

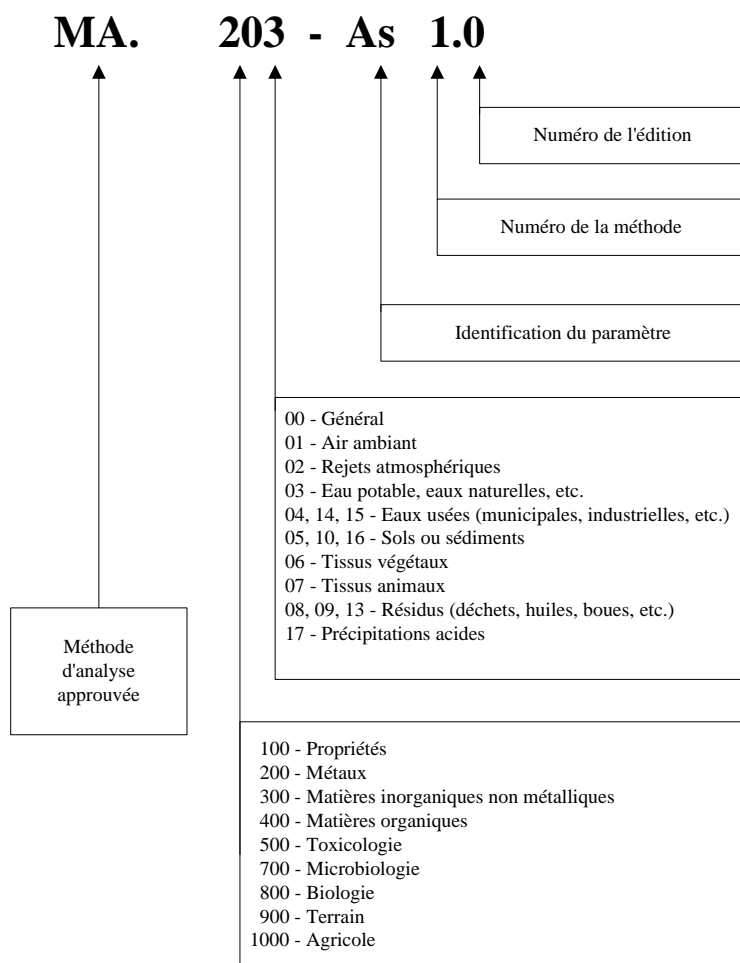
Méthode d'analyse



MA. 300 – CN 1.2

Détermination des cyanures : méthode colorimétrique automatisée avec l'acide isonicotinique et l'acide barbiturique – distillation manuelle

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est identifiée par l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. L'indice peut également être augmenté si une révision entraîne des modifications en profondeur. La date de révision d'une méthode est suivie d'un chiffre indiquant la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des cyanures : méthode colorimétrique automatisée avec l'acide isonicotinique et l'acide barbiturique – distillation manuelle, MA. 300 – CN 1.2, Rév. 2,
Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, 2012,
24 p.

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

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	13
7.1. Préparation de l'échantillon	13
7.2. Titration des cyanures dans la solution mère	13
7.3. Système de distillation avec ballon	14
7.4. Système de microdistillation	17
7.5. Dosage	18
7.6. Préparation spéciale de la verrerie	19
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	19
8.1. Cyanures disponibles	19
8.2. Cyanure d'hydrogène	20
8.3. Cyanure totaux	20
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	21
10. BIBLIOGRAPHIE	21
FIGURE 1 - Schéma du montage pour la distillation des cyanures	23
FIGURE 2 - Schéma du montage automatisé pour le dosage des cyanures	24

INTRODUCTION

Les cyanures sont peu communs à l'état naturel. L'espèce chimique dépend en grande partie du pH, de la température, de l'oxygène dissous, de la salinité et des autres ions présents.

La présence des cyanures dans les eaux naturelles est surtout liée aux rejets industriels. Les principales sources de contamination se trouvent dans les effluents provenant des installations d'extraction des métaux, des procédés d'électrodéposition, du lessivage des résidus miniers, des cokeries et des fabriques de gaz ainsi que des différentes usines de produits chimiques.

L'ion cyanure simple CN^- et l'acide cyanhydrique HCN sont les formes les plus toxiques par ingestion, par inhalation et par absorption cutanée. Les cyanures complexes peuvent se décomposer pour former du cyanure libre et sont importants en termes de pollution potentielle.

