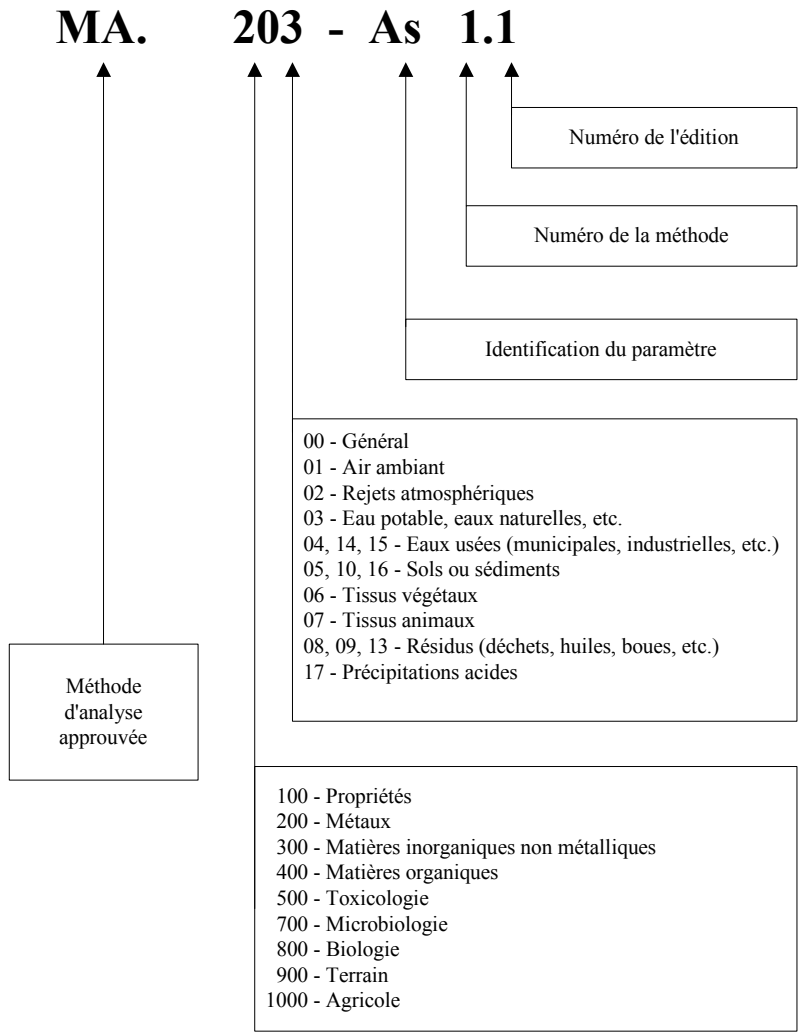


MA. 300 – CN 1.1
Édition : 2003-06-12
Révision : 2004-10-27 (3)

Méthode d'analyse

Détermination des cyanures : méthode colorimétrique automatisée avec la pyridine et l'acide barbiturique - distillation manuelle

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 12 juin 2003

Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination des cyanures dans les liquides et les solides. Une nouvelle édition est faite en 2003 afin d'inclure la microdistillation des échantillons. Cette méthode est tirée de « Standard Method for the Evaluation of Water and Wastewater ».

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des cyanures dans l'eau; Méthode colorimétrique automatisée avec la pyridine et l'acide barbiturique - distillation manuelle. MA. 300 – CN 1.1, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 28 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limites de détection	8
3.3. Limites de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	9
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	10
5. APPAREILLAGE	10
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	16
7.1. Préparation de l'échantillon	16
7.2. Système de distillation avec ballon	16
7.3. Système de microdistillation	20
7.4. Dosage	22
7.5. Préparation spéciale de la verrerie	23
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	23
8.1. Cyanures disponibles	23
8.2. Cyanures totaux provenant d'effluents miniers	24
8.3. Cyanure d'hydrogène	24
8.4. Cyanure totaux (autres que ceux provenant d'effluents miniers)	25
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	25
10. BIBLIOGRAPHIE	26
FIGURE 1 - Schéma du montage pour la distillation des cyanures	27
FIGURE 2 - Schéma du montage automatisé pour le dosage des cyanures	28

INTRODUCTION

Les cyanures sont peu communs à l'état naturel. L'espèce chimique présente 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 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, inhalation et par absorption cutanée. Les cyanures complexes peuvent se décomposer pour former du cyanure libre et sont importants en termes de pollution potentielle.

