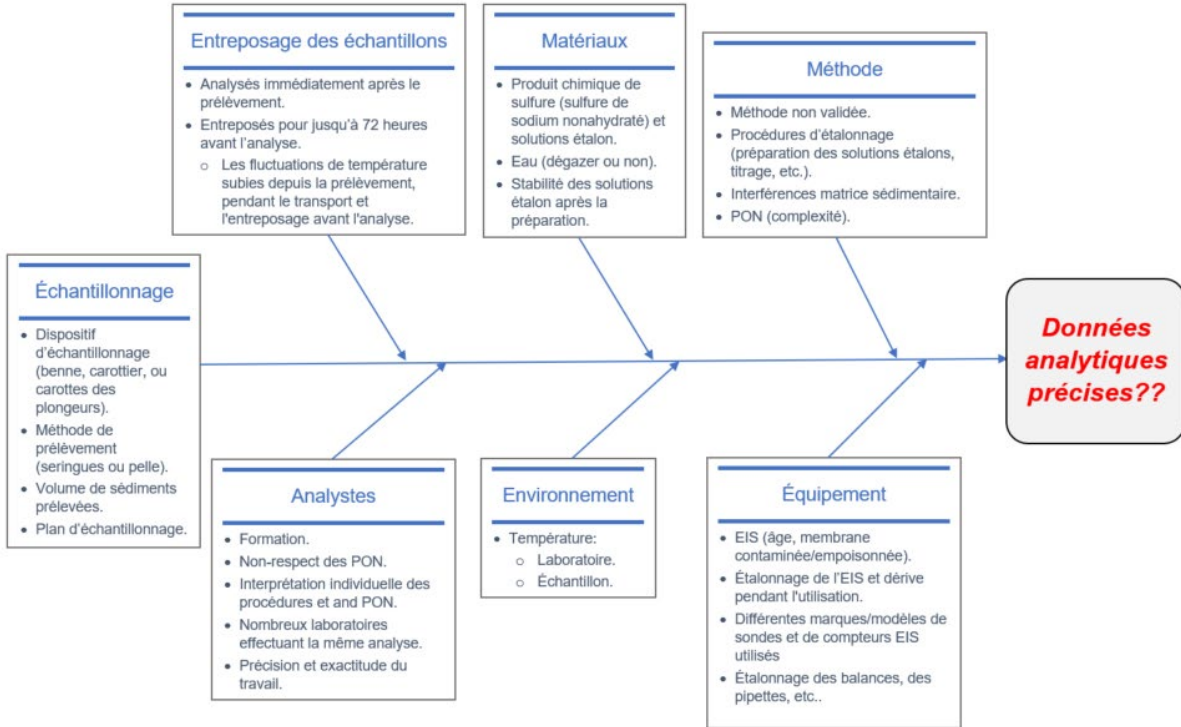


Figure 2. Sources de variabilité possible associées à la mesure des sulfures par EIS.

ÉTAPES ANALYTIQUES POUR LA MESURE DES SULFURES PAR EIS

La figure 3 présente un organigramme décrivant les étapes jugées essentielles pour analyser de manière exacte et précise les sulfures dans les échantillons de sédiments. L'annexe 2 présente une comparaison détaillée des étapes décrites par divers auteurs scientifiques et dans la réglementation fédérale et provinciale.

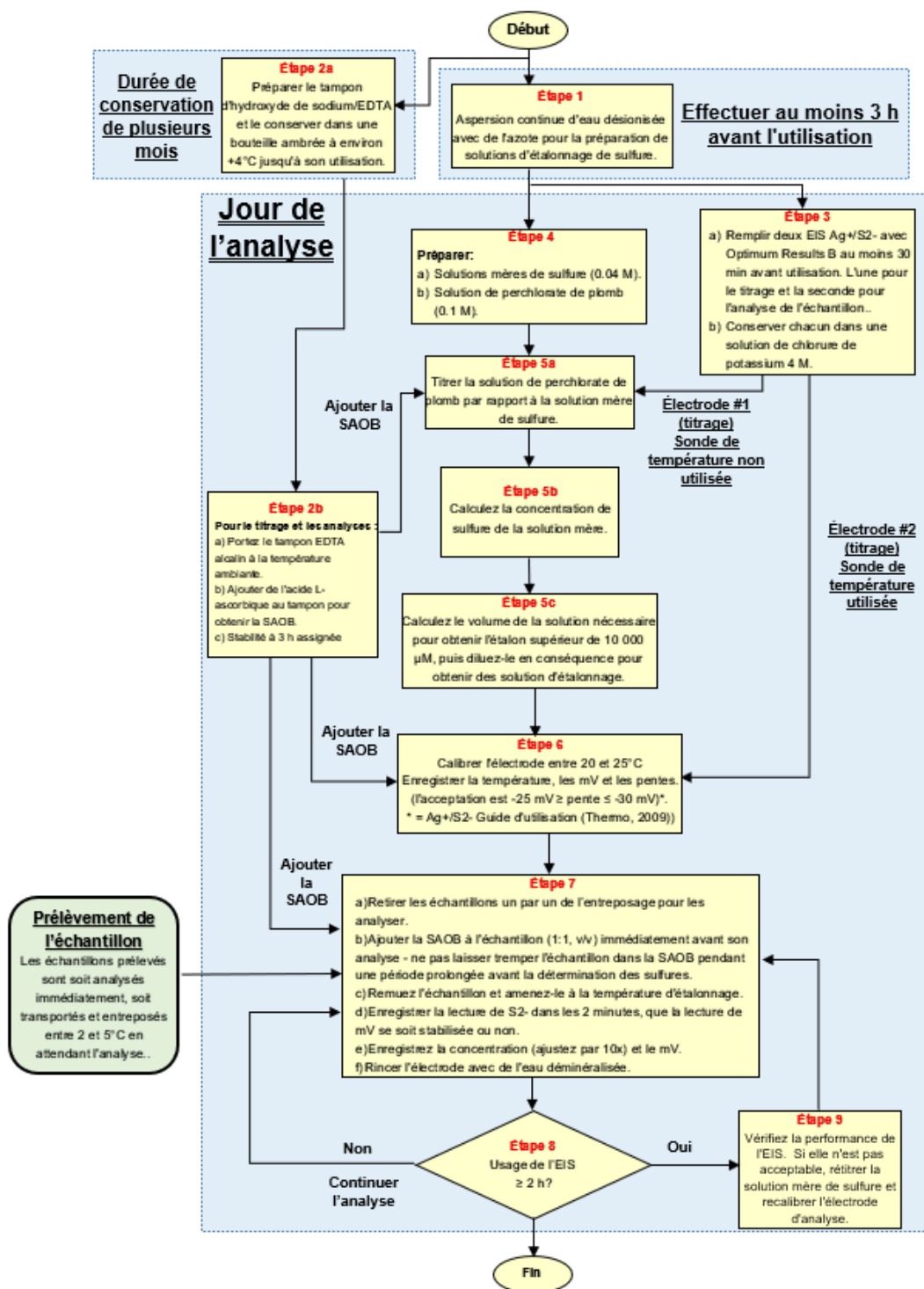


Figure 3. Organigramme des étapes nécessaires pour analyser de manière exacte les sulfures dans les échantillons de sédiments. Les paragraphes qui suivent font référence à l'organigramme de la figure 3.

ÉTAPE 1 : DÉSOXYGÉNATION DE L'EAU

BUT DE LA DÉSOXYGÉNATION

Les sulfures sont très volatils et s'oxydent facilement en présence d'oxygène. Afin de réduire le processus d'oxydation chimique lors de la préparation des solutions d'étalonnage des sulfures, il est essentiel d'éliminer l'oxygène dissous de l'eau utilisée au cours de ce processus, sinon la perte de sulfures pourrait influencer sur l'étalonnage exact du système EIS-compteur et donc la quantification exacte des sulfures dans les échantillons. Il existe quelques méthodes pour dégazer l'eau, mais l'efficacité et le temps nécessaire pour y parvenir dépendent de la technique utilisée.

BARBOTAGE AVEC UN GAZ INERTE

Une des méthodes consiste à faire barboter en continu de l'eau désionisée avec un gaz inerte de grande pureté (p. ex. de l'azote), avant et pendant son utilisation. Une bouteille contenant un gaz inerte et munie d'un régulateur est reliée par une conduite de gaz à une pierre poreuse dont les pores sont de taille uniforme (p. ex. 0,5 μM) pouvant produire un flux fin et lent de bulles uniformes. La pression de gaz nécessaire pour produire un tel flux dépend du type de pierre poreuse utilisée. Il n'existe donc pas de « pression de gaz unique » pour cette procédure, et l'analyste devrait se fier à la taille des bulles produites. Les grosses bulles, produites par des pierres à porosité élevée ou par des gaz à pression élevée, ne sont pas recommandées, car elles sont moins efficaces pour le dégazage en raison des rapports plus faibles surface de contact ou volume et de la vitesse à laquelle les bulles se déplacent dans la colonne d'eau. La désoxygénation se produit lorsque le flux de bulles de gaz inerte monte lentement dans la colonne d'eau, provoquant la dissolution du gaz inerte qui, à son tour, déplace l'oxygène dissous (OD) de l'eau.

Dans l'exemple suivant, on a utilisé de l'azote de grande pureté (> 99,999 %) comme gaz de barbotage, la concentration initiale d'OD dans l'eau (1 L) était d'environ 7 mg/L et a diminué jusqu'à environ 20 $\mu\text{g/L}$, 2 heures après le début du barbotage. Les niveaux d'OD ont été contrôlés à l'aide d'un microcapteur d'oxygène PreSens relié à un compteur Microx 4 Trace. La concentration d'OD est restée stable à ce niveau minimal tout au long du processus de barbotage et n'a augmenté régulièrement qu'après l'arrêt de l'azote, après la période expérimentale de 24 heures. Dans cette expérience, on a utilisé un volume de 1 L, mais si un volume plus important devait être préparé, le temps de dégazage complet de l'eau pourrait varier, par rapport à l'exemple ci-dessus. Butler et al. (1994) ont déterminé que le barbotage à l'azote était la méthode la plus efficace pour éliminer l'oxygène de l'eau par rapport à l'ébullition et à la sonication. La figure 4 illustre ce processus de dégazage.

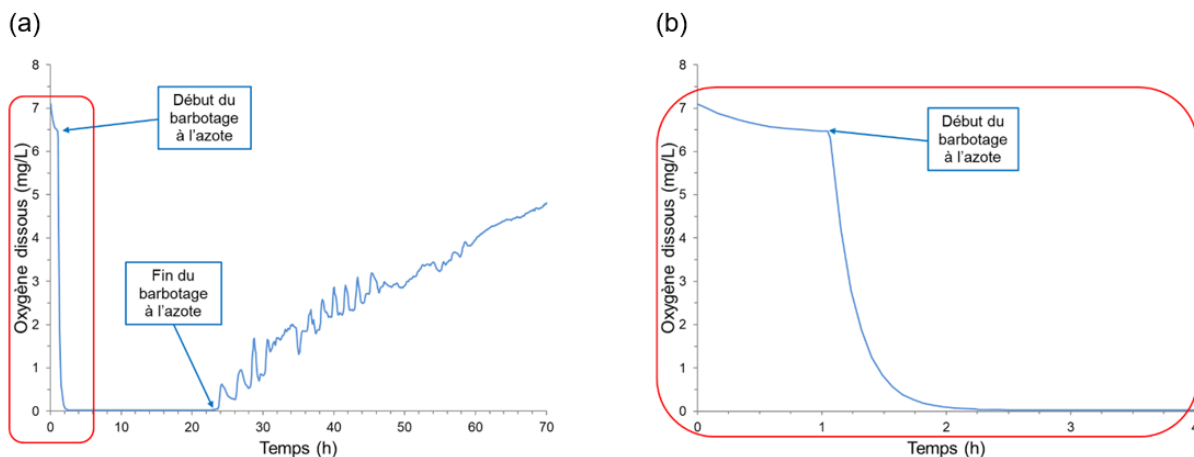


Figure 4. a) Barbotage d'eau désionisée avec de l'azote pour éliminer l'oxygène dissous et réoxygéner l'eau après la fin du barbotage; b) Vue agrandie du graphique précédent montrant la vitesse de désoxygénation après le début du processus de barbotage. L'expérience a été réalisée par D. Wong (étude non publiée).

DÉGAZAGE CHIMIQUE

La désoxygénation chimique de l'eau est une autre méthode que l'on peut utiliser pour éliminer l'OD de l'eau. Elle a été testée avec un agent piégeant l'oxygène, à savoir le sulfite de sodium anhydre. La figure 5 présente un graphique de la teneur en OD dans l'eau désionisée après l'ajout de sulfite de sodium anhydre à une concentration de 1 % (p/v). Les niveaux d'OD ont été contrôlés à l'aide du même système PreSens mentionné ci-dessus. L'OD initial dans l'eau était d'environ 9 mg/L et a diminué dans les 5 minutes suivant l'ajout de sulfite de sodium anhydre à environ 260 µg/L (essai 1) et à environ 40 µg/L (essai 2). La concentration minimale d'OD atteinte était d'environ 9 µg/L dans les deux essais, ce qui était comparable au résultat obtenu par dégazage à l'azote.

Dans l'essai 2, la réoxygénation a commencé après environ 2,5 jours, alors qu'elle s'est produite juste avant 7 jours dans l'essai 1. Cela semble indiquer que ce processus n'est peut-être pas cohérent, mais la période de désoxygénation est suffisante pour analyser un lot d'échantillons en une journée. Cette méthode peut s'avérer utile si on ne peut avoir accès à de l'azote ou à un autre gaz inerte. Il convient de noter que l'interaction entre le sulfite de sodium anhydre et les réactifs et les sédiments utilisés pour la méthode par EIS n'a pas été entièrement testée à ce jour, et que des travaux supplémentaires seraient donc nécessaires si on prévoit adopter cette méthode pour le dégazage.

Dans l'expérience ci-dessus, on a utilisé un volume d'eau de 1 L. Toutefois, si on prévoit utiliser un volume d'eau plus important, le temps nécessaire pour éliminer complètement l'OD de l'eau et pour qu'elle se réoxygène pourrait varier par rapport à cet exemple.

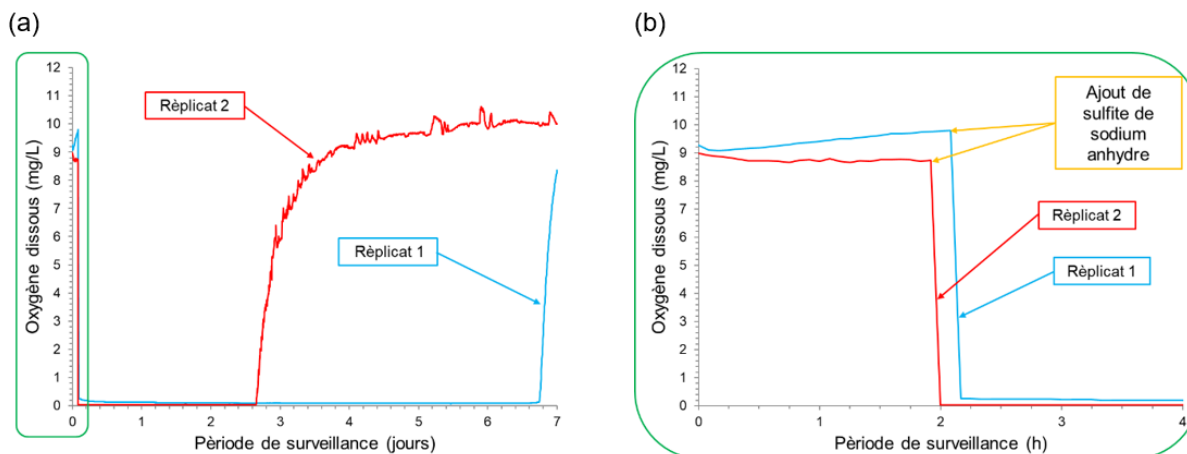


Figure 5. Tracés : a) Eau désionisée dégazée chimiquement à l'aide de sulfite de sodium anhydre à une concentration de 1 % (p/v), puis contrôlée sur une période de 7 jours; b) Vue agrandie du tracé précédent jusqu'à 4 heures montrant la désoxygénation rapide de l'eau après l'ajout de sulfite de sodium anhydre.

ÉBULLITION

Une méthode plus simple consiste à faire bouillir l'eau, ce qui a pour effet d'éliminer les gaz dissous. Wong et al. (étude non publiée) ont réalisé une expérience afin d'évaluer l'efficacité de cette méthode par rapport au barbotage et au dégazage chimique. Il n'a pas été possible de surveiller en continu les niveaux d'OD dans l'eau pendant et après l'ébullition, en raison de la tolérance thermique du capteur à fibres optiques PreSens et des contraintes de l'installation expérimentale, de sorte que les concentrations d'OD ont été déterminées avant et après l'ébullition, une fois l'eau refroidie à la température ambiante. La concentration initiale d'OD dans l'eau a été mesurée à 7,53 mg/L (avec le même montage PreSens que celui qui est décrit ci-dessus). L'eau a ensuite été portée à forte ébullition sur une plaque chauffante. Après 1 heure d'ébullition, l'eau a été transférée dans un flacon pour milieu de culture, lequel a été rempli complètement (donc sans espace vide), puis bouché hermétiquement, scellé avec du ruban électrique et laissé à refroidir à la température ambiante sur la paillasse. Après 24 heures, l'OD a de nouveau été mesuré et on a constaté qu'il était de 4,95 mg/L (65 % de la valeur initiale). En supposant qu'aucun OD présent dans l'air ne s'infiltre dans l'eau bouillie contenue dans le flacon scellé, on peut conclure que l'ébullition est une méthode inefficace pour dégazer l'eau. Cette conclusion a été confirmée par Butler et al. (1994), qui ont proposé qu'une rétroaction se produit lorsque l'oxygène atmosphérique est redissous dans l'eau et ramené en solution pendant le processus d'ébullition, ce qui a entraîné la variabilité de leurs résultats et également démontré l'inefficacité de la méthode.