Cette méthode est tirée du *Standard Method for the Evaluation of Water and Wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des cyanures dans les échantillons aqueux et dans les solides.

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

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquide	0,004 mg/l	0,004 à 0,20 mg/l
solide	1,3 mg/kg	1,3 à 40 mg/kg

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

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquide	0,003 mg/l	0,003 à 0,20 mg/l
solide	0,2 mg/kg	0,2 à 2,0 mg/kg

La limite de détection rapportée et le domaine d'application pour le cyanure d'hydrogène sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquide	0,9 mg/kg HCN	0,09 à 5,0 mg/kg HCN
solide	0,9 mg/kg HCN	0,09 à 5,0 mg/kg HCN

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination des cyanures s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à distiller l'échantillon pour éliminer les interférences et dissocier la plupart des complexes cyanurés.

Dans la seconde étape, les cyanures extraits sont libérés sous forme d'acide cyanhydrique et réagissent avec une solution de chloramine-T en milieu tamponné pour former du chlorure de cyanogène. Le chlorure de cyanogène ainsi formé réagit avec de l'acide isonicotinique et de l'acide barbiturique pour former un complexe rouge dont l'absorbance à 600 nm est proportionnelle à la concentration des cyanures.

3. INTERFÉRENCE

La plupart des interférences sont éliminées lors de la distillation et l'interférence causée par les sulfures est éliminée par l'ajout de CdCl₂ dans la fiole contenant le distillat.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* accessible sur le site Internet du CEAEQ.

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

Pour les échantillons aqueux, ajouter du NaOH jusqu'à pH > 12. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 14 jours.

Pour les solides, aucun agent de conservation n'est requis. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. APPAREILLAGE

5.1. Système pour la distillation manuelle des cyanures (figure 1) ou système de microdistillation.

5.2. Système automatisé pour le dosage des cyanures incluant :

- échantillonneur;
- pompe péristaltique;
- système pour la réaction;
- colorimètre muni de filtres de longueur d'onde de 600 nm;
- bain d'huile chauffant à 125 °C muni d'un serpentín à distillation en verre.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'avis contraire.

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

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

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide sulfurique, H₂SO₄ (pour la détermination des cyanures totaux seulement) (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Acide acétique, CH₃COOH (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 64-19-7)
- 6.4. Acide barbiturique (CAS n° 67-52-7)
- 6.5. Acide citrique anhydre (CAS n° 77-92-9)
- 6.6. Acide isonicotinique, C₆H₅NO₂ (CAS n° 59-67-6)
- 6.7. Acide sulfamique (pour la détermination des cyanures totaux dans les liquides) (CAS n° 5329-14-6)
- 6.8. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.9. Cyanure de potassium, KCN (CAS n° 151-50-8)
- 6.10. Nitrate d'argent, AgNO₃ (CAS n° 7761-88-8)
- 6.11. Chloramine-T trihydraté (CAS n° 7080-50-4)
- 6.12. Hydrogénophthalate de potassium (biphthalate de potassium) (CAS n° 877-24-7)
- 6.13. Acétate de sodium, CH₃COONa•3H₂O (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 6131-90-4)

- 6.14. Acétate de zinc, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 5970-45-6)
- 6.15. Carbonate de plomb, $PbCO_3$, (CAS n° 598-63-0)
- 6.16. Chlorure de cadmium, $CdCl_2$ (CAS n° 10108-64-2)
- 6.17. Chlorure de potassium, KCl (pour la détermination du cyanure d'hydrogène seulement) (CAS n° 7447-40-7)
- 6.18. Chlorure de magnésium, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (pour la détermination des cyanures totaux dans les solides seulement) (CAS n° 7791-18-6)
- 6.19. Rouge de méthyle (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 493-52-7)
- 6.20. Méthanol, CH_3OH (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 67-56-1)
- 6.21. Brij-35[®] 30 % (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)
- 6.22. Solution de p-diméthylaminobenzalrhodanine 0,02 % dans l'acétone (pour le titrage des cyanures)
- 6.23. Solution d'hydroxyde de sodium 2,5 M (pour le réactif de distillation de l'instrument)
- Peser exactement environ 100 g de NaOH (*cf.* 6.8) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- Cette solution se conserve 1 an.
- 6.24. Solution d'hydroxyde de sodium 1 M (pour la détermination des cyanures dans les échantillons solides)
- Peser exactement environ 40 g de NaOH (*cf.* 6.8) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- Cette solution se conserve 3 mois.
- 6.25. Solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M
- Peser exactement environ 4 g de NaOH (*cf.* 6.8) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.26. Solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M (pour la détermination des cyanures disponibles, des cyanures totaux et du cyanure d'hydrogène)