Il existe deux méthodes de distillation pour les cyanures totaux. La méthode qui a recours à l'acide sulfurique est utilisée pour tous les échantillons à l'exception des échantillons aqueux provenant de l'exploitation minière, où l'hydroxylamine en milieu acide chlorhydrique est utilisée.

Selon le Règlement sur les déchets solides, la concentration maximale en cyanures totaux des eaux de lixiviation ne doit pas excéder 0,1 mg/l.

1. DOMAINE D'APPLICATION

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

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0,010 mg/l et 0,20 mg/l CN.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination des cyanures totaux 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 la pyridine et de l'acide barbiturique pour former un complexe rouge dont l'absorbance à 570 nm est proportionnelle à la concentration des cyanures.

3. FIABILITÉ

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

3.1. INTERFÉRENCE

La plupart des interférences sont éliminées lors de la distillation et l'interférence causée par les sulfures est éliminée par l'ajout de CdCl_2 dans la fiole contenant le distillat.

3.2. LIMITES DE DÉTECTION

Les limites de détection pour les cyanures totaux dans les liquides sont de 0,003 mg/l CN par distillation manuelle et 0,004 mg/l CN par microdistillation et de 1,3 mg/kg CN pour les solides.

La limite de détection pour les cyanures disponibles dans les échantillons liquides est de 0,003 mg/l CN et de 0,2 mg/kg CN pour les échantillons solides.

La limite de détection pour le cyanure d'hydrogène est de 1,0 mg/kg HCN.

3.3. LIMITES DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour les cyanures totaux dans les liquides sont de 0,008 mg/l CN par distillation manuelle et 0,014 mg/l CN par microdistillation et de 4,5 mg/kg CN pour les échantillons solides.

La limite de quantification pour les cyanures disponibles dans les échantillons liquides est de 0,011 mg/l CN et de 0,8 mg/kg pour les échantillons solides.

La limite de quantification pour le cyanure d'hydrogène est de 3 mg/kg HCN.

3.4. SENSIBILITÉ

La pente obtenue lors de l'étalonnage est d'environ 960 unités.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures pour les cyanures totaux dans les liquides a été de $\pm 0,001$ mg/l CN à une concentration de 0,014 mg/l CN par distillation manuelle, de $\pm 0,002$ mg/l CN à une concentration de 0,060 mg/l CN par microdistillation et de $\pm 0,5$ mg/kg CN pour une concentration de 6,0 mg/kg CN pour les échantillons solides.

La réplicabilité d'une série de mesures pour les cyanures disponibles dans les liquides a été de $\pm 0,001$ mg/l CN à une concentration de 0,019 mg/l CN et de $\pm 0,08$ mg/kg CN à une concentration de 1,17 mg/kg CN pour les échantillons solides.

La réplicabilité d'une série de mesures pour le cyanure d'hydrogène a été de ± 14 mg/kg HCN à une concentration de 190 mg/kg HCN.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures pour les cyanures totaux dans les liquides a été de $\pm 0,008$ mg/l CN à une concentration de 0,086 mg/l CN par distillation manuelle, de $\pm 0,02$ mg/l CN à une concentration de 0,20 mg/l CN par microdistillation de ± 4 mg/kg CN à une concentration de 67 mg/kg CN.

La répétabilité d'une série de mesures pour les cyanures disponibles dans les liquides a été de $\pm 0,008$ mg/l CN à une concentration de 0,089 mg/l CN et de ± 5 mg/kg CN à une concentration de 93 mg/kg CN pour les solides.