STABILITÉ DES SULFURES DANS L'EAU DÉGAZÉE

Wong et al. (étude non publiée) ont évalué la stabilité des sulfures préparés à 400, 1200 et 8000 μM avec de l'eau dégazée à l'azote (en continu jusqu'à la préparation des échantillons de sulfures) et de l'eau désoxygénée au sulfite de sodium (1 % p/v). Les résultats (figure 6, tableau 1) ont montré que dans tous les cas, la concentration de sulfures diminuait avec le temps, le taux de dégradation décroissant en proportion inverse des concentrations de sulfures (le taux était le plus élevé pour les solutions à 400 μM et le plus faible pour les solutions à 8000 μM (400 μM > 1200 μM > 8000 μM)) dans les deux eaux testées. Cependant, la

dégradation des sulfures à 400 μM et à 1200 μM était plus faible dans l'eau chimiquement désoxygénée. À 8000 μM , la perte de sulfures était équivalente dans les deux eaux testées. La perte de sulfures était généralement plus faible dans l'eau désoxygénée au sulfite de sodium que dans celle barbotée. Ceci est contraire à l'idée selon laquelle les sulfures ne se dégraderaient pas dans un milieu sans oxygène. Dans l'eau barbotée à l'azote, la dégradation était probablement due à la réoxygénation immédiate après l'arrêt du barbotage pour permettre la préparation des solutions de sulfures. Dans l'eau désoxygénée chimiquement, les niveaux d'oxygène auraient dû être très bas (environ 9 $\mu\text{g/L}$), au moins jusqu'à 48 heures environ. Cette teneur en oxygène peut encore être suffisamment élevée pour que des réactions d'oxydation se produisent. Une autre source de perte pourrait être la volatilisation, puisqu'il y avait un espace vide dans les conteneurs des solutions étalons.

On peut en conclure que les sulfures ne sont pas stables pendant une période prolongée, même lorsqu'ils sont préparés avec de l'eau dégazée ou désoxygénée. Par conséquent, les étalons devraient être préparés et utilisés immédiatement pour étalonner les EIS afin d'atténuer toute inexactitude due à la perte de sulfures.

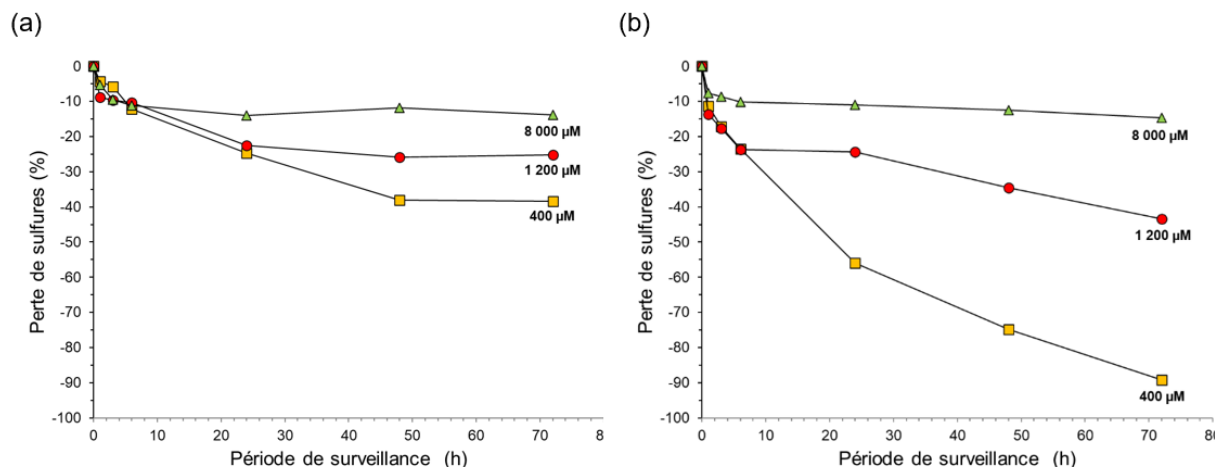


Figure 6. Perte de sulfures à des concentrations de 400, 1200 et 8000 μM dans a) l'eau désoxygénée au sulfite de sodium anhydre et b) l'eau barbotée à l'azote. La réoxygénation commence environ 48 heures après le dégazage chimique et immédiatement après l'arrêt du dégazage à l'azote.

Tableau 1. Perte de sulfures à des concentrations de 400, 1200 et 8000 μM dans de l'eau désoxygénée au sulfite de sodium et dans de l'eau désionisée par barbotage à l'azote.

Temps (h)	Perte de sulfures (%)					
	Eau désoxygénée au sulfite de sodium			Eau barbotée à l'azote		
	400 μM	1200 μM	8000 μM	400 μM	1200 μM	8000 μM
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	-4,3	-8,8	-5,3	-11,3	-13,6	-7,6
3	-5,8	-9,6	-9,4	-17,2	-17,6	-8,7

Temps (h)	Perte de sulfures (%)					
	Eau désoxygénée au sulfite de sodium			Eau barbotée à l'azote		
	400 µM	1200 µM	8000 µM	400 µM	1200 µM	8000 µM
6	-12,1	-10,4	-11,1	-23,5	-23,8	-10,2
24	-24,7	-22,5	-14,0	-55,9	-24,3	-10,9
48	-38,1	-25,9	-11,8	-74,8	-34,5	-12,5
72	-38,4	-25,1	-13,9	-89,2	-43,4	-14,6

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION

L'utilisation d'eau désionisée ou distillée dégazée est documentée par toutes les parties intéressées, comme il est indiqué à l'annexe 2, mais la méthode de dégazage n'est mentionnée ni par Wildish et al. (1999), ni le MPO (2018b), ni le MEGL du Nouveau-Brunswick (2018) ni aucun ministère des Pêches et de l'Agriculture de la Nouvelle-Écosse (2021). Wildish et al. (2004) ont cependant décrit en détail l'utilisation d'un fin courant d'azote gazeux pour dégazer l'eau désionisée pendant 10 minutes. Toutefois, d'après la figure 4, 10 minutes pourraient être insuffisantes pour dégazer complètement l'eau, mais cela dépend du volume à dégazer.

ÉTAPE 2 : PRÉPARATION D'UNE SOLUTION TAMPON ANTIOXYDANTE SULFURÉE (SAOB)

RÔLE DE LA SAOB

La solution tampon antioxydante sulfurée (SAOB) agit comme ajusteur de force ionique et facilite également la formation de l'ion sulfure divalent (S^{2-}) pour l'analyse des sulfures par EIS. Le tampon comprend 3 composants : 1) l'hydroxyde de sodium, 2) le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), dihydrate, et 3) l'acide L-ascorbique (L-AA), chacun jouant son propre rôle dans l'analyse des sulfures dans les sédiments.

HYDROXYDE DE SODIUM

Le pH de l'environnement marin est généralement compris entre 7 et 8. Dans ce milieu, les sulfures solubles existent sous forme de sulfures d'hydrogène (H_2S) et de bisulfures (HS^-) (voir la figure 7). La technique des EIS repose toutefois sur la détection du S^{2-} , et c'est pourquoi le H_2S et le HS^- doivent être déprotonés sous cette forme divalente. Pour ce faire, il faut accroître le pH de l'échantillon à > 14 à l'aide d'une solution fortement alcaline. L'utilisation de la SAOB, qui contient une concentration élevée d'hydroxyde de sodium, facilite rapidement cette réaction dans les milieux aqueux, comme l'indiquent les équations a) et b). Cependant, il n'est pas clair si ces réactions sont instantanées dans les sédiments en raison de la nature complexe de cette matrice.





b)

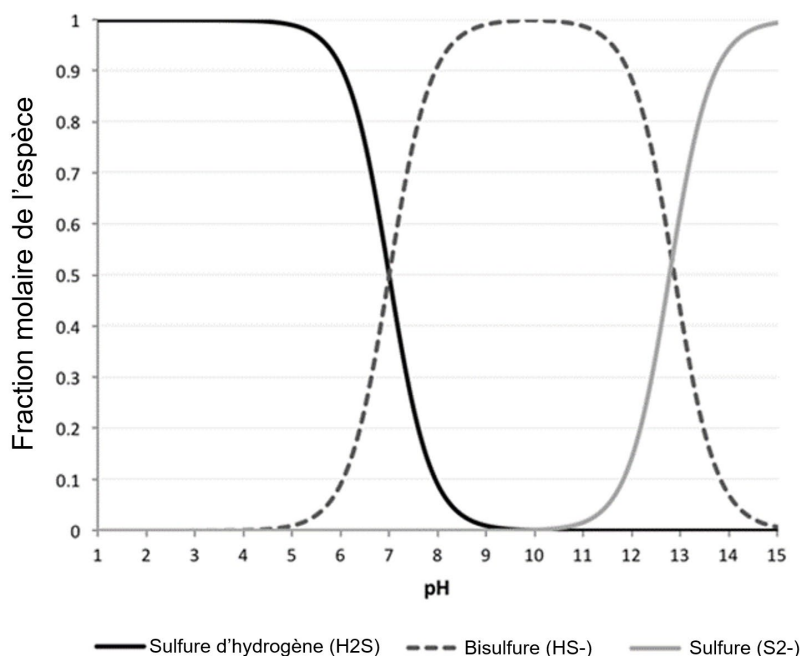


Figure 7. Proportions des espèces de sulfures à divers pH.

Les électrodes à ions spécifiques réagissent à l'activité d'une espèce ionique, qui dépend de la concentration de l'ion en question et de la force ionique de l'échantillon. Si on emploie des courbes de concentration, le coefficient d'activité (éq. 1) de l'ion dans les étalons et les échantillons est présumé être le même (éq. 2).

$$a_i = f_i[i] \quad (\text{éq. 1})$$

Où a_i est l'activité de l'ion, f_i le coefficient d'activité de l'ion et $[i]$ la concentration molaire de l'ion. Dans des solutions très diluées, la valeur de f_i approche 1, et donc :

$$a_i = [i] \quad (\text{éq. 2})$$

Par conséquent, on détermine la concentration de l'ion en mesurant son activité. Cependant, lorsque les concentrations augmentent, la valeur de f_i diminue et a_i et $[i]$ s'écartent davantage, ce qui entraîne une perte d'exactitude. Pour surmonter cet effet, on ajoute un ajusteur de force ionique aux solutions d'étalonnage et aux échantillons afin d'augmenter leur force ionique respective à un niveau équivalent, relativement élevé. La présence d'hydroxyde de sodium dans la SAOB sert d'ajusteur de force ionique.

EDTA (SEL DISODIQUE DE L'ACIDE ÉTHYLÈNEDIAMINÉTÉTRAACÉTIQUE DIHYDRATÉ)

Le deuxième composant de la SAOB est l'EDTA disodique dihydraté, largement utilisé comme agent chélateur pour lier les ions métalliques en tant que ligands formant des complexes solubles dans l'eau. Il joue de nombreux rôles, comme dans le secteur de la santé où l'on utilise la thérapie par chélation pour éliminer les métaux lourds du sang afin de traiter

l'empoisonnement aux métaux (Wu, 2016) et pour assainir l'environnement (Gluhar et al. 2020). Dans la méthode de mesure des sulfures libres totaux par EIS, décrite dans le présent document, le rôle de l'EDTA est d'éliminer les ions métalliques qui pourraient interférer dans l'échantillon afin de permettre la mesure des ions libres d'intérêt.

L-AA (ACIDE L-ASCORBIQUE)

L'acide L-ascorbique (L-AA) est l'énantiomère L de l'acide ascorbique (vitamine C). C'est un antioxydant et, à cette fin, il est utilisé comme piègeur d'oxygène pour inhiber l'oxydation des sulfures pendant l'analyse des échantillons. Par conséquent, l'effet de l'exposition à l'oxygène pendant la mesure (si on remue la boue, etc.) devrait être réduit.

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION

La Colombie-Britannique (MPO 2018a), le Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021) font référence à Wildish et al. (1999) pour la préparation de la partie EDTA alcaline de la SAOB qui contient de l'hydroxyde de sodium (2 M) et de l'EDTA disodique dihydraté (0,2 M). Sa préparation semble donc normalisée (annexe 2), mais il existe une disparité entre les conditions d'entreposage de ce tampon. Wildish et al. (1999) et Wildish et al. (2004) n'ont pas consigné les conditions d'entreposage, alors que Chang et al. (2014) et le ministère de l'Environnement et des Gouvernements locaux (MEGL) du N.-B. (2018) l'ont entreposé à environ +4 °C. La durée de conservation de ce réactif n'a pas été évaluée, mais à la température d'entreposage de +4 °C, la solution peut demeurer stable pendant plusieurs mois, bien que cette valeur soit basée sur une solution d'hydroxyde de sodium contenant une solution d'EDTA de 0,5 M à un pH de 8 (Beynon et Bond, 2001). Le ministère des Pêches et de l'Aquaculture (MPA) de la N.-É. (2021) ne mentionne pas les conditions d'entreposage, et le MPO (2018b) mentionne un entreposage à 4 °C après l'ajout de l'acide ascorbique.

Après l'ajout de L-AA à la solution alcaline d'EDTA pour produire la SAOB, la solution change lentement de couleur, passant d'un jaunâtre limpide à un brun limpide en raison de l'oxydation du L-AA. Aucune donnée de stabilité n'a été fournie pour la SAOB, bien que tous les chercheurs et les organismes de réglementation lui aient attribué une durée de conservation de 3 heures.

Wong et al. (étude non publiée) ont mené une expérience pour déterminer si le vieillissement d'une solution de SAOB pendant trois heures influencerait sur sa capacité à quantifier avec exactitude les sulfures (tableau 2). Les résultats montrent qu'il n'y a eu aucun effet sur la quantification des sulfures même si le L-AA s'était oxydé (la solution est passée d'un jaune limpide à un brun-rouge). Ainsi, on juge que la SAOB est utilisable jusqu'à trois heures après la préparation et avec l'oxydation du composant L-AA. Après cette période, cependant, le rendement de la SAOB est incertain, et des travaux supplémentaires seraient nécessaires pour en déterminer l'efficacité.

Tableau 2. Comparaison de la quantification des sulfures à l'aide de SAOB fraîchement préparée et de SAOB vieillie (3 heures).

Conc. nominale de sulfures (µM)	Conc. déterminée de sulfures (µM)								Différence par rapport à la SAOB fraîche (%)
	SAOB fraîche				SAOB vieillie*				
	Rép. 1	Rép. 2	Rép. 3	Moyenne	Rép. 1	Rép. 2	Rép. 3	Moyenne	
250	258	229	205#	231	255	248	207#	237	+2,6
750	727	784	597#	703	773	774	587#	711	+1,2
2500	2460	2570	1950#	2327	2460	2490	1930#	2293	-1,4
7500	7630	7510	6150#	7097	7570	7640	5830#	7013	-1,2

* = SAOB vieillie pendant trois heures avant son utilisation.

= Les concentrations de sulfures sont inférieures aux valeurs nominales, mais les résultats sont acceptés, car c'est la différence entre les analyses avec SAOB fraîche et avec SAOB vieillie qui sont comparées.

ÉTAPE 3 : CONDITIONNEMENT DES ÉLECTRODES

RÔLE DE LA SOLUTION DE REMPLISSAGE

Les EIS sont des demi-cellules électrochimiques qui convertissent l'activité (concentration) d'un ion spécifique dans une solution en un potentiel électrique à travers l'interface électrolyte/électrode. L'utilisation d'une solution de remplissage permet d'établir un pont entre la membrane de détection de l'électrode et l'élément de référence de l'électrode argent/sulfures, ce qui permet au signal généré d'être transmis au compteur. Avec l'EIS argent/sulfures (9616BNWP, Thermo Scientific), on peut employer deux types de solution de remplissage pour mesurer les sulfures, soit l'Optimum Results A ou B. La solution Optimum Results B « peut être utilisée pour la plupart des mesures et titrages d'argent ou de sulfures », tandis que la solution Optimum Results A « est recommandée pour les mesures précises de l'argent » (Thermo Scientific, 2009). Le délai entre l'ajout de la solution de remplissage et l'utilisation de l'EIS n'est pas indiqué dans le guide de l'utilisateur (Thermo Scientific, 2009). Toutefois, les électrodes à l'état solide n'ont pas besoin d'être conditionnées et sont prêtes à être utilisées immédiatement (Cammann et Schroeder, 1977). Afin de prolonger la durée de vie de la membrane de détection pendant l'utilisation de l'EIS, celle-ci devrait être entreposée dans une solution de chlorure de potassium à 4 M (saturée) (Thermo Scientific, 2009).

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION

Les organismes de réglementation du Nouveau-Brunswick et de la Nouvelle-Écosse utilisent tous deux des électrodes de même marque et modèle (9616BNWP, Thermo Scientific), avec la même solution de remplissage (Optimum Results B). En Colombie-Britannique (MPO 2018b), on ne mentionne pas l'utilisation d'une électrode particulière, mais on mentionne l'électrode 9616BNWP, qui nécessiterait la solution de remplissage Optimum Results A si elle était utilisée (annexe 2). Chang et al. (2014) ont comparé les solutions de remplissage Optimum Results A

et B et constaté qu'elles donnaient des résultats similaires, la solution Optimum Results A produisant des résultats légèrement plus exacts et moins variables (erreurs types plus faibles avec des moyennes plus proches des concentrations nominales; voir le tableau 3).

Tableau 3. Comparaison interlaboratoire de l'utilisation des solutions de remplissage Optimum Results A et B pour la quantification des sulfures en solution, reproduite de Chang et al. (2014). Les concentrations de sulfures sont données sous forme de moyennes $\pm$ erreurs types.