Peser exactement environ 2 g de NaOH (cf. 6.8) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.27. Solution de captage pour la microdistillation

Peser exactement environ 1,2 g de NaOH (cf. 6.8) et 0,12 g de PbCO_3 (cf. 6.15) et dissoudre dans environ 180 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.28. Solution d'acide acétique 20 % (V/V) (pour la détermination des cyanures disponibles seulement)

Diluer 20 ml d'acide acétique (cf. 6.3) dans environ 80 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau.

- 6.29. Solution tampon d'acétate, pH 4,5 (pour la détermination des cyanures disponibles seulement)

Peser exactement environ 410 g d'acétate de sodium (cf. 6.13) et dissoudre dans 500 ml d'eau. Ajouter lentement l'acide acétique (cf. 6.3) jusqu'à un pH près de 4,5. Ajuster le pH à 4,5 avec une solution d'acide acétique 20 % (V/V) (cf. 6.28) ou de NaOH 0,05 M (cf. 6.26) selon le cas.

Cette solution se conserve 2 ans.

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

Peser exactement environ 100 g de CdCl_2 (cf. 6.16) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.31. Solution d'acétate de zinc, 2 N (pour la détermination des cyanures disponibles seulement)

Peser exactement environ 220 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.14) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau en chauffant légèrement. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.32. Solution indicatrice de rouge de méthyle (pour la détermination des cyanures disponibles seulement)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : peser exactement environ 0,02 g de rouge de méthyle (cf. 6.19) et dissoudre dans 60 ml de méthanol (cf. 6.20). Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.33. Solution d'acide chlorhydrique 2 M (pour la détermination du cyanure d'hydrogène seulement)

Diluer 165 ml de HCl (*cf.* 6.1) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.34. Solution d'acide chlorhydrique 1 M

Diluer 8,3 ml de HCl (*cf.* 6.1) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

- 6.35. Solution de chlorure de potassium 2 M (pour la détermination du cyanure d'hydrogène seulement)

Peser exactement environ 150 g de KCl (*cf.* 6.17) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.36. Solution tampon à pH 2,0 (pour la détermination du cyanure d'hydrogène seulement)

Ajouter 25 ml de la solution de KCl 2 M (*cf.* 6.35) et 6,5 ml de la solution de HCl 2 M (*cf.* 6.33) à environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajuster le pH à 2,0 si nécessaire avec la solution de NaOH 0,05 M (*cf.* 6.26) ou la solution de HCl 2 M (*cf.* 6.33)

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.37. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V) (pour la détermination des cyanures totaux seulement)

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, verser lentement 500 ml de H₂SO₄ (*cf.* 6.2) dans environ 400 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.38. Solution de chlorure de magnésium 2,5 M (pour la détermination des cyanures totaux pour les solides seulement)

Peser exactement environ 510 g de MgCl₂•6H₂O (*cf.* 6.18) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.39. Réactif de distillation de l'instrument

Peser exactement environ 50 g d'acide citrique (*cf.* 6.5) et dissoudre dans environ 700 ml d'eau. Ajouter 120 ml de la solution de NaOH 2,5 M (*cf.* 6.23). Ajuster le pH à 3,8 avec de l'acide chlorhydrique 1 M (*cf.* 6.34) ou une solution de NaOH 1 M (*cf.* 6.24). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.40. Solution tampon à pH 5,2

Peser exactement environ 2,3 g de NaOH (*cf.* 6.8) et dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Ajouter exactement environ 20,5 g d'hydrogénophthalate de potassium (*cf.* 6.12) et diluer à environ 975 ml avec de l'eau. Si nécessaire, ajuster le pH à 5,2 avec une solution

de HCl 1 M (cf. 6.34) ou une solution de NaOH 1 M (cf. 6.24). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajouter 1,0 ml de Brij-35[®] 30 % (cf. 6.21).

Cette solution se conserve 3 mois à 4 °C.

6.41. Solution de chloramine-T

Peser exactement environ 0,4 g de chloramine-T (cf. 6.11) et dissoudre dans environ 80 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau. Si la solution devient turbide, la refaire.