La répétabilité d'une série de mesures pour le cyanure d'hydrogène a été de ± 5 mg/kg HCN à une concentration de 50 mg/kg HCN.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 7,6 % à une concentration de 0,08 mg/l CN pour les cyanures totaux dans les liquides par distillation manuelle et de 4,2 % par microdistillation et de 2,8 % dans les solides.

Lors d'essais, l'erreur relative été de 0,8 % à une concentration de 0,09 mg/l CN pour les cyanures disponibles dans les liquides et de 7,1 % pour les solides.

Lors d'essai, l'erreur relative a été de 8,2 % à une concentration de 50 mg/kg pour les cyanures d'hydrogène.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération pour les cyanures totaux dans les échantillons liquides a été de 105 % par distillation manuelle, de 97 % par microdistillation et de 80 % pour les échantillons solides.

Le pourcentage de récupération pour les cyanures disponibles dans les échantillons liquides a été de 89 % et de 82 % pour les échantillons solides.

Le pourcentage de récupération pour les cyanures d'hydrogène a été de 97 %.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Pour les échantillons aqueux, ajouter du NaOH jusqu'à $\text{pH} > 12$. 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.

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

5. APPAREILLAGE

5.1. Système pour la distillation du cyanure (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 570 nm et d'une cellule de 50 mm de longueur;
- colonne de distillation;
- bain d'huile chauffant à 155 °C muni d'un serpentín à distillation en verre;
- enregistreur.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

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

Réactifs pour distillation

- 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. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.5. Acétate de sodium, CH₃COONa•3H₂O (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 6131-90-4)
- 6.6. Acétate de zinc, Zn (CH₃COO)₂•2H₂O (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 5970-45-6)
- 6.7. Carbonate de plomb, PbCO₃, (CAS n° 598-63-0)
- 6.8. Chlorure de cadmium, CdCl₂ (CAS n° 10108-64-2)
- 6.9. Chlorure de potassium, KCl (pour la détermination du cyanure d'hydrogène seulement) (CAS n° 7447-40-7)
- 6.10. Chlorure de magnésium, MgCl₂•6H₂O (pour la détermination des cyanures totaux dans les solides seulement) (CAS n° 7791-18-6)
- 6.11. Acide sulfamique (pour la détermination des cyanures totaux dans les liquides) (CAS n° 5329-14-6)
- 6.12. Hydrochlorure d'hydroxylamine, NH₂OH•HCl (pour la détermination des cyanures provenant d'effluents miniers seulement) (CAS n° 5470-11-1)
- 6.13. Rouge de méthyle (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 493-52-7)
- 6.14. Éthanol, CH₃CH₂OH (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 64-17-5)
- 6.15. Solution d'hydroxyde de sodium 1 M (pour la détermination des cyanures dans les échantillons solides)

Dissoudre 40 g de NaOH (*cf.* 6.4) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

Dissoudre 2 g de NaOH (*cf.* 6.4) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.17. Solution d'hydroxyde de sodium 0,005 M (pour la détermination du cyanure d'hydrogène seulement)

Dissoudre 0,2 g de NaOH (*cf.* 6.4) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.18. Solution de captage pour la microdistillation

Dissoudre 1,2 g de NaOH (*cf.* 6.4) et 0,12 g de PbCO_3 (*cf.* 6.7) dans environ 180 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.19. 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.

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

Dissoudre 410 g d'acétate de sodium (*cf.* 6.5) 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.* 6.19) ou de NaOH 0,05 M (*cf.* 6.16) selon le cas.

Cette solution se conserve 2 ans.

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

Dissoudre 100 g de CdCl_2 (*cf.* 6.8) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.22. Solution d'acétate de zinc, 100 g/l (pour la détermination des cyanures disponibles seulement)

Dissoudre 100 g de $\text{ZN}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*cf.* 6.6) dans environ 800 ml d'eau en chauffant légèrement et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.23. Solution indicateur de rouge de méthyle (pour la détermination des cyanures disponibles seulement)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,02 g de rouge de méthyle (*cf.* 6.13) dans 60 ml d'éthanol (*cf.* 6.14) et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.24. Solution d'acide chlorhydrique 50 % (V/V) et d'hydrochlorure d'hydroxylamine 10 % (P/V) (pour la détermination des cyanures provenant d'effluents miniers seulement)

Dissoudre 100 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (*cf.* 6.12) dans environ 400 ml d'eau. Ajouter 500 ml d'acide chlorhydrique (*cf.* 6.1), laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.25. 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.