Laboratoire	Solution de remplissage	Concentration de sulfures (μM)			
		250	750	2 500	7 500
Laboratoire A	A	252 $\pm$ 3,1	746 $\pm$ 4,4	2 472 $\pm$ 22,7	7 385 $\pm$ 146,8
Laboratoire A	B	240 $\pm$ 1,6	733 $\pm$ 10,5	2 472 $\pm$ 60,2	7 360 $\pm$ 216,1
Laboratoire B	A	261 $\pm$ 4,8	756 $\pm$ 15,2	2 457 $\pm$ 57,9	7 457 $\pm$ 100,0
Laboratoire B	B	253 $\pm$ 5,9	733 $\pm$ 22,4	2 342 $\pm$ 86,7	6 980 $\pm$ 273,2
Combinés	A	257 $\pm$ 3,0	751 $\pm$ 7,7	2 464 $\pm$ 29,7	7 421 $\pm$ 85,4
Combinés	B	246 $\pm$ 3,5	733 $\pm$ 11,8	2 407 $\pm$ 54,0	7 170 $\pm$ 175,7

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, le délai entre l'ajout de la solution de remplissage et l'utilisation de l'EIS n'est pas indiqué par le fabricant, mais Wildish et al. (1999), le MEGL du N.-B. (2018) et le MPA de la N.-É. (2021) indiquent que l'EIS devrait être rempli 24 heures avant l'utilisation, alors que Wildish et al. (2004) n'en font pas mention. Le MPO (2018b) mentionne un délai de 30 minutes, délai également jugé approprié par Chang et al. (2014) et Wong et al. (étude non publiée) pour permettre la stabilisation de l'EIS (lecture en mV constante) après l'ajout de la solution de remplissage.

ÉTAPES 4 ET 5 : PRÉPARATION DES SOLUTIONS ET DES ÉTALONS

RÔLE DES SOLUTIONS

Pour obtenir des résultats précis lors de l'analyse, l'EIS doit être étalonné à l'aide de solutions contenant des concentrations connues de sulfures à analyser. Une solution mère de sulfures est initialement préparée puis diluée en série pour donner une plage de solutions contenant des sulfures dans la plage de concentrations de 100 à 10 000 μM . Le nonahydrate de sulfure de sodium est le produit chimique utilisé pour préparer les solutions d'étalonnage; on peut le procurer auprès de nombreux fabricants et fournisseurs. L'idéal est d'utiliser des sulfures de sodium de qualité ACS, c.-à-d. qui répondent aux normes de l'American Chemical Society ou les dépassent, ou sont de qualité plus pure encore. Toutefois, plus la pureté est élevée, plus le produit chimique coûte cher. Une indication de la pureté du lot de produits chimiques acheté peut être confirmée par le certificat d'analyse du fabricant.

Le nonahydrate de sulfure de sodium est extrêmement hygroscopique, sensible à la lumière et volatil, ce qui signifie qu'au fil du temps, sa pureté diminuera. Par conséquent, la quantité pesée pour préparer une solution mère ne contiendra pas nécessairement la quantité de sulfures attendue, en partie à cause de l'augmentation du poids due à l'humidité, et la concentration attendue de la solution mère peut donc être inexacte. Il en résulte que les solutions d'étalonnage préparées contiennent des concentrations inexactes de sulfures, ce qui a une incidence sur l'étalonnage exact des EIS et la quantification subséquente des échantillons. À titre d'exemple, si l'EIS est étalonnée à l'aide de solutions contenant moins de sulfures que prévu, les concentrations déterminées dans l'échantillon seront surestimées (l'analyste supposera qu'il y a plus de sulfures que ce qui est réellement présent), ce qui pourrait avoir des conséquences réglementaires si les seuils de classification sont franchis. Par conséquent, le titrage minutieux de la solution mère est considéré comme une étape critique.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Solution mère de sulfures – préparée par l'analyste

La concentration molaire de la solution mère de sulfures préparée est calculée à l'aide de l'équation 3, dans laquelle Pt_a est la quantité de nonahydrate de sulfure de sodium pesée, 240,18 est la masse moléculaire du nonahydrate de sulfure de sodium et les 100 mL représentent le volume dans la fiole jaugée utilisé pour préparer la solution mère. En pesant 0,96072 g (d'une pureté présumée de 100 %) dans une fiole jaugée de 100 mL et en complétant au volume, on obtient habituellement une solution de 0,04 M.

$$[S^{2-}] = \frac{Pt_a}{240\,18} \times \frac{1\,000}{100\,mL} \text{ (molaire)} \quad (\text{éq. 3})$$

Pour obtenir une concentration exacte de sulfures, il convient de titrer la solution mère préparée avec du perchlorate de plomb (voir la section Préparation du titrant). On prépare ensuite, à partir de cette solution mère, une série d'étalons de dilution à l'aide d'eau déminéralisée dégazée (voir l'étape 1) pour couvrir la plage d'étalonnages de la méthode par EIS, soit de 100 à 10 000 µM.

Sulfures – Matériaux de référence certifiés (MRC)

Les matériaux de référence certifiés (MRC) pour les sulfures, préparés à l'avance et fournis avec les certificats d'analyse, peuvent être achetés auprès de divers fournisseurs de produits chimiques. On peut utiliser ces MRC, fabriqués en concentrations variables, pour remplacer les solutions de base préparées par les analystes (comme il est décrit ci-dessus). Cranford et al. (2020) ont utilisé de tels MRC pour étalonner leur spectrophotomètre UV afin de quantifier des sulfures libres totaux dans les échantillons d'eau interstitielle de sédiments. Cependant, en date de rédaction du présent avis scientifique pour le CSAS, l'efficacité et l'exactitude de ces matériaux n'avaient pas été évaluées en vue de leur utilisation avec les EIS, et c'est pourquoi nous n'en traitons pas plus avant dans le présent rapport.

Solution de perchlorate de plomb trihydraté (titrant)

Pour cette méthode, le titrant est une solution de perchlorate de plomb trihydraté à 0,1 M. La concentration du titrant préparée est calculée à l'aide de l'éq. 4, où Pt_b est la quantité pesée de perchlorate de plomb trihydraté, 460,15 est la masse moléculaire du perchlorate de plomb trihydraté et 25 mL est le volume de fiole jaugée utilisé. Habituellement, en pesant 1,150 g dans une fiole jaugée de 25 mL et en complétant au volume avec de l'eau désionisée, on obtient une

solution de 0,1 M. Contrairement à la solution mère de sulfures, le titrant n'a pas besoin d'être préparé avec de l'eau désionisée dégazée. Toutefois, comme il est préparée en même temps que la solution mère de sulfures, il est possible d'utiliser de l'eau désionisée dégazée.

$$[Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O] = \frac{Pt_b}{460,15} \times \frac{1\,000}{25\,mL} \text{ (molaire)} \quad (\text{éq. 4})$$

PROCÉDURE DE TITRAGE

Le titrage est une méthode de laboratoire couramment utilisée pour la détermination quantitative d'une concentration inconnue d'un analyte identifié dans une solution à analyser (titré). Il s'agit d'ajouter un titrant de concentration connue à un volume déterminé de titré jusqu'au point final de la réaction, c.-à-d. jusqu'à ce que l'analyte dans le titré soit épuisé. Pour la mesure des sulfures par EIS, on effectue un titrage potentiométrique par précipitation, qui comporte une réaction avec le titrant et un analyte pour former un précipité. Une électrode indicatrice (une EIS argent/sulfures dans ce cas-ci) est utilisée pour surveiller les changements de potentiel dans la solution au fur et à mesure de l'ajout du titrant. Le changement de potentiel progresse lentement au début du titrage, mais augmente rapidement à mesure que l'on approche du point final. Ce dernier est atteint lorsque le volume de titrant qui provoque le plus grand changement de potentiel (taux maximal de changement de potentiel) et lorsque l'ajout supplémentaire de titrant ne produit plus de précipité, bien que le premier effet soit l'indicateur principal dans ce cas. On peut alors tracer une courbe de titrage et de la première dérivée à partir des mesures potentiométriques et des volumes de titrant utilisés, comme à la figure 8.

On peut alors calculer la concentration en sulfures de la solution mère (éq. 5), où Vol_c est le volume de titrant nécessaire pour atteindre le point final (taux de changement maximal), d est la concentration de perchlorate de plomb trihydraté (éq. 4) et 25 mL est le volume de la solution mère de sulfures utilisé pour le titrage.

$$[S^{2-}] = \frac{Vol_c \times d}{25\,mL} \text{ (molaire)} \quad (\text{éq. 5})$$

La méthode de titrage actuelle utilise 100 µL de titrant après l'étape de titrage rapide, c'est-à-dire l'ajout de grands volumes de titrant (annexe 1). Afin d'améliorer la résolution de la mesure, et donc l'exactitude de la détermination des sulfures, on pourrait réduire ce volume, p. ex. à 50 µL puis 25 µL à l'approche du point final. Le titrage peut être une procédure très exacte, pouvant mesurer $\pm 0,1\%$ de la concentration totale en ions sulfures dans l'échantillon (Thermo Scientific, 2009). Cependant, cette exactitude dépend de plusieurs facteurs, comme l'indique le tableau 4.

Tableau 4. Facteurs influant sur l'exactitude des expériences de titrage.

Concentrations	Préparation et utilisation de concentrations erronées de titrant ou de titré. Dégradation ou contamination de l'échantillon.
Lecture erronée des volumes	Facteur plus pertinent lorsqu'on utilise une burette. Dans la méthode décrite ici, on utilise des pipettes à déplacement à des volumes déterminés. Cependant, si l'exactitude de la

	pipette est compromise, on obtiendra des volume inexacts, et c'est pourquoi l'étalonnage de la pipette est crucial.
Erreur de point final	Facteur davantage pertinent dans le titrage acide-base, dans lequel des changements de couleur se produisent. Perception individuelle. Pour le titrage potentiométrique, ce phénomène est moins probable, car il est basé sur la réponse en mV.
Utilisation incorrecte de l'équipement	Par exemple, un volume incorrect est distribué en raison de la présence de bulles d'air lors de l'aspiration du titrant. Compétences de l'analyste dans l'utilisation des pipettes.
Autres erreurs	Erreur humaine (p. ex. compétences dans l'utilisation des pipettes si on utilise celles-ci pour distribuer le titrant).

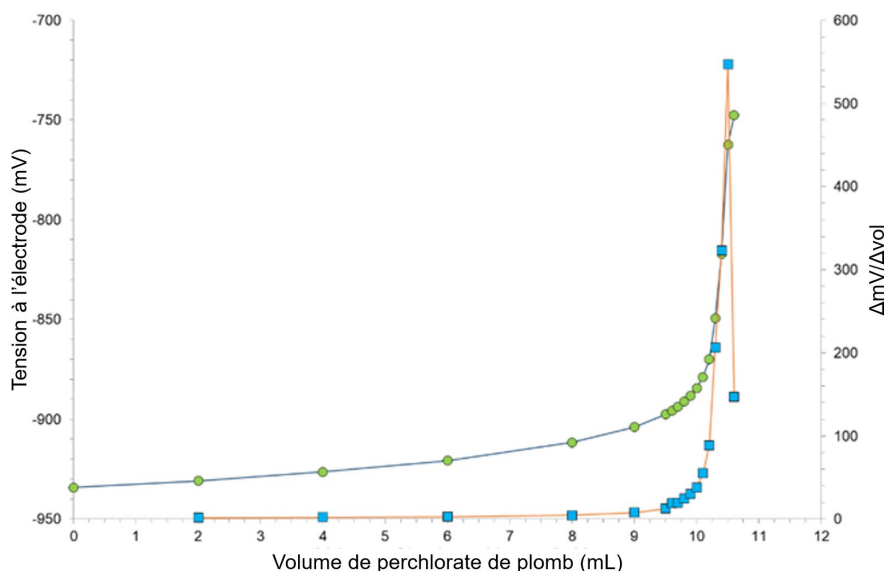


Figure 8. Courbe de titrage représentative (—●—) et tracé de la première dérivée (—■—) obtenu à partir du titrage de perchlorate de plomb 0,1 M par rapport à du nonahydrate de sulfure de sodium 0,04 M.

DÉTERMINATION DE LA PURETÉ CHIMIQUE

Il est important de connaître la pureté du nonahydrate de sulfure de sodium, qu'il s'agisse d'un lot nouvellement acheté ou ancien, afin de préparer des solutions d'étalonnage exactes. On peut calculer la pureté du nonahydrate de sulfure de sodium à l'aide de l'éq. 6, où $[S^{2-}]_{\text{titrée}}$ est la concentration (molaire) déterminée de sulfures par titrage (eq. 5), et $[S^{2-}]_{\text{pesée}}$ est la concentration (molaire) calculée de la solution mère en poids (eq. 3). La pureté est essentielle pour compenser la quantité de produit chimique nécessaire à l'obtention d'une concentration exacte de la solution mère. Par exemple pour préparer une solution de 100 mL d'environ 0,04 M de solution mère à partir d'un produit chimique d'une pureté de 80 %, il faudrait peser 1,2009 g au lieu de 0,96072 g (pureté de 100 %). D'après l'expérience des auteurs (Wong), la pureté du

nonahydrate de sulfure de sodium peut chuter sous 80 % si celui-ci est utilisé pendant une période prolongée.

$$Pureté (\%) = \frac{[S^{2-}]_{titrée}}{[S^{2-}]_{pesée}} \times 100 \quad (\text{éq. 6})$$

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION

Les règlements du MPO (2018b), du MEGL du N.-B. (2018) et du MPA de la N.-É. (2021) suivent la procédure décrite dans Wildish et al. (1999) pour la préparation de la solution mère de sulfures (annexe 2). Selon cette méthode, la solution préparée (également la solution d'étalonnage de concentration supérieure) contenait 10 000 µM de sulfures (0,2402 g de nonahydrate de sulfure de sodium, masse moléculaire = 240,18, dans 100 mL) en supposant une pureté chimique de 100 %, bien qu'en réalité ce ne soit jamais le cas, car même un produit chimique nouvellement acheté a une pureté inférieure à 100 %. Une fois le contenant ouvert, le produit chimique commence à se dégrader, mais en purgeant le contenant et en entreposant le produit chimique avec un espace vide contenant de l'azote à environ +4 °C, on peut ralentir ce processus, puisque l'humidité et l'oxygène seront chassés. L'entreposage du produit chimique dans un dessiccateur inhibe également toute dégradation. Le titrage de la solution mère n'a pas été mentionné ni effectué conformément à leurs PON respectives. Il en va de même pour Wildish et al. (1999) et Wildish et al. (2004). Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, si le nonahydrate de sulfure de sodium n'est pas pur à 100 %, les solutions d'étalonnage contiendront moins de sulfures que prévu, ce qui entraînera un étalonnage inexact de l'EIS et, par conséquent, de la quantification des échantillons.

Wildish et al. (1999) et les organismes de réglementation décrivent en détail tous les préparatifs de la solution d'étalonnage de concentration maximale (10 000 µM) en pesant la quantité nominale (0,2402 g) de nonahydrate de sulfure de sodium. Comme il serait difficile d'obtenir exactement cette quantité, tout écart par rapport au poids nominal se refléterait dans la concentration réelle de sulfures de la solution d'étalonnage préparée. Cet écart ne tiendrait pas compte des problèmes de pureté mentionnés ci-dessus, et son ampleur pourrait donc être beaucoup plus importante. Les points d'étalonnage du compteur sont fixés à des valeurs nominales, à savoir 10, 50, 100, 500 et 1000 (équivalant à 100, 500, 1000, 5000 et 10 000 µM), c'est pourquoi les solutions d'étalonnage contenant moins (ou plus) de sulfures que prévu auraient une incidence sur l'étalonnage exact de l'EIS et, par conséquent, sur la quantification exacte des échantillons.

L'approche utilisée par Chang et al. (2014), et celle employée couramment par l'un d'entre nous (Wong), suivent une méthode différente de préparation des solutions mères. Dans cette approche, une solution mère d'environ 0,04 M est titrée avec du perchlorate de plomb pour déterminer la concentration réelle des sulfures présents (section 3.4.3). On calcule ensuite le volume de solution mère nécessaire pour produire un étalon de 10 000 µM (éq. 7), où $[S^{2-}]$ est la concentration de sulfures déterminée par titrage, 10 mL est le volume jaugé utilisé, et 1×10^6 est le facteur de conversion en micromoles (µM).

$$Vol, requis pour une sol, mère de 10\,000\,\mu M = \frac{10\,000\,\mu M}{[S^{2-}]} \times \frac{10}{1 \times 10^6} \quad (\text{éq. 7})$$

Par exemple, si la solution mère titrée a été déterminée comme étant 0,039575 M (d'après l'éq. 5), le volume nécessaire pour produire un étalon de 10 000 µM serait alors :

$$= \frac{10\,000}{0.039575} \times \frac{10}{1 \times 10^6} = 2\,526\,mL$$

La procédure de dilution du tableau 5 a été suivie pour préparer les solutions d'étalonnage requises.

Tableau 5. Procédure de dilution utilisée par Chang et al. (2014) et Wong pour préparer les étalons de sulfures pour l'étalonnage des EIS.

Étalon	Étalon utilisé	Vol. utilisé (mL)	Vol. final (mL)	Conc. nominale de sulfures (µM)
Solution mère	-	-	-	Par titrage
A	Solution mère	<i>X</i>	10	10 000
B	A	5	10	5000
C	B	2	10	1000
D	C	5	10	500
E	D	2	10	100

X = volume calculé d'après l'équation 7.

Le MEGL du N.-B. (2018) et le MPA de la N.-É. (2021) ne mentionnent pas la procédure de dilution utilisée pour préparer les étalons à partir de la solution mère préparée (10 000 µM), mais le MPO (2018b) indique la méthode de préparation des étalons dilués. Celle employée par Wildish et al. (1999), qui ont utilisé 2 solutions d'étalonnage (100 et 1 000 µM), a été citée en référence par le MPO (2018b), le MEGL du N.-B. (2018) et le MPA de la N.-É. (2021) pour la préparation de leurs solutions d'étalonnage. Cependant, le MEGL du N.-B. (2018) et le MPA de la N.-É. (2021) utilisent 5 étalons (100, 500, 1000, 5000 et 10 000 µM), alors que le MPO (2018b) n'en utilise que 3 (100, 1000 et 10 000 µM), bien qu'il précise qu'on peut également utiliser au besoin un étalon de 10 µM. La solution d'étalonnage de 10 µM est jugée peu pertinente, car la catégorie la plus faible de surveillance dans l'environnement est « Oxique A », qui correspond à une concentration de sulfures < 750 µM, et donc la quantification ≤ 10 µM n'est pas requise.