Cette solution se conserve à 4 °C.

6.42. Solution pour le réactif colorimétrique

Dans un bécher de 1 litre, peser exactement environ 7 g de NaOH (cf. 6.8) et dissoudre dans environ 100 ml d'eau. Peser exactement environ 15,0 g d'acide barbiturique (cf. 6.4) et dissoudre dans le bécher. Peser exactement environ 13,6 g d'acide isonicotinique (cf. 6.6) et dissoudre dans le bécher. Diluer à environ 975 ml avec de l'eau. Ajuster, si nécessaire, à un pH de 5,2 avec la solution de HCl 1 M (cf. 6.34) ou avec la solution de NaOH 1 M (cf. 6.24). Transférer le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Mélanger énergiquement pendant 1 heure à 30 °C. Filtrer la solution avec un filtre Whatman 934 AH.

Cette solution se conserve 6 mois à 4 °C dans une bouteille ambrée.

6.43. Solution de nitrate d'argent 0,014 N (pour le titrage de la solution de KCN)

Utiliser une solution commerciale de 0,014 N ou la préparer comme suit : peser exactement environ 2,395 g de AgNO₃ (cf. 6.10) et dissoudre dans 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.44. Solution mère de cyanures de 100 mg/l CN

Utiliser une solution étalon commerciale de 100 mg/l de cyanures ou la préparer comme suit : peser exactement environ 0,250 g de KCN (cf. 6.9) et dissoudre dans environ 800 ml d'une solution de NaOH 0,05 M (cf. 6.26). Compléter à 1 000 ml avec la solution de NaOH 0,05 M (cf. 6.26).

Cette solution se conserve 1 an à 4 °C. Cependant, sa concentration doit être vérifiée par titrage tous les six mois.

6.45. Solution intermédiaire de cyanures de 10 mg/l CN

À partir de la solution étalon de cyanures de 100 mg/l CN (cf. 6.44), préparer une solution intermédiaire de cyanures de 10 mg/l CN. Compléter au volume avec la solution de NaOH 0,05 M (cf. 6.26).

Cette solution se conserve 1 mois à 4 °C.

6.46. Solutions étalons de cyanures (pour les échantillons non distillés avant le dosage)

À partir de la solution intermédiaire de cyanures de 10 mg/l CN (cf. 6.45), préparer une série de solutions étalons de cyanures ayant les concentrations de 0,00, 0,03, 0,10, et 0,20 mg/l. Dans le tableau suivant, on trouve un exemple des volumes de la solution étalon intermédiaire de 1 mg/l CN à utiliser. Compléter au volume avec la solution de la NaOH 0,05 M (cf. 6.26).

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution intermédiaire (ml)	Volume final (ml)
0,00	0	100
0,03	0,3	100
0,10	1,0	100
0,20	2,0	100

Ces solutions se conservent 1 mois à 4 °C.

6.47. Solutions étalons de cyanures (pour les échantillons distillés avant le dosage)

À partir de la solution intermédiaire de cyanures de 10 mg/l CN (cf. 6.45), préparer une série de solutions étalons de cyanures ayant les concentrations de 0,00, 0,06, 0,20, et 0,40 mg/l. Dans le tableau suivant, on trouve un exemple des volumes de la solution étalon intermédiaire de 1 mg/l CN à utiliser. Compléter au volume avec la solution de la NaOH 0,05 M (cf. 6.26).

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution intermédiaire (ml)	Volume final (ml)
0,00	0	100
0,06	0,6	100
0,20	2,0	100
0,40	4,0	100

Ces solutions se conservent 1 mois à 4 °C.

6.48. **Solution de cyanures pour le traceur de l'instrument**

Diluer 1,5 ml de la solution intermédiaire de cyanures de 10 mg/l CN (cf. 6.45) dans environ 80 ml de la solution de la NaOH 0,05 M (cf. 6.26) et compléter à 100 ml avec la solution de la NaOH 0,05 M (cf. 6.26).

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

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

7.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Les échantillons liquides sont homogénéisés par agitation manuelle.

Les échantillons solides sont homogénéisés à l'aide d'une spatule. Les analyses sont faites sur l'échantillon humide. Déterminer le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.