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

Dissoudre 150 g de KCl (*cf.* 6.9) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.27. 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.* 6.26) et 6,5 ml de la solution de HCl 2 M (*cf.* 6.25) 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.* 6.16) ou la solution de HCl 2 M (*cf.* 6.25).

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.28. 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 H_2SO_4 (*cf.* 6.2) dans environ 400 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

Dissoudre 510 g de $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*cf.* 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Solutions étalons

6.30. Cyanure de potassium, KCN (CAS n° 151-50-8)

6.31. 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 : Dissoudre 0,250 g de KCN (cf. 6.30) dans environ 800 ml d'une solution de NaOH 0,05 M (cf. 6.16) et compléter à 1 000 ml avec la solution de NaOH 0,05 M (cf. 6.16).

Cette solution se conserve 1 an à 4 °C.

6.32. Solution étalon intermédiaire de cyanures de 1 mg/l CN

À partir de la solution étalon de cyanures de 100 mg/l CN (cf. 6.31), préparer une solution intermédiaire de cyanures de 1 mg/l CN. Compléter au volume avec la solution de NaOH 0,05 M (cf. 6.16).

Cette solution se conserve 1 mois à 4 °C.

6.33. Solutions étalons de cyanures

À partir de la solution étalon intermédiaire de cyanures de 1 mg/l CN (cf. 6.32), préparer une série de solutions étalons de cyanures ayant les concentrations de 0,01, 0,03, 0,05, 0,10, 0,15 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. 6.16).

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution intermédiaire (ml)	Volume final (ml)
0,01	1	100
0,03	3	100
0,05	5	100
0,10	10	100
0,15	15	100
0,20	20	100

Ces solutions se conservent 1 mois à 4 °C.

Autres réactifs

6.34. Acide phosphorique, H₃PO₄ (CAS n° 7664-38-2)

6.35. Phosphate de potassium monobasique, KH₂PO₄ (CAS n° 7778-77-0)

6.36. Phosphate de sodium dibasique, Na₂HPO₄ (CAS n° 7558-79-4)

6.37. EDTA (Éthylène diamine tétraacétate de sodium) (CAS n° 60-00-4)

6.38. Pyridine (CAS n° 110-86-1)

6.39. Chloramine-T (CAS n° 7080-50-4)

6.40. Acide barbiturique (CAS n° 67-52-7)

6.41. Brij-35[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)

6.42. Réactif de distillation

Dans une fiole jaugée de 500 ml, verser 50 ml de H₃PO₄ (cf. 6.34) dans environ 250 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 500 ml avec de l'eau.

6.43. Solution tampon de phosphate

Dissoudre 6,8 g de KH₂PO₄ (cf. 6.35) et 0,14 g de Na₂HPO₄ (cf. 6.36) dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau. Ajouter 0,25 ml de Brij-35[®] (cf. 6.41).

Cette solution se conserve 6 mois à 4 °C.

6.44. Solution de chloramine-T

Dissoudre 0,4 g de chloramine-T (cf. 6.39) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau. Si la solution devient turbide, la refaire.

Cette solution se conserve à 4 °C.

6.45. Solution de pyridine et d'acide barbiturique

Dans un becher de 1 litre ajouter 15 g d'acide barbiturique (cf. 6.40) et approximativement 100 ml d'eau pour mouiller les parois du becher et humecter l'acide barbiturique. Ajouter lentement en mélangeant 75 ml de pyridine (cf. 6.38) et 15 ml de HCl (cf. 6.1). Diluer à environ 900 ml avec de l'eau et agiter jusqu'à dissolution complète de l'acide barbiturique. Transférer le contenu du becher dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Préparer cette solution sous la hotte.