ÉTAPE 6 : ÉTALONNAGE DE L'EIS

OBJECTIF

L'étalonnage de tout instrument d'analyse est essentiel pour quantifier les concentrations d'analytes inconnues dans les échantillons prélevés. Cette procédure garantit que l'instrument fonctionne selon des spécifications acceptables, et que les données obtenues sont à la fois exactes et précises dans le cadre des paramètres de la méthode utilisée. Elle consiste à utiliser des solutions contenant des concentrations connues de l'analyte à mesurer et à mesurer la réponse de l'instrument à ces étalons selon une relation établie au préalable.

ÉTALONNAGE DES EIS

Pour les techniques d'analyse chromatographiques et spectroscopiques (chromatographie liquide à haute performance, chromatographie en phase gazeuse, UV/Vis, etc.), l'étalonnage est effectué par régression linéaire des moindres carrés dans laquelle la réponse de l'analyte est tracée par rapport à des concentrations connues de celui-ci dans une plage linéaire donnée. On obtient ainsi une courbe d'étalonnage exprimée comme suit :

$$y = mx + c$$

où y est la réponse de l'analyte, m est la pente de la courbe d'étalonnage, x est la concentration de l'analyte et c est l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage sur l'axe des y (voir la figure 9a). En revanche, si l'on traçait une courbe d'étalonnage d'une EIS, on obtiendrait une relation logarithmique (voir la figure 9b). Dans la pratique toutefois, comme la réponse des EIS suit l'équation de Nernst (voir la section « Électrodes à ions spécifiques : Contexte »), la différence de potentiel est directement proportionnelle au logarithme de la concentration d'ions, ce qui permet de tracer une courbe d'étalonnage linéaire.

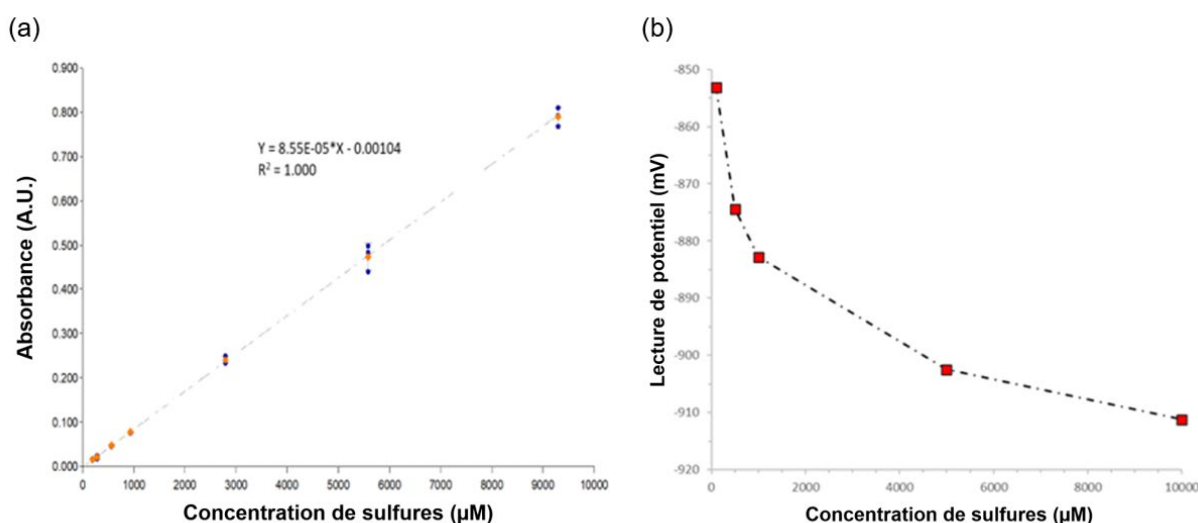


Figure 9. Comparaison des courbes d'étalonnage obtenues à partir de la réponse de l'instrument en fonction de la concentration de sulfures par : a) absorbance colorimétrique et b) méthode des électrodes à ions spécifiques. La technique colorimétrique génère une relation de régression linéaire par moindres carrés, alors que la méthode par EIS génère une relation logarithmique.

Dans le cas d'une EIS argent/sulfures, l'étalonnage est réalisé par la méthode directe (Thermo Scientific, 2009), comme le font tous les chercheurs et organismes de réglementation énumérés à l'annexe 2. Cette méthode est recommandée pour les échantillons supérieurs à 0,32 ppm ($1 \times 10^{-5} \text{ M} \equiv 10 \text{ µM}$) de sulfures, un étalonnage à 2 points étant suffisant pour qu'ils correspondent à la plage de concentrations prévues, bien que davantage de points soient nécessaires dans les régions non linéaires (Thermo Scientific, 2009). Dans le cas des EIS argent/sulfures, l'étalonnage devrait être effectué entre 20 et 25 °C, ce qui donne des pentes acceptables entre -25 et -30 mV (Thermo Scientific, 2009). La procédure d'étalonnage comporte la préparation d'étalons de sulfures de concentration connue correspondant aux options prédéfinies des plages d'ordre de grandeur sur le compteur, c'est-à-dire les réglages sur le compteur de $10 \rightarrow 100 \text{ µM}$ (valeur habituelle), de $50 \rightarrow 500 \text{ µM}$, de $100 \rightarrow 1000 \text{ µM}$, de $500 \rightarrow 5000 \text{ µM}$ et de $1000 \rightarrow 10\,000 \text{ µM}$. Les réglages du compteur sont inférieurs d'un ordre

de grandeur (par un facteur de 10) aux solutions d'étalonnage utilisées, de sorte que les résultats de l'essai doivent être multipliés par ce facteur pour obtenir les concentrations exactes de sulfures lors de l'analyse des échantillons de sédiments. Plutôt que d'utiliser la régression linéaire par moindres carrés qui établit une relation unique à partir d'un étalonnage à plusieurs points, le compteur utilise une approche par segmentation (ou de point à point), selon laquelle une série de courbes d'étalonnage est produite, avec une courbe ou un segment d'étalonnage entre deux points d'étalonnage successifs. Par exemple, si on effectue un étalonnage à 5 points, comme c'est le cas pour le Nouveau-Brunswick (NB DELG, 2018) et la Nouvelle-Écosse (NS DFA, 2020), le compteur calculerait quatre courbes d'étalonnage à partir de sa mémoire, soit de 100 à 500 μM , de 500 à 1000 μM , de 1000 à 5000 μM et de 5000 à 10 000 μM . La figure 10 présente un exemple graphique représentatif utilisant des données obtenues expérimentalement. La pente de la courbe d'étalonnage est la réponse en mV par décade de plage de concentrations, qui est en théorie de -29 mV/décade pour la forme divalente des sulfures (S^{2-}), bien que la pente dépende de la température (Nico2000 2011). Lors de l'analyse de l'échantillon, la lecture potentiométrique (en mV) de l'échantillon analysé détermine quelle courbe d'étalonnage (segment) est utilisée pour calculer la concentration de sulfures. Avec cette approche d'étalonnage point par point, même si l'un des points d'étalonnage se trouve à l'extérieur de la plage d'acceptabilité (-25 à -30 mV, Thermo Scientific, 2009), il faudrait reprendre l'étalonnage depuis le début. En revanche, la régression linéaire par moindres carrés permet d'éliminer les valeurs aberrantes qui sont à l'extérieur de la plage d'acceptabilité. De même, contrairement à l'approche par régression, l'approche par segmentation ne génère aucune incertitude ni estimation de l'erreur associée à l'étalonnage, et donc les mesures ne sont pas l'objet d'incertitudes.

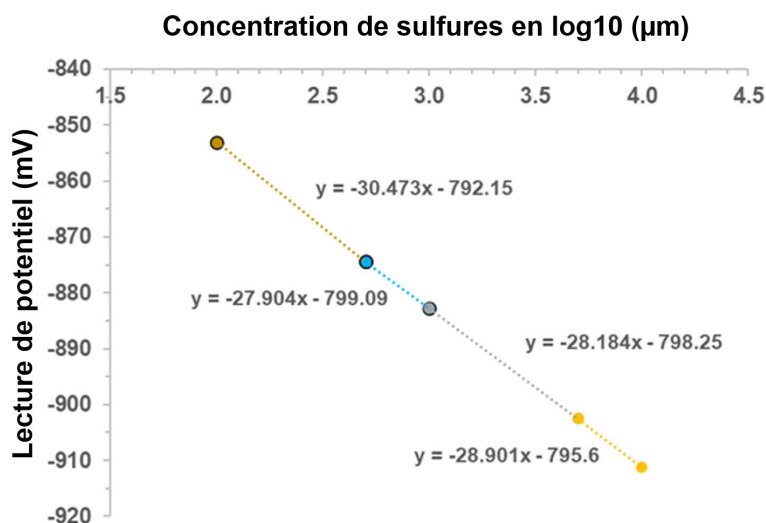


Figure 10. Graphique représentatif d'un étalonnage par segmentation à 5 points (4 x 2 droites d'étalonnage à 2 points, de 100 à 10 000 μM), établi d'après des données empiriques.

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION

La procédure d'étalonnage utilisée par le Nouveau-Brunswick (NB DELG, 2018) et la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021) est assez bien documentée (annexe 2). Ces deux provinces utilisent cinq points d'étalonnage (100, 500, 1000, 5000 et 10 000 μM), tout comme Chang et al. (2014) et Wong (en pratique). La Colombie-Britannique (MPO 2018b) utilise quant à elle trois points d'étalonnage (100, 1000 et 10 000 μM), mais si l'on s'attend à de faibles concentrations de sulfures, ces valeurs sont modifiées pour 10, 100 et 1000 μM . Toutefois, Wildish et al. (1999)

n'ont utilisé que deux points d'étalonnage (100 et 1000 μM). Wildish et al. (2004) ont recommandé l'utilisation de trois points (10, 1000 et 10 000 μM). Chacun des organismes de réglementation étalonne les EIS afin de couvrir la plage de classification environnementale pour les sulfures dans les sédiments selon le tableau 6.

Tableau 6. Effets sur l'environnement liés à différentes concentrations de sulfures dans les sédiments (Chang et al. 2014).

Cote environnementale	Concentration de sulfures dans les sédiments (μM)	Effets sur les sédiments marins
Oxique A	< 750	Effets faibles
Oxique B	De 750 à 1500	
Hypoxique A	De 1500 à 3000	Peut causer des effets nocifs
Hypoxique B	De 3000 à 4500	Susceptible de causer des effets nocifs
Hypoxique C	De 4500 à 6000	Cause des effets nocifs
Anoxique	> 6000	Cause des dommages graves

Selon Thermo Scientific (2009), l'étalonnage devrait être effectué entre 20 et 25 °C, avec une pente acceptable pour une différence de concentration de 10 fois, soit environ -28 mV (plage d'acceptabilité de -25 à -30 mV). Seuls le Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021) documentent cette plage, ainsi que l'utilisation d'une sonde de compensation automatique de la température (CAT), pour mesurer la température de l'échantillon pendant l'analyse. Tous les organismes de réglementation prescrivent un critère d'acceptabilité de -27 à -33 mV pour les valeurs de la pente, mais ne mentionnent pas que cette plage figure dans Thermo Scientific (2009), de sorte que la détermination de cette plage d'acceptabilité n'est pas très bien expliquée.

Chang et al. (2014) ont effectué une comparaison interlaboratoire afin de vérifier l'exactitude de la quantification associée à un étalonnage à trois ou à cinq points (voir le tableau 7). Les résultats ont montré que les courbes d'étalonnage à trois points permettaient une quantification plus exacte par rapport à celui à cinq points, mais qu'il n'y avait aucune différence appréciable entre les données du laboratoire A. Le laboratoire B a obtenu de meilleurs résultats avec l'étalonnage à trois points, en raison des valeurs aberrantes obtenues lors des essais d'étalonnage à cinq points. La meilleure quantification obtenue avec l'étalonnage à cinq points peut être due au fait que les étalons de 100 à 500 μM et de 1000 à 5000 μM utilisés dans l'étalonnage à cinq points, présentaient une variation de la concentration de sulfures inférieure à une décade entre elles.

Tableau 7. Comparaison interlaboratoire de l'utilisation de courbes d'étalonnage à cinq points et à trois points pour la quantification des sulfures dans les solutions, d'après Chang et al. (2014).

Laboratoire	Nombre de points d'étalonnage	Concentration de sulfures dans la solution d'essai (µM)			
		250	750	2 500	7 500
Laboratoire A	5	241 ±3,5	740 ±8,3	2484 ±19,6	7543 ±86,0
Laboratoire A	3	254 ±5,2	765 ±11,7	2513 ±34,2	7550 ±151,0
Laboratoire B	5	229 ±11,2	672 ±21,0	2146 ±71,0	6478 ±245,3
Laboratoire B	3	246 ±6,5	736 ±20,2	2439 ±86,9	7158 ±203,8
Combinés	5	235 ±5,8	706 ±13,2	2315 ±50,4	7011 ±168,8
Combinés	3	250 ±4,2	751 ±11,8	2476 ±46,3	7354 ± 30,6

ÉTAPE 7 : ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

CONTEXTE

Pour analyser les sédiments, on ajoute à l'échantillon de sédiments prélevés un volume de SAOB de manière à obtenir un rapport de 1:1. Cela convertit le H_2S et le HS^- dans l'échantillon en S^{2-} en vue de la détection par EIS et augmente également la force ionique de l'échantillon à des valeurs élevées et constantes qui permettent de déterminer la concentration ionique, au lieu de l'activité. On remue le mélange de sédiments et de SAOB pour obtenir un échantillon homogène, puis on insère l'EIS et la sonde CAT dans la bouillie. L'échantillon est ensuite amené à la température d'étalonnage, une méthode efficace consistant à réchauffer l'échantillon à la chaleur des mains, puis on laisse la lecture du compteur se stabiliser. L'analyse des échantillons doit être effectuée à la même température à laquelle l'étalonnage a été établi afin d'éliminer tout effet de température qui pourrait entraîner une différence d'environ 4 % pour un écart de 1 °C. C'est pourquoi on emploie une sonde CAT pour surveiller la température de l'échantillon en temps réel.

Un facteur important à prendre en compte est le temps pendant lequel la SAOB est en contact avec le sédiment avant qu'une mesure de sulfures ne soit effectuée. Si le délai est trop court, la SAOB pourrait ne pas réagir entièrement avec le sédiment pour produire l'ion sulfure divalent, et l'échantillon n'aurait pas suffisamment de temps pour atteindre la température d'étalonnage. S'il est trop long, cela permettrait d'obtenir la réaction et la température susmentionnées, mais l'exactitude pourrait être compromise, car les concentrations de sulfures auraient pu changer pendant ce temps. Des données exactes et cohérentes dépendent d'une fenêtre normalisée du temps de lecture. Brown et al. (2011) ont conclu qu'un temps de résidence de 10 minutes pour les sédiments dans un environnement de pH 14 (équivalent à l'exposition à la SAOB) permettrait aux sulfures liés de se solubiliser, ce qui donnerait des concentrations de sulfures artificiellement élevées. Wong et al. (étude non publiée) ont mené une expérience sur le temps

d'immersion avec des sédiments prélevés en Nouvelle-Écosse et dans le sud-ouest du Nouveau-Brunswick pour déterminer si le fait de laisser la SAOB en contact avec les sédiments aurait une incidence sur la quantification des sulfures. Les résultats (voir la figure 11) ont montré que les concentrations de sulfures augmentaient dans les sédiments de la Nouvelle-Écosse, mais diminuaient dans ceux du Nouveau-Brunswick. On ne sait pas si l'augmentation des concentrations dans les sédiments de la Nouvelle-Écosse était due à la solubilisation des sulfures liés ou si les EIS mettaient longtemps à se stabiliser en raison d'effets potentiels dans la matrice sédimentaire. Ce phénomène d'augmentation continue des concentrations de sulfures au-delà de la fenêtre d'analyse de deux minutes prescrite pour la méthode de mesure par EIS avec des échantillons à faible concentration a été observé par l'un d'entre nous (Wong) au cours d'une analyse spécifique d'échantillons de sédiments contenant de très faibles concentrations de sulfures. Les sédiments du Nouveau-Brunswick présentaient des sulfures stables dès le début, puis ils ont ensuite commencé à se dégrader de façon régulière. La raison de cette dégradation n'est pas claire, car les sédiments de la Nouvelle-Écosse ont maintenu des concentrations constantes sans dégradation apparente une fois que celles-ci avaient atteint un plateau. Par conséquent, d'autres facteurs peuvent avoir causé cette perte dans les sédiments du Nouveau-Brunswick. Il s'agissait d'un essai limité sur des sédiments provenant de deux sites, et il n'est donc pas clair si ces résultats sont reproductibles ni comment d'autres types de sédiments auraient répondu (p. ex. des sédiments provenant d'endroits différents ou présentant des concentrations élevées de sulfures).

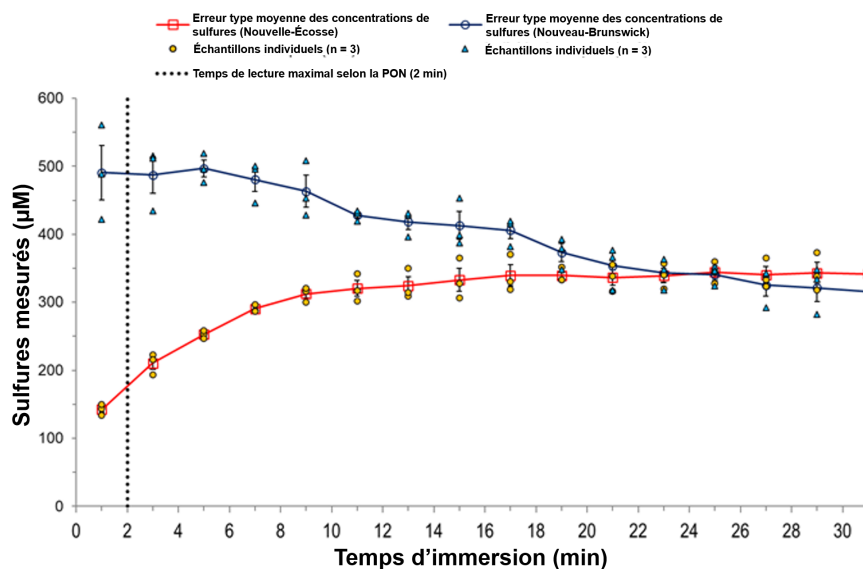


Figure 11. Expérience du temps d'immersion afin de déterminer l'effet d'une exposition prolongée des sulfures dans les sédiments à la SAOB.