Pour les cyanures lixiviés, la lixiviation doit se faire à l'eau seulement (voir le protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com. 1.1). En aucun temps, un tampon ne doit être utilisé. Faire la lixiviation en utilisant un rapport solide:liquide de 1:4 et en agitant 7 jours à 30 ± 2 tours/min.

7.2. TITRAGE DES CYANURES DANS LA SOLUTION MÈRE

La solution mère de cyanures de 100 mg/l doit être titrée tous les 6 mois pour déterminer la concentration réelle de cyanures. Pour le titrage, procéder comme suit :

- Verser 50 ml de la solution de cyanures 100 mg/l (*cf.* 6.44) dans un bécher ou un erlenmeyer. Faire un témoin en titrant une solution de NaOH 0,05 M (*cf.* 6.26).
- Ajouter 0,5 ml de la solution d'indicateur p-diméthylaminobenzalrhodanine (*cf.* 6.22).
- Titrer avec la solution de nitrate d'argent 0,014 N (*cf.* 6.43). Le point de virage est atteint lorsque la couleur passe de jaune pâle à une teinte couleur saumon.

La concentration de cyanures dans la solution est déterminée comme suit :

$$C = \frac{(V_e - V_b) \times N \times 52 \times 1000}{V}$$

où

- C : concentration de cyanure dans la solution (mg/l);
- V_e : volume de nitrate d'argent utilisé pour le titrage de la solution de cyanures (ml);
- V_b : volume de nitrate d'argent utilisé pour le titrage du témoin (ml);
- N : concentration de la solution de nitrate d'argent (N);
- 52 : masse molaire de 2 CN (g);
- V : volume de la solution de cyanure qui a été titrée (ml);
- 1 000 : facteur de conversion entre g et mg.

NOTE – Pour la courbe d'étalonnage, modifier la valeur de la concentration des solutions étalons en tenant compte de la valeur réelle de la solution de 100 mg/l.

7.3. SYSTÈME DE DISTILLATION AVEC BALLON

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

NOTE – Lors de la distillation d'un échantillon, si le distillat donne une concentration de cyanures supérieure à 10 mg/l, vérifier la concentration obtenue pour l'échantillon suivant distillé dans le même montage. Si la concentration de cyanure du distillat est supérieure à la limite de détection, refaire la distillation pour s'assurer que ce n'est pas une contamination de l'échantillon précédent. Cette remarque ne s'applique pas pour la détermination du cyanure d'hydrogène.

7.3.1. Détermination des cyanures disponibles (ou cyanures libres)

NOTE – Pour les échantillons solides, utiliser une portion d'échantillon non séché. Le pourcentage d'eau doit être déterminé sur une autre portion d'échantillon.

- Verser 70 ml de NaOH 0,05 M (cf. 6.26) dans le barboteur.
- Verser dans le ballon à distillation 100 ml d'échantillon liquide ou 10,0 g d'échantillon solide. Ajouter de l'eau pour obtenir un volume de 200 ml de liquide dans le ballon.

NOTE – Si après dosage la concentration de cyanure du distillat est supérieure à 10 mg/l, la distillation doit être reprise en prenant une quantité d'échantillon plus petite.

- Ouvrir la bonbonne d'azote.
- Ajouter 2 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.31) et 0,15 ml d'indicateur rouge de méthyle (cf. 6.32) dans le ballon par le tube d'admission. Ajouter 5 ml de la solution tampon pH 4,5 (cf. 6.29) et placer le tube d'azote dans le tube d'admission en s'assurant que l'extrémité du tube plonge dans le liquide. Si la solution n'est pas rosée, ajouter de l'acide acétique 20 % (cf. 6.28) jusqu'à l'apparition de couleur rose.
- Ajuster le débit d'azote de façon à obtenir de 1 à 2 bulles/s dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Ajuster le rhéostat pour obtenir un reflux.
- Chauffer à reflux pendant 1 heure.
- Le nombre de gouttes tombant dans le ballon devrait être de 15 à 60 gouttes par minute.
- Arrêter le chauffage.
- Lorsque le reflux cesse, soulever le tube d'azote pour éviter le retour du contenu du barboteur dans le ballon.

- Transférer le contenu du barboteur dans un cylindre gradué de 100 ml et compléter à 99 ml avec la solution de NaOH 0,05 M (cf.6.26). Transférer dans une bouteille de plastique.
- Ajouter 1 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.30) et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) millilitre par millilitre pour précipiter les sulfures. **Ne pas ajouter plus de 10 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final si plus de 1 ml de la solution de CdCl₂ a été ajouté.**
- Laisser refroidir le système de distillation, rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation. Fermer la bonbonne d'azote.