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

6.46. Solution d'EDTA 1 % (P/V)

Dissoudre 1 g d'EDTA (cf. 6.37) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

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

7.1. 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 protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques). 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. 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 afin de s'assurer que ce n'est pas une contamination de l'échantillon précédent.

7.2.1. 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. 6.16) 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 5 ml de la solution d'acétate de zinc 100 g/l (cf. 6.22) et 0,15 ml d'indicateur rouge de méthyle (cf. 6.23) dans le ballon par le tube d'admission. Ajouter 5 ml de la solution

tampon pH 4,5 (cf. 6.20) 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. 6.19) 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 afin d'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. 6.16). Transférer dans une bouteille de plastique.
- Ajouter 1 ml de la solution de CdCl_2 10 % (P/V) (cf. 6.21) et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl_2 10 % (P/V) millilitre par millilitre afin de 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 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.

7.2.2. Détermination des cyanures totaux provenant d'effluents miniers

- Verser 70 ml de NaOH 0,05 M (cf. 6.16) dans le barboteur.
- Verser dans le ballon à distillation 100 ml d'échantillon liquide et 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 un volume d'échantillon plus petit.

- Ouvrir la bonbonne d'azote.
- Ajouter rapidement 50 ml de la solution d'hydroxylamine-HCl (cf. 6.24) 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 un minimum 1 bulle/s dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Ajuster le rhéostat pour obtenir le 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 afin d'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. 6.16). Transférer dans une bouteille de plastique.
- Ajouter 1 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.21) et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) millilitre par millilitre afin de 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.

7.2.3. 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 0,005 M (cf. 6.17) dans le barboteur.
- Verser dans le ballon à distillation 4,0 g d'échantillon.
- Ouvrir la bonbonne d'azote.
- Ajouter lentement 200 ml de la solution tampon pH 2 (cf. 6.27) 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 afin d'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 0,005 M (cf. 6.17). 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 (cf. 6.22) pour le dosage des sulfures d'hydrogène fait selon la méthode MA. 300 - S 1.1.
- Dans la seconde portion, ajouter 0,5 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.21) pour le dosage du cyanure d'hydrogène et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) millilitre par millilitre afin de 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 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.

7.2.4. Détermination des cyanures totaux (autres que ceux provenant d'effluents miniers)

NOTE – Pour les eaux potables, les eaux souterraines et les eaux de surface, procéder au dosage sans faire la distillation préliminaire si les échantillons sont incolores. 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. 6.16) dans le barboteur.
- Pour les échantillons liquides, ajouter 0,4 g d'acide sulfamique (cf. 6.11) 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. 6.15). 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 MgCl₂ 2,5 M (cf. 6.29) 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 petit.

- Ajouter rapidement 50 ml de H₂SO₄ 50 % (V/V) (cf. 6.28) dans le ballon par le tube d'admission.
- Placer le tube d'azote dans le tube d'admission en s'assurant que l'extrémité du tube plonge dans le liquide.

- Ajuster le débit d'azote de façon à obtenir 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 afin d'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. 6.16). Transférer dans une bouteille de plastique.
- Ajouter 1 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.21) et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) millilitre par millilitre afin de 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. SYSTÈME DE MICRODISTILLATION

7.3.1. Détermination des cyanures disponibles

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

- Préchauffer le bloc à 135 °C (environ 40 minutes).
- Placer les tubes capteurs, filtre vers le bas, sur le support.
- Ajouter 2,0 ml de la solution de captage pour la microdistillation (cf. 6.18) dans chaque tube.
- Fermer l'embout supérieur du tube à l'aide d'une rondelle cirée et d'un bouchon.
- Placer les tubes pour les échantillons sur le support.
- Pipeter 6,0 ml d'échantillon dans chaque tube.

Note – Ajouter les réactifs et fermer les tubes un à la fois.

- Ajouter 0,30 ml de la solution d'acétate de zinc (*cf.* 6.22) et 0,30 ml de la solution tampon pH 4,5 (*cf.* 6.20) dans chaque tube contenant les échantillons.
- Placer le tube capteur sur le tube 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 chaud.

- 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 du tube (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.