D'un point de vue analytique, le moment pour déterminer de manière la plus exacte les concentrations de sulfures serait juste après l'ajout de la SAOB, ce qui permettrait d'obtenir les résultats *in situ* les plus représentatifs avec peu ou pas de temps pour que des effets se produisent. Cependant, ce délai ne permettrait pas à l'échantillon d'atteindre la température d'étalonnage, ni à l'électrode de se stabiliser (environ une minute), et ce n'est donc pas une possibilité pratique. Par conséquent, une fenêtre de temps de deux minutes a été adoptée pour la méthode par EIS par les organismes de réglementation (NB DELG 2018, NS DFA 2021 et MPO 2018b), ce qui est suffisant pour que l'échantillon atteigne la température d'étalonnage et

que l'électrode se stabilise, sans laisser suffisamment de temps pour que la quantification soit touchée de manière marquée.

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION

En raison des propriétés chimiques des sulfures (substances volatiles, substances facilement oxydables, etc.), il est souhaitable d'analyser les échantillons de sédiments juste après leur prélèvement afin de réduire toute perte de sulfures. Toutefois, les organismes de réglementation du Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et de la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021) permettent l'entreposage des échantillons entre 2 et 5 °C jusqu'à 72 heures avant l'analyse (annexe 2). En revanche, les sites en Colombie-Britannique sont si éloignés que le transport des échantillons n'est pas possible. Les analyses sont donc effectuées sur place et peuvent être faites immédiatement (dans un délai de cinq minutes) après le prélèvement (MPO 2018b). La question est donc de savoir si l'entreposage des échantillons de sédiments avant l'analyse a des effets sur les concentrations de sulfures, ce qui a fait l'objet du deuxième article de Wong et Page dans le cadre du présent processus du SCAS.

Wildish et al. (1999) ont utilisé un volume de sédiments de 5 mL pour leur recherche, ainsi qu'un rapport sédiments/SAOB de 1:1. Tous les organismes de réglementation utilisent le même rapport. Cependant, les volumes de sédiments analysés diffèrent d'une région à l'autre, soit 10 mL en Colombie-Britannique (MPO 2018b), 5 mL au Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et 3 mL en Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021).

On sait qu'une exposition prolongée à un milieu fortement alcalin après l'ajout de la SAOB pourrait solubiliser les sulfures liés dans le sédiment. Par conséquent, tous les organismes de réglementation utilisent une fenêtre d'analyse d'au plus deux minutes, ce qui est également une période adéquate pour permettre à l'échantillon de sédiments d'être amené à la température d'étalonnage.

On ne sait pas clairement quels effets de matrice pour différents types de sédiments (boueux, sableux, etc.), en plus de leur composition (aliments, matières fécales, teneurs élevées en sulfures, etc.), influent sur la quantification des sulfures dans l'eau interstitielle pendant cette période en raison de la taille des grains et des différences de teneur en matières organiques. Il n'est également pas connu dans quelle mesure une relation d'étalonnage établie avec de l'eau douce désionisée influe sur la mesure de sulfures dans de l'eau interstitielle de sédiments marins salés.

Hargrave et al. (2008) ont mentionné que les concentrations de sulfures peuvent être exprimées en $\mu\text{M}\cdot\text{mL}^{-1}$ si la teneur en eau des sédiments est mesurée dans des sédiments de porosité différente, comme des sédiments de granulométrie allant de grossière à fine. Cependant, la plupart des analystes n'ont pas effectué cette correction, et il existe peu d'éléments de preuve offrant un soutien empirique à celle-ci. Cette question est examinée plus en détail dans Page et Wong (dans le présent document du SCAS).

ÉTAPES 8 ET 9 : VÉRIFICATION DE L'ÉTALONNAGE DES EIS

OBJECTIF

L'analyse des échantillons immédiatement après l'étalonnage des EIS permet d'obtenir les résultats les plus exacts et précis. Cependant, l'EIS connaîtra une dérive en cours d'utilisation, car la réponse de l'électrode changera progressivement avec le temps, ce qui entraînera une perte d'exactitude au cours d'une série de mesures. Il est recommandé de vérifier le rendement de l'EIS au moins toutes les deux heures, à l'aide d'une solution fraîchement préparée de

l'étalon de sulfures à la concentration la plus faible (100 µM). Si la mesure a changé de > 4 %, on devrait réétalonner l'EIS (Thermo Scientific, 2009).

RECHERCHE ET RÉGLEMENTATION

Aucun des organismes de réglementation ne suit la recommandation du fabricant, soit vérifier l'EIS toutes les deux heures. Le Nouveau-Brunswick (NB DELG, 2018) indique que l'EIS doit uniquement être utilisé pendant au plus trois heures, puis devrait être réétalonné. La Nouvelle-Écosse (NS DFA, 2021) considère que l'EIS est stable pendant trois heures, et la Colombie-Britannique (MPO 2018b) ne prescrit aucune limite de temps pour ce qui est du rendement de l'étalonnage de l'EIS, mais indique : « on devrait prendre une autre mesure des sulfures libres totaux dans un échantillon pour chaque lot de 20 échantillons » (annexe 2). Toutefois, une solution contenant une concentration connue de sulfures, comme l'indique Thermo Scientific (2009), est un indicateur plus approprié du rendement de l'EIS qu'une lecture supplémentaire d'échantillon. Il n'est également pas clair si le premier échantillon du lot de 20 est mesuré une seconde fois, et si, le cas échéant, les concentrations de sulfures pourraient avoir changé de manière appréciable pendant ce temps, ce qui donnerait une comparaison inexacte.

Wildish et al. (1999) et Wildish et al. (2004) ne mentionnent aucune limite de temps pour l'utilisation des EIS, tandis que Chang et al. (2014) et Wong et al. (étude non publiée) n'ont utilisé aucune électrode pendant plus de deux heures lors de leurs expériences, de sorte que le rendement des EIS n'a pas été revérifié.

Chang et al. (2014) ont réalisé un essai interlaboratoire de stabilité de l'étalonnage, dans le cadre duquel une électrode a été étalonnée et son rendement vérifié au cours d'une période de 96 heures à l'aide de solutions d'essai fraîchement préparées contenant des concentrations connues de sulfures (voir le tableau 8). Les données ont montré que les concentrations de sulfures ont changé de > 4 % en 1 heure et 2 heures après l'étalonnage effectué avec la solution d'essai de 100 µM (qui était également la concentration d'étalonnage la plus faible). Le rendement de l'EIS a diminué de -20 % environ 96 heures après l'étalonnage à toutes les concentrations examinées.

L'analyse d'échantillons de sédiments par des laboratoires sous contrat, dans le cadre de la surveillance de l'environnement, a montré que la présence d'aliments ou de matières fécales dans les sédiments peut entraîner le dépôt d'un film sur la surface de la membrane, causant une dérive de l'électrode pouvant atteindre de 10 à 15 %, dans l'heure et demie suivant l'étalonnage (correspondance personnelle). Par conséquent, la limite de deux heures établie par le fabricant pourrait ne pas convenir aux échantillons à teneur élevée de matières organiques, ce qui signifie que le rendement de l'électrode devrait être vérifié plus tôt, selon le type et la composition du sédiment.

Tableau 8. Évaluation interlaboratoire du rendement d'une EIS étalonnée. L'EIS a été étalonnée, puis vérifiée pendant 96 heures avec des solutions fraîchement préparées contenant des concentrations connues de sulfures à chaque moment, d'après Chang et al. (2014). Les résultats ont été comparés par rapport à ceux d'une EIS fraîchement étalonnée à chaque moment, qui a servi de témoin (données non présentées).

Laboratoire	Temp s (h)	100 µM	Diff. rel. T ₀ (%)	500 µM	Diff. rel. T ₀ (%)	1000 µ M	Diff. rel. T ₀ (%)	5000 µ M	Diff. rel. T ₀ (%)	10 000 µ M	Diff. rel. T ₀ (%)
Laboratoire A	0	103	0,0	504	0,0	991	0,0	4957	0,0	9908	0,0
	1	101	-1,9	494	-2,0	975	-1,6	4843	-2,3	9922	0,1
	2	98	-4,9	493	-2,2	964	-2,7	4852	-2,1	9803	-1,1
	3	93	-9,7	479	-5,0	943	-4,8	4717	-4,8	9590	-3,2
	4	97	-5,8	487	-3,4	958	-3,3	4823	-2,7	9625	-2,9
	12	93	-9,7	466	-7,5	909	-8,3	4488	-9,5	8882	-10,4
	24	87	-15,5	447	-11,3	882	-11,0	4508	-9,1	8993	-9,2
	48	89	-13,6	443	-12,1	862	-13,0	4278	-13,7	8653	-12,7
	72	81	-21,4	413	-18,1	802	-19,1	3995	-19,4	8308	-16,1
Laboratoire B	96	81	-21,4	408	-19,0	807	-18,6	4035	-18,6	7977	-19,5
	0	104	0,0	500	0,0	992	0,0	4950	0,0	9994	0,0
	1	99	-4,8	485	-3,0	971	-2,1	4830	-2,4	9938	-0,6

Laboratoire	Temp s (h)	100 µM	Diff. rel. T ₀ (%)	500 µM	Diff. rel. T ₀ (%)	1000 µ M	Diff. rel. T ₀ (%)	5000 µ M	Diff. rel. T ₀ (%)	10 000 µ M	Diff. rel. T ₀ (%)
	2	98	-5,8	491	-1,8	963	-2,9	4784	-3,4	9731	-2,6
	3	95	-8,7	477	-4,6	944	-4,8	4649	-6,1	9526	-4,7
	4	94	-9,6	474	-5,2	933	-5,9	4672	-5,6	9388	-6,1
	12	92	-11,5	460	-8,0	893	-10,0	4431	-10,5	8930	-10,6
	24	89	-14,4	446	-10,8	878	-11,5	4380	-11,5	8712	-12,8
	48	87	-16,3	435	-13,0	851	-14,2	4142	-16,3	8163	-18,3
	72	83	-20,2	417	-16,6	809	-18,4	3970	-19,8	8012	-19,8
	96	82	-21,2	410	-18,0	810	-18,3	3963	-19,9	7867	-21,3

Diff. rel. = différence relative.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Même si elle est actuellement utilisée pour la surveillance réglementaire et la prise de décisions, la méthode de mesure des sulfures par EIS n'a pas été formellement validée pour démontrer sa pertinence quant à l'objectif visé.

Les organismes de réglementation font référence à Wildish et al. (1999) et à Wildish et al. (2004) pour ce qui est de l'analyse des sulfures, mais ils ont également adopté leurs propres variantes de la méthode.

Les procédures analytiques décrites en détail dans les PON des différentes provinces ne sont pas exhaustives, et donc sujettes à interprétation individuelle, ce qui peut accroître les erreurs et la variabilité des résultats obtenus.

La méthode par EIS peut faire l'objet de variations, en grande partie parce qu'elle est utilisée par différents analystes et laboratoires partout au Canada, et qu'elle peut être individuellement interprétée à chaque étape de l'analyse.

Le titrage des solutions mères préparées de sulfures n'est documenté dans aucune des PON utilisées par les organismes de réglementation, et on a donc présumé que cette procédure n'est pas employée. Il s'agit d'une étape critique en raison des propriétés chimiques du nonahydrate de sulfure de sodium. L'absence de cette étape pourrait entraîner un étalonnage inexact des EIS et donc influencer sur la quantification exacte des échantillons.

Le titrage est essentiellement une technique réalisée en laboratoire pour des motifs de sécurité (vu les équipements et produits chimiques utilisés) et en raison de l'exactitude requise des mesures. Si les échantillons prélevés sont analysés immédiatement après leur prélèvement (selon la recommandation formulée dans le deuxième document produit dans le présent document du SCAS, Wong et Page (sous presse)), il y aurait lieu d'étudier s'il serait pratique de procéder au titrage sur le terrain, que ce soit avec un laboratoire mobile sur terre ou sur un bateau. Cela pourrait influencer sur l'exactitude des concentrations mesurées de sulfures et donc sur celle de l'étalonnage des EIS.

L'utilisation de la méthode de mesure des sulfures par EIS n'est pas uniforme d'un organisme de réglementation à l'autre. Cette non-uniformité porte notamment sur les points suivants :

le nombre de points d'étalonnage utilisés;

la solution de remplissage utilisée selon la marque ou le modèle de l'EIS;

le volume d'échantillon de sédiments analysé;

le temps écoulé entre le prélèvement de l'échantillon et son analyse (dans les cinq minutes ou jusqu'à 72 heures);

la limite de temps utilisée pour la vérification de l'étalonnage des EIS : 3 heures pour le Nouveau-Brunswick (NB DELG, 2017) et la Nouvelle-Écosse (DFA, 2020), ce qui est plus long que le temps recommandé par le fabricant (2 heures) et aura une incidence sur l'exactitude des résultats.

On ignore quels effets de matrice éventuels de la fraction sédimentaire de l'échantillon influent sur la quantification des sulfures dissous dans l'eau interstitielle.

L'étalonnage des EIS est effectué à l'aide d'étalons d'eau désionisée (eau douce), alors que les échantillons analysés proviennent de l'eau de mer (eau interstitielle) et de sédiments. Par conséquent, on ignore comment cette différence de salinité et les effets de matrice des sédiments pourraient, le cas échéant, influencer sur l'exactitude de la quantification.

RECOMMANDATIONS

1. On devrait titrer les solutions mères préparées afin de confirmer les concentrations réelles de sulfures avant de préparer les solutions d'étalonnage.
2. L'utilisation possible de matériaux de référence certifiés (MRC) contenant des sulfures devrait être envisagée comme un autre moyen d'analyser les solutions mères de sulfures préparées.
3. On devrait dégazer l'eau (distillée/désionisée) par barbotage avec un gaz inerte pendant au moins trois heures avant l'utilisation, plutôt que de la faire bouillir.
4. Il y a lieu d'étudier plus à fond la désoxygénation de l'eau avec du sulfite de sodium anhydre comme autre méthode de dégazage avec un gaz inerte.
5. Les solutions d'étalonnage devraient être utilisées dès que possible après leur préparation afin d'éviter la perte de sulfures et de permettre l'étalonnage exact des EIS.
6. On devrait utiliser l'étalonnage à trois points (100, 1000 et 10 000 µM), plutôt qu'à cinq points, pour travailler en deçà d'un ordre de grandeur de différence pour les solutions d'étalonnage, ou utiliser une méthode de régression.
7. Il faudrait évaluer l'effet de l'utilisation de l'eau douce, par rapport à des étalons avec eau de mer, sur l'étalonnage des EIS et la quantification des sulfures.
8. L'EIS devrait être réétalonné après deux heures d'utilisation afin de réduire la perte d'exactitude.
9. Le rendement de l'EIS devrait être vérifié à la fin de l'analyse pour déterminer la perte d'exactitude au cours de la période d'analyse.
10. On devrait déterminer si la solubilisation des sulfures liés varie avec les sédiments provenant de différents endroits et contenant des concentrations variables de sulfures (conditions allant d'oxiques à anoxiques).
11. Même si des travaux de recherche approfondie ont été réalisés afin d'évaluer la méthode par EIS, les utilisateurs et les organismes de réglementation se sont demandé si on ne devrait pas la valider officiellement afin de démontrer qu'elle convient aux fins prévues. La méthode gagnera ainsi en crédibilité pour la prise de décisions réglementaires.
12. Une fois la méthode validée, on devra démontrer qu'elle est reproductible d'un laboratoire et d'un analyste à l'autre.
13. Une fois la méthode validée, on devrait élaborer une PON et la distribuer aux laboratoires tiers afin de normaliser son utilisation. Nous proposons à l'annexe 1 une PON améliorée.
14. Même si la méthode par EIS produit un biais nul, il subsiste néanmoins une variabilité *in situ* associée à la répartition des sulfures dans l'environnement benthique, qui peut influencer sur la prise de décisions réglementaires. Par conséquent, il convient d'étudier à fond cette variabilité afin de mieux comprendre la répartition spatiale des sulfures, ce qui pourrait avoir des conséquences sur les plans d'échantillonnage.