7.3.2. Détermination du cyanure d'hydrogène

NOTE – Pour les échantillons solides, utiliser une portion d'échantillon non séché.

- Verser 70 ml de la solution de NaOH 0,05 M (cf.6.26) dans le barboteur.
- Verser dans le ballon à distillation 4,0 g d'échantillon.

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

- Ouvrir la bonbonne d'azote.
- Ajouter lentement 200 ml de la solution tampon pH 2 (cf. 6.36) dans le ballon par le tube d'admission. Placer le tube d'azote dans le tube d'admission en s'assurant que l'extrémité du tube plonge dans le liquide.
- Ajuster le débit d'azote de façon à obtenir au minimum 1 bulle dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Ajuster le rhéostat pour obtenir un reflux.
- Chauffer à reflux pendant 1 heure.
- Le nombre de gouttes tombant dans le ballon devrait être de 15 à 60 gouttes par minute.
- Arrêter le chauffage.
- Lorsque le reflux cesse, soulever le tube d'azote pour éviter le retour du contenu du barboteur dans le ballon.
- Transférer le contenu du barboteur dans un cylindre gradué de 100 ml et compléter au trait de jauge avec la solution de NaOH 0,05 M (cf.6.26). Diviser le contenu de la fiole en deux portions de 50 ml. Dans une des portions, ajouter 0,5 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.31) pour le dosage des sulfures d'hydrogène fait selon la méthode MA. 300 – S 1.2.

- Dans la seconde portion, ajouter 0,5 ml de la solution de CdCl_2 10 % (P/V) (cf. 6.30) pour le dosage du cyanure d'hydrogène et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl_2 10 % (P/V) millilitre par millilitre pour précipiter les sulfures. **Ne pas ajouter plus de 5 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final si plus de 0,5 ml de la solution de CdCl_2 a été ajouté.**
- Laisser refroidir le système de distillation, rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation. Fermer la bonbonne d'azote.

7.3.3. Détermination des cyanures totaux

NOTE – Pour les échantillons incolores qui ne contiennent pas de solides en suspension, la distillation avant le dosage est optionnelle. S'il n'y a pas de distillation avant le dosage, utiliser les solutions étalons de cyanures préparés à la section 6.46. Pour les échantillons solides, utiliser une portion d'échantillon non séché. Le pourcentage d'eau doit être déterminé sur une autre portion de l'échantillon.

- Verser 70 ml de NaOH 0,05 M (cf.6.26) dans le barboteur.
- Pour les échantillons liquides, ajouter 0,4 g d'acide sulfamique (cf. 6.7) dans le ballon de distillation, verser 50 ml d'échantillon liquide et ajouter de l'eau pour obtenir un volume de 200 ml dans le ballon et ouvrir la bombonne d'azote.
- Pour les échantillons solides, peser 0,5 g d'échantillon et ajouter 100 ml d'eau et 0,5 ml de NaOH 1M (cf. 6.24). Laisser agiter une nuit. Transvider dans le ballon et ajouter de l'eau pour obtenir un volume de 200 ml dans le ballon. Ouvrir la bombonne d'azote, ajouter 20 ml de la solution de MgCl_2 2,5 M (cf. 6.38) et rincer avec un peu d'eau.

NOTE – Si après dosage la concentration de cyanure du distillat est supérieure à 10 mg/l, la distillation doit être reprise en prenant une quantité d'échantillon plus petite.

- Ajouter rapidement 50 ml de H_2SO_4 50 % (V/V) (cf. 6.37) dans le ballon par le tube d'admission.
- Placer le tube d'azote dans le tube d'admission en s'assurant que l'extrémité du tube plonge dans le liquide.
- Ajuster le débit d'azote de façon à obtenir 1 bulle/s dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Ajuster le rhéostat pour obtenir un reflux.
- Chauffer à reflux pendant 1 heure.
- Le nombre de gouttes tombant dans le ballon devrait être de 15 à 60 gouttes par minute.
- Arrêter le chauffage.