RÉFÉRENCES CITÉES

- Beynon, R., & Bond, J. (Eds.). 2001. *Proteolytic Enzymes: A Practical Approach*, 2nd ed. (2nd ed.). Oxford University Press.
- Brown, K. A., McGreer, E. R., & Taekma, B. 2011. Determination of Total Free Sulphides in Sediment Porewater and Artefacts Related to the Mobility of Mineral Sulphides. *Aquat Geochem*(17), 821-839.
- Butler, I. B., Schoonen, M. A., & Rickard, D. T. 1994. [Removal of Dissolved Oxygen from Water: A Comparison of Four Common Techniques](#). *Talanta*, 41(2), 211-215.
- Cammann, K., & Schroeder, A. H. 1977. *Working with Ion Selective Electrodes*. Springer-Verlag.
- Chang, B., Lewis-Mcree, L., Wong, D., MacKeigan, K., Page, F., Cameron, S., . . . Smith, A. 2014. Interlaboratory research on the factors affecting the calibration of electrodes used for sediment sulfide analyses at fish farms. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 3090: v + 66 p.
- Cranford, P., Brager, L., Elvines, D., Wong, D., & Law, B. 2020. A revised classification system describing the ecological quality status of organically enriched marine sediments based on total dissolved sulfides. *Marine pollution Bulletin*, 154, 111088.
- DFO. 2018a. [Aquaculture Activities Regulations guidance document](#).
- DFO. 2018b. [Aquaculture Activities Regulations guidance document](#). Retrieved 2019, from Annex 8: Program Protocols for Marine Finfish Environmental Monitoring in British Columbia.
- Gluhar, S., Kaurin, A., & Lestan, D. 2020. Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: Technological feasibility, remediation efficiency and environmental sustainability. *Chemosphere*, 257, 127226.
- Hargrave, B., Holmer, M., & Newcombe, C. 2008. Towards a classification of organic enrichment in marine sediments based on biogeochemical indicators. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 810-824.
- Hargrave, B., Phillips, G., Doucette, L., White, M., Milligan, T., Wildish, D., & Cranston, R. 1997. Assessing benthic impacts of organic enrichment from marine aquaculture. *Water, Air and Soil Pollution*(99), 641-650.
- NB DELG. 2018. *Standard Operating Practices for the Environmental Monitoring of the Marine Finfish Aquaculture Industry in New Brunswick*.
- Nico2000. 2011. *Beginners Guide to ISE Measurements*.
- NS DFA. 2021. *Standard Operating Procedures for the Environmental Monitoring of Marine Aquaculture Sites in Nova Scotia*.
- Page, F.H. et Wong, D.K.H. Sous presse. Considérations relatives au biais et à la précision associés aux mesures par EIS des sulfures « libres » dans les sédiments. *Secr. can. des avis. sci. du MPO. Doc. de rech.* 2025/017.
- Thermo Scientific. 2009. *User Guide - Silver/Sulfide Ion Selective Electrode*.
- Wildish, D. J., Akagi, H. M., Hamilton, N., & Hargrave, B. T. (1999). A Recommended Method for Monitoring Sediments to Detect Organic Enrichment from Mariculture in the Bay of Fundy. *Can. Tech. Rept. Fish. Aquat. Sci.* 2286: iii + 31 p.

-
- Wildish, D. J., Akagi, H. M., Hargrave, B. T., & Strain, P. M. 2004. Inter-laboratory Calibration of Redox Potential and Total Sulfide Measurements in Interfacial Marine Sediments and the Implications for Organic Enrichment Assessment. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2546: iii+25 p.
- Wildish, D. J., Hargrave, B. T., & Pohle, G. 2001. Cost-effective monitoring of organic enrichment resulting from salmon mariculture. Journal of Marine Science, 58, 469-476.
- Wong, D. et Page, F. 2025. Stabilité à l'entreposage : Effet du temps d'entreposage, de la température et de la méthode de conservation sur la mesure des sulfures libres totaux dans les sédiments benthiques marins. Secr. can. des avis sci. du MPO. Doc. de rech. 2025/016. iv + 46 p.
- Wu, H. 2016. Heavy Metals and Chelation Therapy. J Heavy Met Toxicity Dis., 1:1.

ANNEXE 1. PROCÉDURE OPÉRATIONNELLE NORMALISÉE PROPOSÉE POUR LA DÉTERMINATION PAR EIS DES SULFURES SOLUBLES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS

PROCÉDURE OPÉRATIONNELLE NORMALISÉE POUR LA DÉTERMINATION DES SULFURES SOLUBLES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS DANS LE CADRE DE LA SURVEILLANCE ENVIRONNEMENTALE DES ACTIVITÉS AQUACOLES

1. Portée

La présente procédure opérationnelle normalisée (PON) décrit en détail la méthode normalisée pour la détermination quantitative des sulfures solubles dans les échantillons de sédiments, à l'aide d'électrodes à ions spécifiques (EIS) argent/sulfures. Les échantillons sont prélevés à l'intérieur et autour des baux aquacoles à l'aide d'échantillonneurs appropriés, dans le cadre de la surveillance environnementale des habitats benthiques qui pourraient être touchés par des charges organiques excessives résultant du dépôt d'aliments et de matières fécales attribuable aux activités aquacoles.

2. Matériaux

La liste ci-dessous indique l'équipement et les produits chimiques requis pour effectuer une analyse quantitative des sulfures dans les échantillons de sédiments. Il est acceptable de se procurer l'équipement et des produits chimiques chez d'autres fabricants et fournisseurs, pourvu qu'ils offrent un rendement comparable. Seules exceptions : les EIS argent/sulfures, le compteur Accumet™ (pH, potentiel d'oxydoréduction et activité ionique) et la sonde CAT. Les fabricants et modèles énumérés doivent être utilisés, à moins que ces équipements ne soient devenus obsolètes, auquel cas on utilisera le modèle le plus récent.

2.1 Équipement

1. Électrodes à ions spécifiques (EIS) pour argent/sulfures ($\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$) combinés, 9616BNWP (Fisher Scientific, n° de pièce 13642266).
2. Compteur portable Accumet™ AP125 pour pH, potentiel d'oxydoréduction et ion (Fisher Scientific, n° de pièce 13636AP15A).
3. Sonde de compensation automatique de température Accumet™ (Fisher Scientific, n° de pièce 13620AP53).
4. Balance analytique à cinq chiffres significatifs.
5. Barre et plaque d'agitation magnétiques.
6. Pipettes volumétriques en verre.
7. Fioles jaugées (ambrées).
8. Pipettes à déplacement (p. ex. Gilson P5000, P1000, P200).
9. Flacons à scintillation liquide, en verre (Fisher Scientific, 03340022, 20 mL).
10. Agitateurs en verre.
11. Filtre en verre pour le dégazage de l'eau (Agilent Technologies, 01090-60009).
12. Bateaux de pesée en verre (Fisher Scientific, 14353D).

-
13. Pipettes de transfert à usage unique (Fisher Scientific, 137119AM).
 14. Tubes de culture (Fisher Scientific, 149331C).
 15. Bécher en Pyrex de 100 mL.
 16. Éprouvette graduée de 25 mL.
 17. Pipettes jaugées (5 mL et 2 mL).
 18. Chronomètre.

2.2 Produits chimiques

1. Nonahydrate de sulfure de sodium (Fisher Scientific, n° de cat. S425, qualité ACS certifiée, cristallin).
2. Perchlorate de plomb (II) trihydraté (Fisher Scientific, n° de cat. AC254592500, 99 %).
3. Hydroxyde de sodium (MilliporeSigma, n° de cat. 221465, qualité réactif ACS).
4. Sel disodique de l'EDTA dihydraté (MilliporeSigma, n° de cat. E4884, qualité réactif ACS).
5. Acide L-ascorbique (MilliporeSigma, n° de cat. A0278, qualité réactif).
6. Solution de remplissage Optimum Results B d'Orion™ (Fisher Scientific, n° de cat. 13642633).
7. Chlorure de potassium 4 M (environ), saturé (Fisher Scientific, n° de cat. 5900-32).
8. Azote (Air Liquide, qualité Alpha Gaz™ 2).
9. Eau désionisée (MilliporeSigma, Milli-Q® 18,2 MΩ·cm @ 25 °C, produite à l'interne).
10. Bloc réfrigérant ou glace (fabriquée à l'interne).

2.3 Réactifs

1. Solution de nonahydrate de sulfure de sodium; 0,04 M.
2. Solution de perchlorate de plomb trihydraté; 0,01 M.
3. Solution d'EDTA alcalin; hydroxyde de sodium 2 M/EDTA disodique dihydraté 0,2 M.
4. SAOB; acide L-ascorbique 0,2 M dans une solution alcaline d'EDTA disodique dihydraté.

3. Procédure d'analyse

Un diagramme décrivant l'ordre séquentiel des étapes à suivre pour mesurer les sulfures dans les échantillons de sédiments est présenté à l'annexe 1 de la présente PON.

3.1 Dégazage de l'eau désionisée

Le volume d'eau à dégazer dépendra du nombre d'échantillons à analyser, et habituellement un volume de 2 L sera suffisant pour plusieurs lots.

La meilleure option est d'utiliser un flacon pour milieu de culture de 2 L, de percer un trou dans le bouchon, d'y insérer une canalisation à azote et de fixer le filtre en verre. Ensuite, remplir le flacon d'eau désionisée jusqu'au niveau requis, le boucher, puis ouvrir la conduite de gaz jusqu'à ce qu'un flux fin et régulier d'azote passe à travers le filtre en verre. On devrait commencer le dégazage trois heures environ avant le début de l'analyse et le poursuivre en continu pour garantir que l'eau est suffisamment désoxygénée pendant la phase analytique.

3.2 Préparation des solutions et des réactifs

3.2.1 Préparation de la SAOB

Préparer la solution alcaline d'EDTA disodique dihydraté de la SAOB en pesant l'hydroxyde de sodium (80 g) dans une fiole jaugée de 1 L, puis ajouter le sel disodique d'EDTA dihydraté (75 g). Ajouter l'eau désionisée (environ 600 mL, désoxygénation non nécessaire) et dissoudre les deux solutés en agitant et en tournant la fiole. **ATTENTION** – Le contenu de la fiole deviendra très chaud en raison de la réaction exothermique de l'hydroxyde de sodium avec l'eau. Après dissolution, laisser le contenu redescendre à la température ambiante, puis compléter le volume avec de l'eau désionisée. Transférer le tampon dans un flacon pour milieu de culture de 1 L, boucher et entreposer à environ +4 °C au réfrigérateur jusqu'à son utilisation. Le tampon peut avoir une durée de conservation de deux mois, d'après son rendement lors de son utilisation courante, mais sa stabilité réelle n'a pas été entièrement vérifiée. On pourra augmenter (ou réduire) en conséquence le volume de tampon préparé, selon le nombre prévu d'échantillons à analyser.

Avant l'analyse, on peut peser des quantités répétées de L-AA (0,875 g, masse moléculaire de 176,12 g/mol) dans des tubes de culture en verre de 50 mL, que l'on bouchera et entreposera à l'obscurité jusqu'à leur utilisation. Le jour de l'analyse, la solution d'EDTA alcaline devrait être retirée de son entreposage à environ +4 °C pour la ramener à la température ambiante avant la préparation de la SAOB.

Il faut préparer la SAOB immédiatement avant l'analyse de l'échantillon. Utiliser une pipette sérologique de 25 mL pour ajouter 25 mL de solution d'EDTA alcaline dans un tube de culture contenant l'acide L-AA pesé au préalable, boucher la pipette et la retourner plusieurs fois pour faciliter la dissolution. Une quantité de 25 mL est suffisante pour titrer la solution mère (section 3.4), étalonner l'EIS (section 3.6) ou analyser 5 échantillons (section 3.7). En d'autres mots, il faut préparer une solution fraîche après chaque lot de cinq échantillons. Cependant, on peut en préparer une plus grande quantité en augmentant les volumes et les quantités pesées.

Si elle est laissée à elle-même pendant un certain temps, la solution virera au rouge-brun, ce qui indique que l'acide L-AA est en train de s'oxyder. Cependant, la solution est encore utilisable jusqu'à trois heures après sa préparation, et le changement de couleur ne nuit pas à son rendement.

3.2.2 Préparation de la solution mère de sulfures de 0,04 M

Pour chaque analyse, on prépare une solution mère de nonahydrate de sulfure de sodium, on la titre pour déterminer la concentration réelle de sulfures, puis on la dilue en série pour obtenir les étalons requis pour étalonner l'EIS.

REMARQUE : Si on utilise un contenant nouveau (ou déjà ouvert) de nonahydrate de sulfure de sodium, il est conseillé de le titrer pour en déterminer la pureté avant de l'utiliser. On peut ensuite utiliser le titre obtenu pour compenser le poids réel de produit chimique requis pour obtenir une solution mère de 0,04 M.

La masse moléculaire du nonahydrate de sulfure de sodium est de 240,18 g/mol. Par conséquent, pour avoir une solution de 0,04 M, peser environ 0,961 g dans un bateau de pesée (en supposant une pureté de 100 %). Transférer le contenu dans une fiole jaugée ambrée de 100 mL en utilisant de l'eau désionisée avec une pipette de transfert, puis ajouter plus d'eau désionisée dégazée (environ 500 mL), et agiter en tournant doucement la fiole pour faciliter la dissolution. Une fois la dissolution terminée, compléter le volume avec de l'eau désionisée dégazée, boucher la fiole puis l'inverser environ 4 fois pour obtenir une solution homogène. La

concentration réelle de la solution, d'après la quantité pesée, est calculée avec l'équation suivante :

$$\text{Conc. de sulfures (M)} = \frac{\text{Quantité pesée}}{240,18} \times \frac{1\,000}{100}$$

3.2.3 Préparation du perchlorate de plomb (II) trihydraté de 0,1 M

La masse moléculaire du perchlorate de plomb (II) trihydraté est de 460,15 g/mol. Par conséquent, pour obtenir une solution de 0,1 M, peser environ 1,150 g dans un bateau de pesée en verre. Transférer le contenu dans une fiole jaugée ambrée de 25 mL en utilisant l'eau désionisée dégazée à l'aide d'une pipette de transfert, puis ajouter de l'eau désionisée dégazée (environ 10 mL) et agiter en tournant doucement la fiole pour faciliter la dissolution. Une fois la dissolution terminée, compléter le volume avec de l'eau désionisée dégazée, boucher la fiole puis l'inverser environ 4 fois pour obtenir une solution homogène. La concentration réelle de la solution, d'après la quantité pesée, est calculée comme suit :

$$\text{Conc. du titrant (M)} = \frac{\text{Quantité pesée}}{460,15} \times \frac{1\,000}{25}$$

3.3 Préparation des EIS pour l'analyse

Environ 30 minutes avant le titrage et l'analyse de l'échantillon, remplir deux EIS avec la solution Optimum Results B, selon les instructions du fabricant, et les conserver dans la solution d'entreposage, du chlorure de potassium 4 M. Il n'est pas nécessaire de connecter la sonde CAT au compteur AP125 pour l'EIS utilisé aux fins de titrage; toutefois, il faut en utiliser une pour l'analyse de l'échantillon par EIS. Il est conseillé de fixer la sonde CAT contre l'EIS avec du ruban pour faciliter la manipulation. Le bas de la sonde CAT devrait être aligné avec la membrane de détection de l'EIS, et la sonde ne doit pas obstruer le trou de remplissage.

3.4 Titrage de la solution mère de sulfures

Les sulfures sont des substances très volatiles, hygroscopiques et qui s'oxydent facilement, et il est donc concevable que la quantité pesée ne produira pas la concentration attendue. C'est pourquoi on estime qu'il est essentiel de titrer la solution mère préparée pour obtenir des solutions exactes en vue d'un étalonnage exact des EIS.

Sécurité L'utilisation du perchlorate de plomb (II) trihydraté nécessite le port d'un équipement de protection individuelle (EPI) approprié – voir la fiche de données de sécurité (FDS) appropriée. Le titrage devrait être réalisé sous une hotte afin d'éviter l'exposition aux vapeurs de plomb.

1. Préparer une solution mère de sulfures de 0,04 M (section 3.2.2), une solution de perchlorate de plomb (II) trihydraté de 0,1 M (section 3.2.3) et 25 mL de SAOB (section 3.2.1).
2. Placer une barre d'agitation magnétique dans un bécher en verre de 100 mL, puis la placer sur la plaque d'agitation magnétique.
3. Verser les 25 mL de SAOB préparée dans le bécher.
4. Mesurer à l'aide de l'éprouvette graduée 25 mL de la solution mère de sulfures préparée et les ajouter au bécher.
5. Démarrer la plaque d'agitation magnétique pour mélanger doucement les deux solutions.

6. Rincer l'EIS avec de l'eau désionisée et l'insérer dans l'échantillon. S'assurer que le compteur AP125 est réglé sur les mV.
7. Titrer l'échantillon avec la solution de perchlorate de plomb (II) trihydraté de 0,1 M en utilisant les volumes indiqués sur la fiche de titrage de la figure A dans la présente PON. Laisser les lectures en mV se stabiliser après chaque ajout de titrant, puis consigner la valeur. Remarque : Le temps nécessaire à la stabilisation des lectures en mV s'allonge au fur et à mesure qu'on approche du point final de la réaction. Le point final correspond au volume de titrant qui donne la plus grande différence de lecture en mV. Une fois ce point atteint, faire quelques ajouts supplémentaires de titrant afin d'amener la réaction au-delà de ce point et confirmer le point final.
8. Effectuer les calculs présentés dans le modèle de la figure B de la présente PON. Calculer la concentration réelle de sulfures comme suit :

$$\text{Conc. titrée de sulfures (M)} = \frac{\text{Vol. Pb(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times \text{conc. Pb(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Vol. Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$

Où :

Vol. $\text{Pb(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est le volume de perchlorate de plomb (II) trihydraté requis pour atteindre le point final de la réaction.

Vol. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est le volume utilisé de solution mère de sulfures (25 mL).

Conc. $\text{Pb(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est la concentration du titrant préparée (perchlorate de plomb (II) trihydraté).

On peut utiliser la pureté calculée (figure B de la présente PON) pour l'analyse suivante afin de compenser le poids de nonahydrate de sulfure de sodium requis pour obtenir une solution mère avec une concentration de 0,04 M ($\equiv 40\,000\,\mu\text{M}$).

3.5 Préparation des solutions d'étalonnage

D'après les concentrations calculées de sulfures, calculer le volume requis pour obtenir une concentration maximale de la solution d'étalonnage de $10\,000\,\mu\text{M}$, selon l'équation suivante :

$$\text{Vol. requis (mL)} = \frac{10\,000\,\mu\text{M}}{\text{Conc. titrée de sulfures (M)}} \times \frac{\text{Vol. de la fiole (mL)}}{1 \times 10^6}$$

À l'aide d'une pipette à déplacement appropriée, insérer dans une fiole jaugée ambrée de 10 mL le volume requis de solution mère de sulfures pour obtenir la solution étalon de $10\,000\,\mu\text{M}$. Compléter le volume avec de l'eau désionisée dégazée, boucher la fiole et l'inverser délicatement 4 fois pour mélanger. Diluer en série l'étalon de $10\,000\,\mu\text{M}$ avec de l'eau désionisée dégazée selon le barème suivant pour obtenir une plage de solutions d'étalonnage des EIS avant l'analyse de l'échantillon.