- Lorsque le reflux cesse, soulever le tube d'azote pour éviter le retour du contenu du barboteur dans le ballon.
- Transférer le contenu du barboteur dans un cylindre gradué de 100 ml et compléter à 99 ml avec la solution de NaOH 0,05 M (cf. 6.26). Transférer dans une bouteille de plastique.
- Ajouter 1 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.30) et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) millilitre par millilitre pour précipiter les sulfures. **Ne pas ajouter plus de 10 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final si plus de 1 ml de la solution de CdCl₂ a été ajouté.**
- Laisser refroidir le système de distillation, rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation. Fermer la bonbonne d'azote.

7.4. SYSTÈME DE MICRODISTILLATION

7.4.1. Détermination des cyanures totaux

NOTE – Le témoin est fait en utilisant de l'eau et les étalons utilisés (cf. 6.47) doivent suivre toutes les étapes de la distillation.

- Préchauffer le bloc à 135 °C (environ 40 minutes). Les tubes utilisés pour la distillation se composent de deux parties: les tubes d'échantillon qui servent à mettre l'échantillon et les réactifs et le tube capteur qui permet de recueillir l'acide cyanhydrique durant la distillation.
- Placer les tubes capteurs, filtre vers le bas, sur le support.
- Ajouter 2,0 ml de la solution de captage pour la microdistillation (cf. 6.27) dans chaque tube capteur.
- Fermer l'embout supérieur du tube capteur à l'aide d'une rondelle cirée et d'un bouchon.
- Placer les tubes d'échantillons sur le support.
- Ajouter 0,02 g d'acide sulfamique (cf. 6.7), pipeter 2,0 ml d'eau et 3,0 ml d'échantillon dans chaque tube d'échantillon.

NOTE – Faire l'étape suivante un tube à la fois.

- Ajouter 0,50 ml d'acide sulfurique (cf. 6.2) dans chaque tube d'échantillon. Placer le tube capteur, filtre vers le bas, sur le tube d'échantillon et pousser avec la presse sur le tube capteur jusqu'à ce que le tube d'échantillon soit parfaitement enfoncé dans le tube capteur.
- Une fois tous les ensembles de tubes préparés, les placer rapidement sur le bloc chauffant.

- Chauffer 60 minutes à reflux.
- Lorsque terminé, enlever le tube échantillon du tube capteur à chaud en le bougeant.

NOTE – Utiliser des gants car les tubes sont chauds.

- Laisser refroidir les tubes capteurs pendant 10 minutes.
- Doser les échantillons dans les 24 heures suivant la distillation. Si l'échantillon est dosé immédiatement, procéder aux étapes suivantes. Si non, arrêter ici et conserver les tubes à 4 °C jusqu'au moment du dosage.
- Inverser et rincer les parois du tube de façon à homogénéiser le distillat en utilisant un mouvement de rotation.
- Une fois le tube inversé, briser le tube capteur par le milieu et rincer avec de l'eau, qui est ajoutée au distillat. Jeter la portion supérieure (portion qui comprend le filtre).
- Dans la portion inférieure du tube (celle fermée par la rondelle cirée et le bouchon), ajouter de l'eau jusqu'à la marque de 6,00 ml. La concentration du NaOH devient de 0,05 M.
- Mélanger l'échantillon en faisant un léger mouvement de rotation.

NOTE – Ne pas inverser le tube.

7.5. DOSAGE

NOTE – Toutes les manipulations doivent être effectuées sous une hotte.

L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement. Le dosage est fait en utilisant un analyseur de cyanures contenant un système de distillation (voir figure 2). S'il y a présence de solides dans l'échantillon à doser, laisser décanter ou filtrer sur filtre 0,8 µm. Utiliser uniquement la portion liquide pour le dosage.

- Démarrer la pompe et faire circuler l'eau dans le système pendant quelques minutes. Par la suite, faire aspirer les réactifs pendant environ 30 minutes pour équilibrer le système.
- Lorsque le signal obtenu est stable, introduire les solutions étalons et les échantillons.
- Lorsque les analyses sont terminées, faire aspirer de l'eau dans les tubes pendant quelques minutes.
- Fermer le système et détendre les tubes.

7.6. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

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

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

La courbe d'étalonnage (courbe linéaire) est tracée à partir des mesures de hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons.