Étalon	Étalon utilisé	Volume utilisé (mL)	Volume final (mL)	Concentration nominale de sulfures (μM)
Solution mère	S.O.	S.O.	S.O.	40 000

Étalon	Étalon utilisé	Volume utilisé (mL)	Volume final (mL)	Concentration nominale de sulfures (µM)
A	Solution mère	x	20	10 000
B	A	10	20	5000
C	B	4	20	1000
D	C	10	20	500
E	D	4	20	100

x = d'après le volume requis calculé ci-dessus.

3.6 Étalonnage de l'EIS

La figure C de la présente PON présente une fiche type pour consigner les valeurs d'étalonnage de l'EIS.

1. Sur le compteur AP125, supprimer les réglages d'étalonnage précédents :
 - 1.1. Appuyer sur le bouton **[mode]** pour afficher l'écran **[ion]**.
 - 1.2. Appuyer sur **[setup/meas]** jusqu'à ce que la page **[Clear ion - std]** s'affiche, puis appuyer sur **[std/enter]** pour supprimer l'étalonnage précédent.
2. Préparer un bain de glace à l'aide d'un bloc réfrigérant ou de glace. Ce bain servira à refroidir les échantillons s'ils dépassent la température d'étalonnage pendant l'analyse de l'échantillon.
3. Préparer 25 mL de solution SAOB fraîche, ou préparer une solution en vrac en augmentant les quantités pesées et les volumes (section 3.2.1).
4. À l'aide d'une pipette à déplacement, transférer des aliquotes de 5 mL de l'étalon (A à E) dans des flacons à scintillation liquide.
5. Ajouter 5 mL de SAOB à l'étalon de plus faible concentration (100 µM) pour obtenir un rapport 1:1 et mélanger en agitant et en tournant doucement.
6. L'étalonnage s'effectue des concentrations les plus faibles aux plus élevées.
7. Retirer de la solution d'entreposage l'EIS avec la sonde CAT qui y est fixée, rincer à l'eau désionisée et assécher avec un chiffon absorbant.
8. Insérer l'EIS et la sonde CAT dans l'étalon et sélectionner l'affichage en mV en appuyant sur le bouton **[mode]**.
9. Agiter en tournant doucement l'échantillon de temps en temps (on peut le réchauffer légèrement à la chaleur des mains si nécessaire) et observer la lecture en mV et la température.
 - 9.1 Lorsque la température est entre 20 et 25 °C (refroidir l'échantillon dans le bain de glace de l'étape 2 si la température dépasse la limite supérieure) et que la lecture en

-
- mV s'est stabilisée, consigner la lecture en mV sur la fiche d'étalonnage (figure C de la présente PON), puis passer à l'écran [ion] en appuyant sur [mode].
- 9.2 Appuyer sur [std/enter], puis sur [setup/meas] à plusieurs reprises jusqu'à ce que [10] s'affiche sur la ligne inférieure de l'écran (ce qui équivaut à l'étalon de 100 μM).
- 9.3 Appuyer sur [std/enter] pour accepter cet étalon.
- 9.4 Consigner la température affichée. C'est la température à laquelle les autres étalons seront étalonnés.
- 9.5 Rincer l'EIS et la sonde CAT avec de l'eau désionisée et assécher avec un chiffon absorbant.
- 9.6 Répéter les étapes 8 à 9.5 pour l'étalon de 500 μM , avec l'affichage [50] sur l'écran. Après l'étalonnage à l'aide de cet étalon, appuyer sur [setup/meas] 2 fois, ce qui affichera la valeur de la pente pour les étalons de 100 et 500 μM – appuyer sur [enter] pour accepter cette valeur. Consigner cette valeur sur la fiche d'étalonnage (figure C de la présente PON). Rincer l'EIS et la sonde CAT avec de l'eau désionisée.
- 9.7 Répéter les étapes 8 à 9.5 pour l'étalon de 1 000 μM , avec l'affichage [100] sur l'écran. Appuyer sur [setup/meas] 2 fois, ce qui affichera la valeur de la pente pour les étalons de 500 et 1 000 μM – appuyer sur [enter] pour accepter cette valeur. Consigner cette valeur sur la fiche d'étalonnage (figure C de la présente PON). Rincer l'EIS et la sonde CAT avec de l'eau désionisée.
- 9.8 Répéter les étapes 8 à 9.5 pour l'étalon de 5 000 μM , avec l'affichage [500] sur l'écran. Appuyer sur [setup/meas] 2 fois, ce qui affichera la valeur de la pente pour les étalons de 1 000 et 5 000 μM – appuyer sur [enter] pour accepter cette valeur. Consigner cette valeur sur la fiche d'étalonnage (figure C de la présente PON). Rincer l'EIS et la sonde CAT avec de l'eau désionisée.
- 9.9 Répéter les étapes 8 à 9.5 pour l'étalon de 10 000 μM , avec l'affichage [1 000] sur l'écran. Appuyer sur [setup/meas] 2 fois, ce qui affichera la valeur de la pente pour les étalons de 5 000 et 10 000 μM – appuyer sur [enter] pour accepter cette valeur. Consigner cette valeur sur la fiche d'étalonnage (figure C de la présente PON). Rincer l'EIS et la sonde CAT avec de l'eau désionisée et remplacer l'électrode et la sonde dans la solution d'entreposage.
- 9.10 Les quatre étalonnages (100 à 500 μM , 500 à 1 000 μM , 1 000 à 5 000 μM et 5 000 à 10 000 μM) ont donné quatre valeurs de pente. La plage d'acceptabilité pour l'obtention des pentes est de -25 à -30 mV lorsque les étalons sont à une température comprise entre 20 et 25 °C (Thermo Scientific, 2009). Si une pente se situe à l'extérieur de cette plage, il faut reprendre l'étalonnage de l'EIS.

3.7 Analyse des échantillons

Une fois l'EIS étalonnée, on analysera les échantillons de sédiments prélevés à la même température que celle de l'étalonnage. Si les échantillons sont analysés immédiatement après leur prélèvement (en Colombie-Britannique), l'entreposage n'est pas un problème. Toutefois, si les échantillons sont prélevés puis entreposés jusqu'à 72 heures (au Nouveau-Brunswick et en Nouvelle-Écosse), on devrait les conserver au réfrigérateur (2 à 5 °C), puis les retirer un à un en vue de l'analyse, afin qu'ils ne restent pas trop longtemps à la température ambiante, ce qui pourrait favoriser la dégradation des sulfures.

-
- 1 Préparer une solution fraîche de 25 mL (ou plus) d'acide L-ascorbique dans de la SAOB, ce qui sera suffisant pour 5 échantillons, ou préparer une solution en vrac en augmentant les quantités pesées et les volumes d'acide L-ascorbique et de SAOB (section 3.2.4).
 - 2 Pipetter 5 mL d'acide L-ascorbique dans la SAOB, dans un flacon à scintillation liquide – l'ajout du tampon en premier semble empêcher ou limiter l'adhésion du sédiment à la paroi de la fiole, lorsqu'il y est inséré.
 - 3 Retirer un échantillon de sédiments du réfrigérateur et consigner le numéro de l'échantillon sur la fiche d'analyse (figure D de la présente PON).
 - 4 Insérer l'échantillon de 5 mL dans la fiole dans un rapport de 1:1 et remuer à l'aide d'une tige de verre pendant environ 5 secondes pour obtenir un échantillon homogène.

Remarque : Si le volume de l'échantillon de sédiments n'est pas de 5 mL, on devrait ajuster le volume de la SAOB afin qu'il corresponde au volume des sédiments à analyser, c'est-à-dire pour maintenir un rapport de 1:1. Par exemple, 3 mL de sédiments nécessitent 3 mL de SAOB.

- 5 Enlever l'EIS de la solution d'entreposage, rincer à l'eau désionisée et assécher avec un chiffon absorbant.
- 6 Insérer l'EIS et la sonde CAT à mi-chemin dans l'échantillon et démarrer le chronomètre (réglé à 2 minutes).

Remarque : Dans le cas des sédiments boueux, il est difficile de voir si les particules se sont déposées après avoir remué l'échantillon, et c'est pourquoi il faut placer l'EIS au milieu de l'échantillon. Cependant, dans le cas des sédiments sableux, la membrane de détection de l'EIS doit demeurer dans la phase aqueuse et ne pas entrer en contact avec les particules décantées, car on a observé que la lecture des concentrations de sulfures augmente lorsque cela se produit.

- 7 Augmenter lentement la température de l'échantillon jusqu'à la température d'étalonnage, en utilisant la chaleur de vos mains, tout en surveillant les valeurs mV et ion.
- 8 Si la température de l'échantillon dépasse la température d'étalonnage pendant l'analyse, plonger brièvement la fiole dans le bain de glace afin d'abaisser la température légèrement sous la température d'étalonnage, puis augmenter doucement sa température à la chaleur de votre main.
 - Si on obtient une lecture stable à l'intérieur de la fenêtre de 2 minutes et que l'échantillon est à la température d'étalonnage, consigner sur la fiche d'analyse la concentration affichée sur l'écran ion du compteur, puis la lecture en mV.
 - Cependant, si on n'obtient pas de lecture stable en deçà de 2 minutes (p. ex. la lecture en mV ne cesse de diminuer), mais que l'échantillon est à la température d'étalonnage, consigner la concentration d'échantillon obtenue et la lecture en mV, et signaler l'échantillon de manière appropriée.
 - Si la température d'étalonnage ne peut être atteinte en deçà de 2 minutes, consigner les lectures de concentration et de mV, et signaler le résultat pour signaler à l'organisme de réglementation que l'échantillon a pris plus de 2 minutes pour se stabiliser et atteindre la température d'étalonnage.
- 9 Retirer l'EIS et la sonde CAT de l'échantillon, rincer les deux à l'eau désionisée, puis placer l'EIS dans la solution d'entreposage.
- 10 Répéter les étapes 2 à 9 pour le reste des échantillons.

-
- 11 Multiplier toutes les concentrations par 10x pour obtenir les concentrations correctes de sulfures.
 - 12 Si tous les échantillons sont analysés dans les 2 heures suivant l'étalonnage de l'EIS, on peut terminer l'analyse. Toutefois, si on prévoit que l'analyse durera plus de 2 heures, il faut vérifier le rendement de l'EIS en utilisant une solution d'étalonnage fraîchement préparée à la plus faible concentration (100 μ M) (Thermo Scientific, 2009). Si la variation est > 4 %, il faudra alors réétalonner l'EIS. Sinon, on peut poursuivre l'analyse des échantillons.

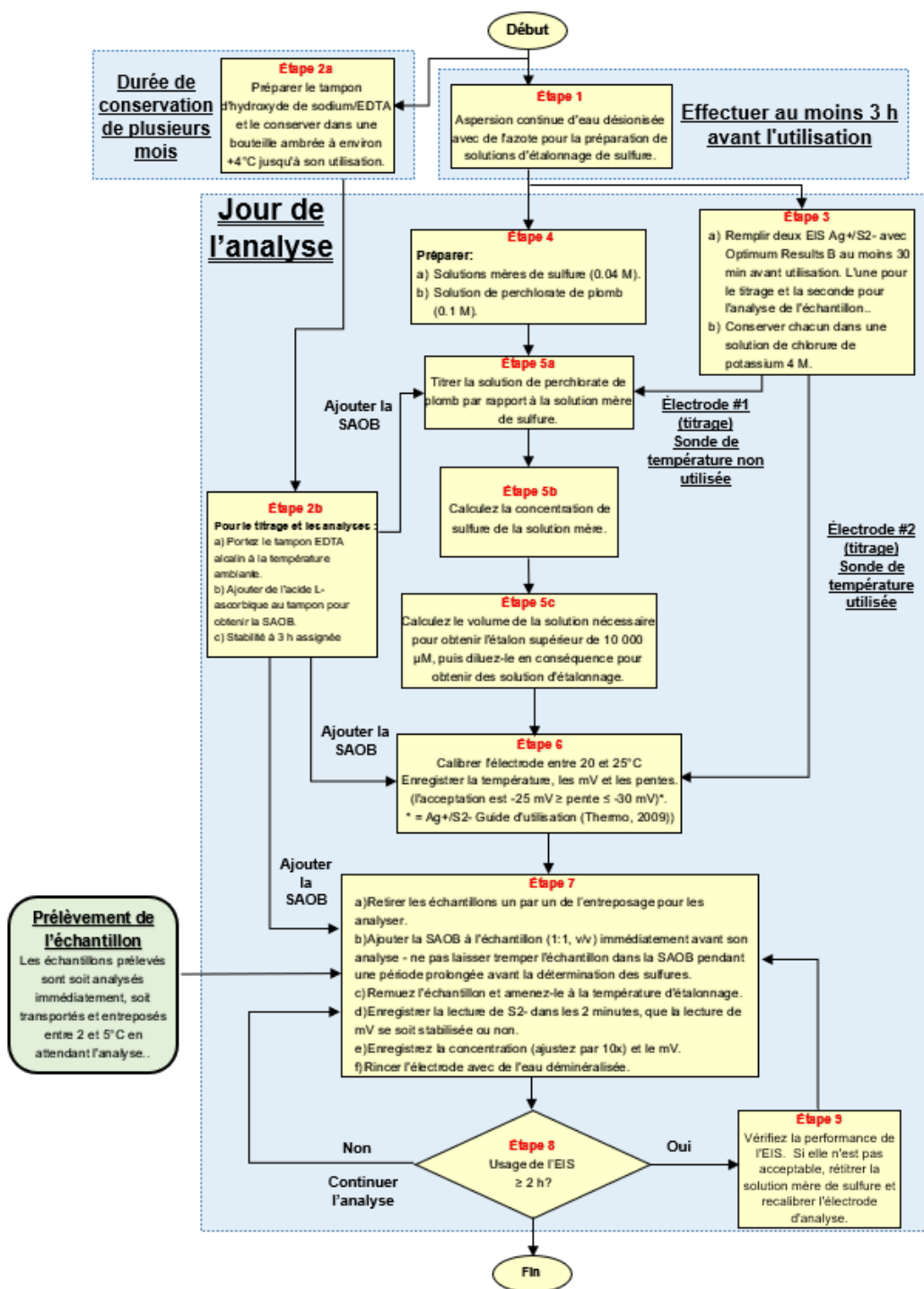


Figure A. Diagramme décrivant l'analyse des échantillons de sédiments pour la mesure des sulfures libres totaux.

Fiche de titrage de la solution mère de sulfures

(0,04 M = 0,96072 g dans 100 mL ou quantité équivalente)

(0,1 M = 1,15038 g dans 25 mL ou quantité équivalente)

Nonahydrate de sulfure de sodium (g):
(MW = 240.18)

Trihydrate de perchlorate de plomb (II) (g):
(MW = 460.15)

Titration					
Volume de perchlorate de plomb (mL)	Vol. cumulatif (mL)	mV	Volume de perchlorate de plomb (mL)	Vol. cumulatif (mL)	mV
0	0		0.1	10.6	
2	2		0.1	10.7	
2	4		0.1	10.8	
2	6		0.1	10.9	
2	8		0.1	11.0	
1	9		0.1	11.1	
0.5	9.5		0.1	11.2	
0.1	9.6		0.1	11.3	
0.1	9.7		0.1	11.4	
0.1	9.8		0.1	11.5	
0.1	9.9		0.1	11.6	
0.1	10.0		0.1	11.7	
0.1	10.1		0.1	11.8	
0.1	10.2		0.1	11.9	
0.1	10.3		0.1	12.0	
0.1	10.4		0.1	12.1	
0.1	10.5		0.1	12.2	

Concentration de la solution mère en poids

$$\text{Conc. (M)} = \frac{\text{Wt Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{240.18} \times \frac{1000}{\text{Volume du flacon (mL)}}$$

Concentration de perchlorate de plomb

$$\text{Conc.} = \frac{\text{Wt Pb(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{460.15} \times \frac{1000}{\text{Volume du flacon (mL)}}$$

Concentration de la solution mère par titrage

$$\text{Conc. (M)} = \frac{\text{Vol Pb(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times \text{Conc Pb(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Vol Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$

Pureté chimique calculée

$$\text{Pureté (\%)} = \frac{\text{Concentration par titrage}}{\text{Concentration par poids}} \times 100$$

Figure B. Modèle de fiche pour le titrage de la solution mère de sulfures préparée.

Étalonnage de l'EIS				
Température d'étalonnage (°C)	Concentration de sulfures (µM)	Étalonné sur l'appareil sous la forme:	mV	Pente d'un point à l'autre (mV)
	100	10		
	500	50		100 µM à 500 µM
	1000	100		500 µM à 1 000 µM
	5000	500		1 000 µM à 5 000 µM
	10000	1000		5 000 µM à 10 000 µM

* = La plage d'acceptabilité est de -25 mV à -30 mV.

Figure C. Modèle de fiche pour l'étalonnage des EIS.

ANNEXE 2. COMPARAISON DES PROCÉDURES UTILISÉES PAR LES CHERCHEURS ET LES ORGANISMES DE RÉGLEMENTATION POUR MESURER LES SULFURES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
Étape 1	Désoxygénation de l'eau	Empêche l'oxydation des sulfures pendant la préparation des étalons.	Le type d'eau utilisé n'est pas mentionné. La désoxygénation de l'eau n'est pas mentionnée.	De l'eau désionisée est utilisée. Dégazage avec un fin courant d'azote pendant 10 minutes.	De l'eau désionisée est utilisée (18,2 MΩ·cm). Dégazage continu à l'azote au moins 3 heures avant l'utilisation et pendant l'utilisation.	De l'eau désionisée ou distillée est utilisée. La PON ne décrit pas la méthode de désoxygénation.	De l'eau désionisée ou distillée est utilisée. La PON ne décrit pas la méthode de désoxygénation.	De l'eau désionisée ou distillée est utilisée. La PON ne décrit pas la méthode de désoxygénation.
Étape 2	Préparation du tampon antioxydant sulfuré (SAOB)	Une fois ajouté à l'échantillon : Le H ₂ S et le HS ⁻ forment du S ²⁻ , qui	Soit : Solution achetée – aucun autre détail. où : 20 g de NaOH/17,9 g	Fait référence au document de Wildish et al. (1999) sur l'analyse des sulfures.	Préparé à l'interne. 160 g de NaOH/150 g d'EDTA dans 2 L d'eau désionisée – stabilité possible	Préparé à l'interne. Fait référence à Wildish et al. (1999). Si elle est préparée à l'avance, la	Préparé à l'interne. Fait référence à Wildish et al. (1999) pour la méthode de préparation.	Préparé à l'interne. Même méthode que celle décrite dans Wildish et al. (1999). Utilisation d'eau désionisée et

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
		sera détecté par l'EIS. Retarde l'oxydation des sulfures dans les échantillons pendant l'analyse. Agit comme tampon ajusteur de la force ionique pour augmenter la force ionique de l'échantillon afin que la concentrati	de Na₂EDTA·2H₂O dans 250 mL d'eau distillée – pas d'information sur la date d'expiration. Avant utilisation, ajout de 8,75 g d'acide L-ascorbique au tampon. Durée de conservation de 3 heures.		pour plusieurs mois s'il est entreposé à environ +4 °C (information sur le produit de Sigma-Aldrich). Avant utilisation, ajout de 0,875 g d'acide L-ascorbique pour chaque lot de 25 mL de tampon. Durée de conservation d'au moins 3 heures.	SAOB doit être conservée au réfrigérateur. Si elle est préparée le jour de l'analyse, elle doit être refroidie à la température ambiante avant d'être utilisée. La SOAB et l'acide L-ascorbique sont combinés avant l'analyse. Stable pendant 3 heures ou renouvellement du lot en cas de changement de couleur.	Indique que la SAOB doit être refroidie à une température comprise entre 2 et 5 °C avant d'être utilisée en raison d'une réaction exothermique lors de la préparation. La SOAB et l'acide L-ascorbique sont combinés avant l'étalonnage. Durée de conservation de 3 heures. Sinon, préparation d'une solution	dégazée. Entreposage à l'obscurité à +4 °C après l'ajout de l'acide L-ascorbique. Mentionne que l'eau désionisée doit être à une température similaire à celle de l'échantillon de sédiments analysé. Durée de conservation de 3 heures pour la SAOB. Durée de conservation de 7 jours pour l'EDTA alcalin, un composant du tampon SAOB

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
		on d'ions puisse être mesurée.					fraîche lorsque la couleur change.	(c.-à-d. sans l'acide L-ascorbique).
Étape 3	Ajout de l'électrolyte et conditionnement de l'EIS	La solution de remplissage agit comme conducteur potentiel entre la membrane de détection et l'élément de référence de l'EIS.	Électrode à demi-cellule $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ d'Orion, modèle 9416, avec électrode de référence 90-01 d'Orion. La solution de remplissage 90-00-01 d'Orion a été utilisée. Remplissage 24 heures avant l'utilisation. La solution d'entreposage de l'EIS n'est	Électrode combinée Orion #9616 ($\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$). Remplissage avec la solution Optimum Results A ou B. Le temps écoulé entre le remplissage et l'utilisation n'est pas indiqué. La solution d'entreposage	EIS combinée à l'état solide $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ Ionplus® Sure-Flow® (9616BNWP). La solution de remplissage Optimum Results B d'Orion est utilisée. Remplissage entre 30 minutes et 24 heures avant l'utilisation. Remarque : Le fabricant ne mentionne pas de période de	EIS combinée à l'état solide $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ Ionplus® Sure-Flow® (9616BNWP). La solution de remplissage Optimum Results B d'Orion est utilisée. Remplissage au moins 24 heures avant l'utilisation. La solution d'entreposage de l'EIS n'est	EIS combinée à l'état solide $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ Ionplus® Sure-Flow® (9616BNWP). La solution de remplissage Optimum Results B d'Orion est utilisée. Remplissage au moins 24 heures avant l'utilisation. La solution d'entreposage de l'EIS n'est	Aucune information précise sur la marque et le modèle d'EIS utilisée. La solution de remplissage utilisée dépend du type d'EIS utilisé (p. ex. si c'est une EIS 9616BNWP d'Orion, on utilise alors la solution d'Orion Optimum Results A). Remplissage au moins 30 minutes avant l'utilisation.

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
			pas mentionnée.	ge de l'EIS n'est pas mentionnée.	stabilisation après l'ajout de la solution de remplissage. EIS entreposée dans une solution de KCl saturée (4 M).	pas mentionnée.	pas mentionnée.	La solution d'entreposage de l'EIS n'est pas mentionnée.
Étape 4	Préparation de la solution mère de sulfures	Utilisée pour préparer les solutions d'étalonnage.	Soit : Solution de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de 3 % achetée. ou : Solution de 0,01 M préparée en pesant 0,2402 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans une fiole jaugée de 100 mL, et complétée au	Aucun détail. Fait référence à Wildish et al. (1999).	Préparée à l'interne. Solution mère de 0,04 M de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – le poids du produit chimique requis est corrigé pour maintenir la pureté. Peut être entreposée à la température ambiante et utilisée le jour	Préparée à l'interne. Fait référence à Wildish et al. (1999) Solution mère de sulfures de 0,01 M préparée. Entreposée sous azote à l'obscurité jusqu'à l'utilisation – aucune donnée	Aucun détail. Fait référence à Wildish et al. (1999).	Solution de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 0,01 M. Pesée au préalable (0,2402 g) dans des fioles remplies de N_2 ou de He, et complétée au volume (100 mL) avec de l'eau désionisée dégazée. Durée de conservation de 48 heures (au

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
			volume avec de l'eau distillée. Durée de conservation de 48 heures à l'obscurité.		de l'analyse si elle est titrée de nouveau.	sur la durée de conservation.		frais, à l'obscurité, avec expulsion de l'air). La quantité pesée n'est pas corrigée en fonction de la pureté.
	Préparation du titrant	Titrant pour le titrage de la solution mère de sulfures préparée.	Aucune préparation.	Aucune préparation.	Perchlorate de plomb (II) trihydraté à 0,1 M.	Non mentionnée.	Non mentionnée.	Non mentionnée.
Étape 5a	Titration de la solution mère de sulfures	Pour déterminer la concentration de sulfures dans la solution	Non effectué.	Étalon de nonahydrate de sulfure de sodium (0,03 M) titré avec un étalon de perchlorate de plomb	Solution mère de nonahydrate de sulfure de sodium (0,04 M) titrée avec du perchlorate de plomb (II) (0,1 M).	Non mentionné.	Non mentionné.	Non mentionné.

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
		mère préparée.		hexahydrate acheté (0,1 M, Orion 948206).				
Étape 5b	Calcul de la concentration de la solution mère	La concentration de sulfures est déterminée pour permettre la préparation des solutions d'étalonnage.	Les étalons sont préparés dans de l'eau distillée. Trois solutions d'étalonnage: 100, 1 000 et 10 000 µM. Aucune information sur la durée de conservation.	Aucune mention de l'eau utilisée, mais on presume que l'eau distillée est utilisée, car on suit la procédure de 1999. Solution de 0,1 M (solution mère préparée) pour une plage de	Solutions d'étalonnage préparées dans de l'eau désionisée dégazée (18,2 MΩ·cm). Cinq solutions d'étalonnage : 100, 500, 1 000, 5 000 et 10 000 µM. Utilisée immédiatement après la préparation.	Solutions d'étalonnage préparées avec de l'eau dégazée (distillée ou désionisée). Cinq solutions d'étalonnage : 100, 500, 1 000, 5 000 et 10 000 µM. Aucune information sur la durée de conservation.	Solutions d'étalonnage préparées avec de l'eau dégazée (distillée ou désionisée). Cinq solutions d'étalonnage : 100, 500, 1 000, 5 000 et 10 000 µM. Aucune information sur la durée de conservation.	Solutions d'étalonnage préparées dans de l'eau désionisée dégazée. Trois solutions d'étalonnage: 100, 1 000 et 10 000 µM. Étalon de 10 µM préparé au besoin. Durée de conservation de 3 heures pour les solutions
	Préparation des solutions d'étalonnage	Les solutions préparées sont utilisées pour						

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
		étalonner l'électrode afin d'assurer la quantification exacte des sulfures dans les échantillons.		concentrations de 10 000, 1 000 et 100 µM (3 solutions d'étalonnage). Solutions d'étalonnage de 50 à 100 µM pour les échantillons <100 µM. Aucune information sur la durée de conservation.				d'étalonnage de 100 et 1 000 µM. Dilutions, 10 mL + 90 mL d'eau dégazée.
Étape 6	Étalonnage de l'EIS	Pour garantir que le rendement	Compteur Accumet AP25 pour le pH, le	Aucun détail, mais l'article fait référence à	Compteur Accumet AP25 pour le pH, le potentiel	Compteur Accumet AP63 ou compteur Accumet	Compteur Accumet AP63 ou compteur Accumet	Le type de compteur utilisé n'est pas indiqué.

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
		de l'électrode est à l'intérieur des spécifications du fabricant, afin de quantifier avec exactitude les sulfures.	potentiel d'oxydoréduction et l'activité ionique. Aucune mention de sonde de compensation de température. Aucune mention de plage de températures pour l'étalonnage. Des solutions d'étalonnage de 100 et 1 000 µM sont employées.	Wildish et al. (1999).	d'oxydoréduction et l'activité ionique. Sonde de compensation de température Accumet CAT (13-620-19). Vol. éch.:SAOB (1:1, v/v). L'étalonnage devrait être vérifié après 2 heures (selon la recommandation du fabricant). Agiter en tournant doucement les échantillons, sans les secouer.	AP125 pour le pH, le potentiel d'oxydoréduction et l'activité ionique. Sonde de compensation de température Accumet CAT (13-620-19). Vol. éch.:SAOB (1:1, v/v). Utilisation jusqu'à pendant 3 heures avant le réétalonnage. Agiter en tournant doucement les échantillons, sans les secouer.	AP125 pour le pH, le potentiel d'oxydoréduction et l'activité ionique. Sonde de compensation de température Accumet CAT (13-620-19). Vol. éch.:SAOB (1:1, v/v). Étalonnage stable pendant 3 heures. Agiter en tournant ou remuer pour mélanger l'échantillon. Étalonner entre 20 et 25 °C.	Aucune mention de sonde de compensation de température. Aucune mention de plage de températures pour l'étalonnage. Vol. éch.:SAOB (1:1, v/v). Étalonnage toutes les 3 heures et lorsqu'on change de site aquacole. Acceptabilité de la pente : -27 à -33 mV.

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
			Vol. éch.:SAOB (1:1, v/v). Aucune mention de vérification de l'étalonnage.		Étalonner entre 20 et 25 °C. Enregistrer les valeurs mV et les pentes. Calculer les pentes pour les changements par un facteur de 10 des solutions d'étalonnage (500 et 5000 µM, plus 1 000 et 10000 µM). Plage d'acceptabilité : -25 à -30 mV).	Étalonner entre 20 et 25 °C. Enregistrer les mV pour chaque solution d'étalonnage, et la pente pour l'étalon de 10 000 µM (acceptabilité de -27 à -33 mV). Calculer le changement de pente par un facteur de 10 (acceptabilité : -25 à -30 mV). Multiplier les concentrations de sulfures par 10, car on	Enregistrer les lectures en µM et en mV lorsque la température cible est atteinte pour chaque solution d'étalonnage. Enregistrer la pente affichée après 500 µM (doit être entre -27 et -33). Les valeurs affichées en µM doivent être multipliées par 10, selon le compteur utilisé. Calculer les changements	

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
						utilise le compteur AP63 ou AP125.	en mV par un facteur de 10 pour vérifier le bon fonctionnement de l'EIS (acceptabilité : -25 à -30 mV). Acceptabilité de la pente à 10,000 µM : entre -27 et -33 mV.	
Étape 7	Analyse de l'échantillon	Déterminer avec exactitude la concentration de sulfures dans les échantillons prélevés aux fins de	Prélever par seringue des échantillons (entreposés à l'obscurité sur la glace), et les analyser ≤ 3 heures après le prélèvement. Ou encore,	Comparaison interlaboratoire des méthodes d'analyse; aucune procédure détaillée de l'analyse proprement	Prélever à la seringue des échantillons (entreposés dans une glacière avec des blocs réfrigérants), et échantillons analysés le jour	Les échantillons dans les seringues sont entreposés à 2 – 5 °C à l'obscurité, et l'analyse est réalisée dans les 72 heures	Les échantillons dans les seringues sont entreposés à 2 – 5 °C à l'obscurité, et l'analyse est réalisée dans les 72 heures	Pas d'entreposage – les échantillons de sédiments sont analysés dans les 5 minutes suivant leur prélèvement. SAOB ajoutée aux sédiments dans un rapport de 1:1 (v/v) –

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
		surveillance réglementaire ou de collecte de données scientifiques.	entreposer les carottes entières sur la glace si un entreposage > 3 heures est requis. Ajouter 5 mL de SAOB à 5 mL de sédiments. Secouer l'échantillon. Placer l'EIS dans l'échantillon et mélanger. Aucune mention de lecture de l'échantillon à la température d'étalonnage.	dite des échantillons, mais on fait référence à Wildish et al. (1999).	du prélèvement (≤ 6 heures). Ajouter 5 mL d'échantillon à 5 mL de SAOB. Remuer l'échantillon avec une tige en verre. Insérer l'EIS dans l'échantillon (sur environ 1/3 de la hauteur de tout l'échantillon) et agiter en tournant l'échantillon. Amener l'échantillon à la température d'étalonnage.	suivant le prélèvement. Les sédiments sont analysés par lots de 5 mL. Ajouter la SAOB + l'acide L-ascorbique aux sédiments dans un rapport de 1:1 (v/v). Agiter en tournant ou remuer les échantillons, sans les secouer. Aucune mention de l'insertion de l'électrode	suivant le prélèvement. Les sédiments sont analysés par lots de 3 mL. Ajouter la SAOB + l'acide L-ascorbique aux sédiments dans un rapport de 1:1 (v/v). Agiter en tournant ou remuer les échantillons, sans les secouer. Aucune mention de l'insertion de	10 mL de SAOB dans un cylindre gradué, puis ajout de sédiments jusqu'à la marque de 20 mL. Remuer l'échantillon. Insérer l'électrode et remuer l'échantillon avec celle-ci. S'assurer que la pointe de l'électrode est recouverte par la bouillie de l'échantillon. Aucune mention de la lecture de l'échantillon à la température d'étalonnage. Prendre les lectures

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
			Environ 1 minute pour atteindre la stabilisation. On ne mentionne pas qu'il faut multiplier les résultats par 10 pour obtenir des lectures ajustées. Rinçage de l'électrode avec de l'eau distillée et assèchement avec un chiffon absorbant.		Prendre les mesures de concentrations de sulfures en deçà de 2 minutes (utilisation d'un chronomètre) après l'insertion de l'EIS dans l'échantillon. Enregistrer les mV et les concentrations d'ions (x10 pour les concentrations ajustées). Rincer l'électrode entre les mesures des échantillons, avec de l'eau	dans l'échantillon. Amener l'échantillon à la température d'étalonnage. Les lectures de concentrations de sulfures sont prises après stabilisation (en deçà de 2 minutes). Enregistrer les mV et les concentrations d'ions (x10 pour les concentrations ajustées). Rincer l'électrode avec de l'eau	l'EIS dans l'échantillon. Amener l'échantillon à la température d'étalonnage. Prendre les lectures en deçà de 2 minutes, que les lectures soient ou non stabilisées, ou jusqu'à la température d'analyse. Enregistrer les mV et les concentrations d'ions (x10 pour les concentrations ajustées).	lorsqu'elles se stabilisent (1 à 4 minutes). Aucune mention de l'enregistrement des mV ou des concentrations, ou de l'ajustement des concentrations avec un facteur x10. Nettoyer l'EIS, puis l'insérer dans l'échantillon suivant. Mentionne une durée de stabilisation typique des électrodes de 1 à 4 minutes, mais mentionne

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
					désionisée et assécher.	distillée entre les mesures et assécher avec un chiffon absorbant.	Rincer l'électrode entre les échantillons avec de l'eau distillée et assécher avec un chiffon absorbant.	également que si l'électrode ne se stabilise pas en deçà de 1 à 2 minutes, il faut la vérifier avec un étalon de sulfures. Si l'écart est > 20 %, il faut alors réétalonner l'appareil.
Étapes 8 et 9	Vérification de l'étalonnage (temps d'analyse ≥ 2 heures?)	Le fabricant indique une limite de 2 heures pour l'utilisation de l'EIS, avant de vérifier son rendement.	Aucune mention de la limite de temps pour l'analyse avant la vérification ou le réétalonnage de l'EIS. Cependant, on indique que le compteur	Aucun détail, mais on fait référence à Wildish et al. (1999).	Vérifier et réétalonner l'EIS selon les instructions du fabricant, le cas échéant.	Utiliser pendant un maximum de 3 heures (mesure du premier au dernier échantillon), puis réétalonner.	Indique que l'étalonnage est stable pour au plus 3 heures.	Aucune mention de la limite de temps d'analyse avant la vérification ou le réétalonnage de l'EIS. L'EIS doit être étalonné avant le début de chaque analyse d'échantillons.

Organigramme de la procédure		Justification de la procédure	Chercheurs			Organismes de réglementation		
			Wildish et al. (1999)	Wildish et al. (2004)	Chang et al. (2014)	PON du MEGL du N.-B. (2018)	PON du MPA de la N.-É. (2021)	Colombie-Britannique (RAA, annexe 8 du Document d'orientation relatif au <i>Règlement sur les activités d'aquaculture</i>) (2018b)
		Réétalonner si l'écart-type le plus faible des étalons de sulfures a changé de 4 %.	devrait être réétalonner avant chaque nouvelle analyse d'un lot d'échantillons.					Réétalonner au moins toutes les 3 heures pendant une session d'analyse. Vérifier le rendement si l'écart de l'étalon de S²⁻ dilué est plus grand que la valeur prévue, puis réétalonner l'EIS. Effectuer un contrôle de qualité à tous les 20 échantillons, ou une fois par lot (si les échantillons < 20).