8.1. CYANURES DISPONIBLES

Pour les liquides :

Les résultats sont exprimés en mg/l de cyanure dans l'échantillon selon l'équation suivante :

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

où

- C : concentration de cyanure dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration de cyanure dans la solution dosée (mg/l);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : volume initial d'échantillon utilisé (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Pour les solides :

Les résultats sont exprimés en mg/kg de cyanure sur base sèche dans l'échantillon selon l'équation suivante :

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

où

- C : concentration de cyanure dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de cyanure dans la solution dosée (mg/l);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : poids de l'échantillon humide utilisé (g);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- H : pourcentage d'humidité de l'échantillon (%);
- $\frac{100}{100 - H}$: facteur tenant compte du pourcentage d'humidité de l'échantillon.

8.2. CYANURE D'HYDROGÈNE

Les résultats sont exprimés en mg/kg de HCN dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times B \times F \times 1,04}{D}$$

où

- C : concentration de cyanure dans l'échantillon (mg/kg HCN);
- A : concentration de cyanure dans la solution dosée (mg/l CN);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : poids initial d'échantillon utilisé (g);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- 1,04 : rapport stœchiométrique HCN/CN.

8.3. CYANURE TOTAUX

Pour les liquides :

Les résultats sont exprimés en mg/l de cyanure dans l'échantillon selon l'équation suivante :

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

où

- C : concentration de cyanure dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration de cyanure dans la solution dosée (mg/l);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : volume initial d'échantillon utilisé (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Pour les solides :

Les résultats sont exprimés en mg/kg de cyanure sur base sèche dans l'échantillon selon l'équation suivante :

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

où

- C : concentration de cyanure dans l'échantillon (mg/kg);
 - A : concentration de cyanure dans la solution dosée (mg/l);
 - B : volume final de la solution dosée (ml);
 - D : poids de l'échantillon utilisé (g);
 - F : facteur de dilution, si nécessaire;
 - H : pourcentage d'humidité de l'échantillon (%);
- $\frac{100}{100 - H}$: facteur tenant compte du pourcentage d'humidité de l'échantillon.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Le blanc ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.
- Pour les liquides, les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 20 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Pour les autres matrices, les duplicatas et les répliqués ne doivent pas différer de plus de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement de 80 % et 120 % pour les liquides, et de 70 % et 130 % pour les solides.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

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

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des sulfures : méthode colorimétrique avec le chlorure ferrique et l'oxalate du diméthyl-p-phénylène diamine*, MA. 300 – S 1.2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, Édition courante.

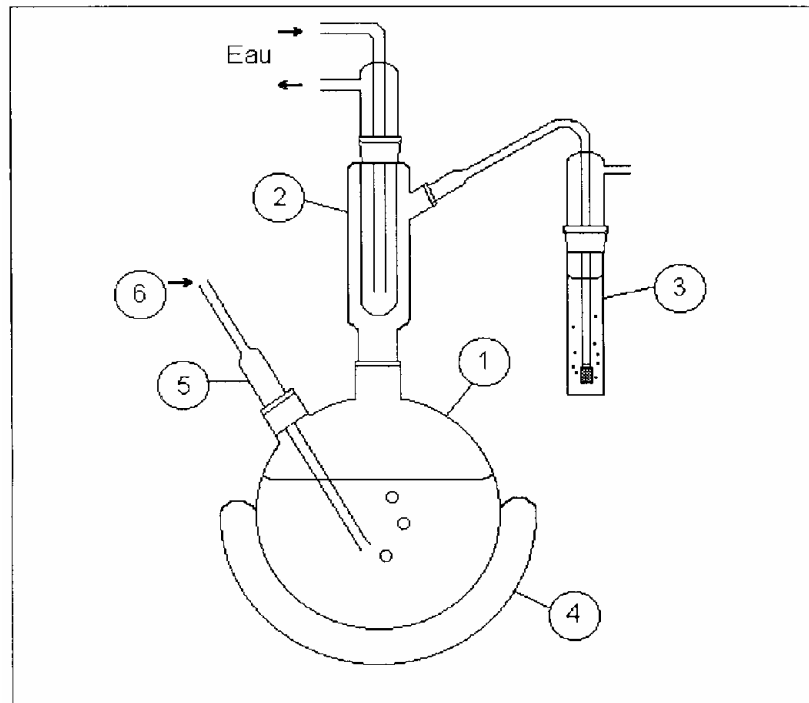
CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses*, DR-09-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

SKALAR. *Analyse des cyanures*, n° I295-004X, 2008.



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

FIGURE 1 - Schéma du montage pour la distillation des cyanures