7.3.2. Détermination des cyanures totaux (autres que ceux provenant d'effluents miniers)

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

- Préchauffer le bloc à 135 °C (environ 40 minutes).
- Placer les tubes capteurs, filtre vers le bas, sur le support.
- Ajouter 2,0 ml de la solution de captage pour la microdistillation (*cf.* 6.18) dans chaque tube.
- Fermer l'embout supérieur du tube à l'aide d'une rondelle cirée et d'un bouchon.

- Placer les tubes pour les échantillons sur le support.
- Ajouter 0,02 g d'acide sulfamique (*cf.* 6.11), pipeter 2,0 ml d'eau et 3,0 ml d'échantillon dans chaque tube.

NOTE – Ajouter les réactifs et fermer les tubes un à la fois.

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

- 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.

7.4. DOSAGE

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

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 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 afin d'équilibrer le système.
- La ligne de base est ajustée et l'amplitude maximale (environ 80 % de la charte) est ajustée avec la solution étalon de 0,200 mg/l CN.
- 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.

7.5. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

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

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage à partir de la hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en cyanures des échantillons à l'aide de cette courbe.

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. CYANURES TOTAUX PROVENANT D'EFFLUENTS MINIERS

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.

8.3. 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 stochiométrique HCN/CN.

8.4. CYANURE TOTAUX (autres que ceux provenant d'effluents miniers)

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

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

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification. Si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification, se référer au tableau suivant :

Paramètre	Nature de l'échantillon	Variation maximale
Cyanures totaux	Eau	0,01 mg/l
	Solide	4,5 mg/kg
Cyanures disponibles	Eau	0,01 mg/l
	Solide	0,8 mg/kg
Cyanures d'hydrogène	Liquide ou solide	3 mg/kg
Cyanures lixiviés	Lixiviat d'un échantillon solide	0,2 mg/l

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

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Les résultats des étalons de vérification ne peuvent 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, 20th Edition, 1998.

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

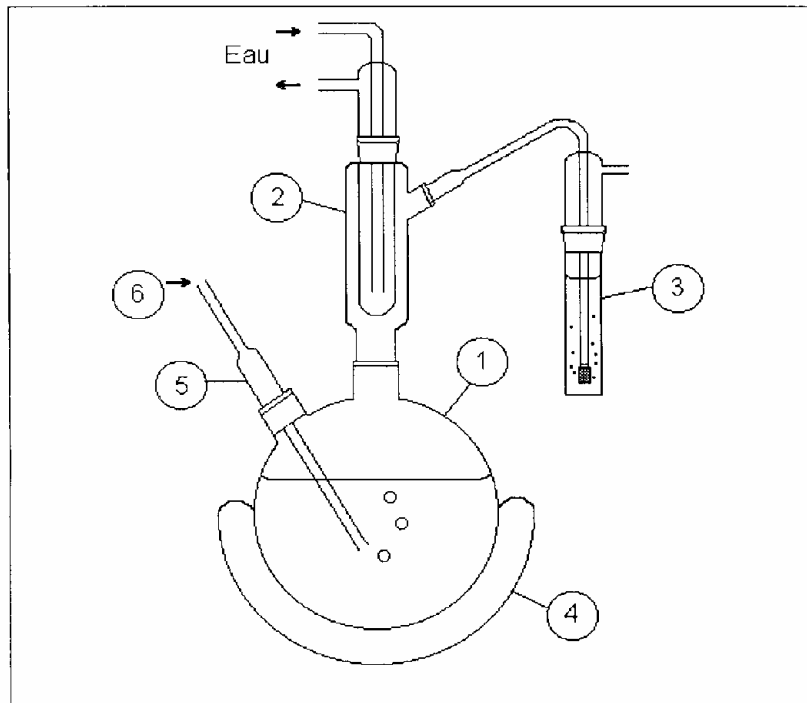
CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

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

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques. MA. 100 – Lix.com. 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

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

TECHNICON, Cyanide in Water and Wastewater, Industrial Method No. 315-74W, 1974.



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

FIGURE 1 - Schéma du montage pour la distillation des cyanures

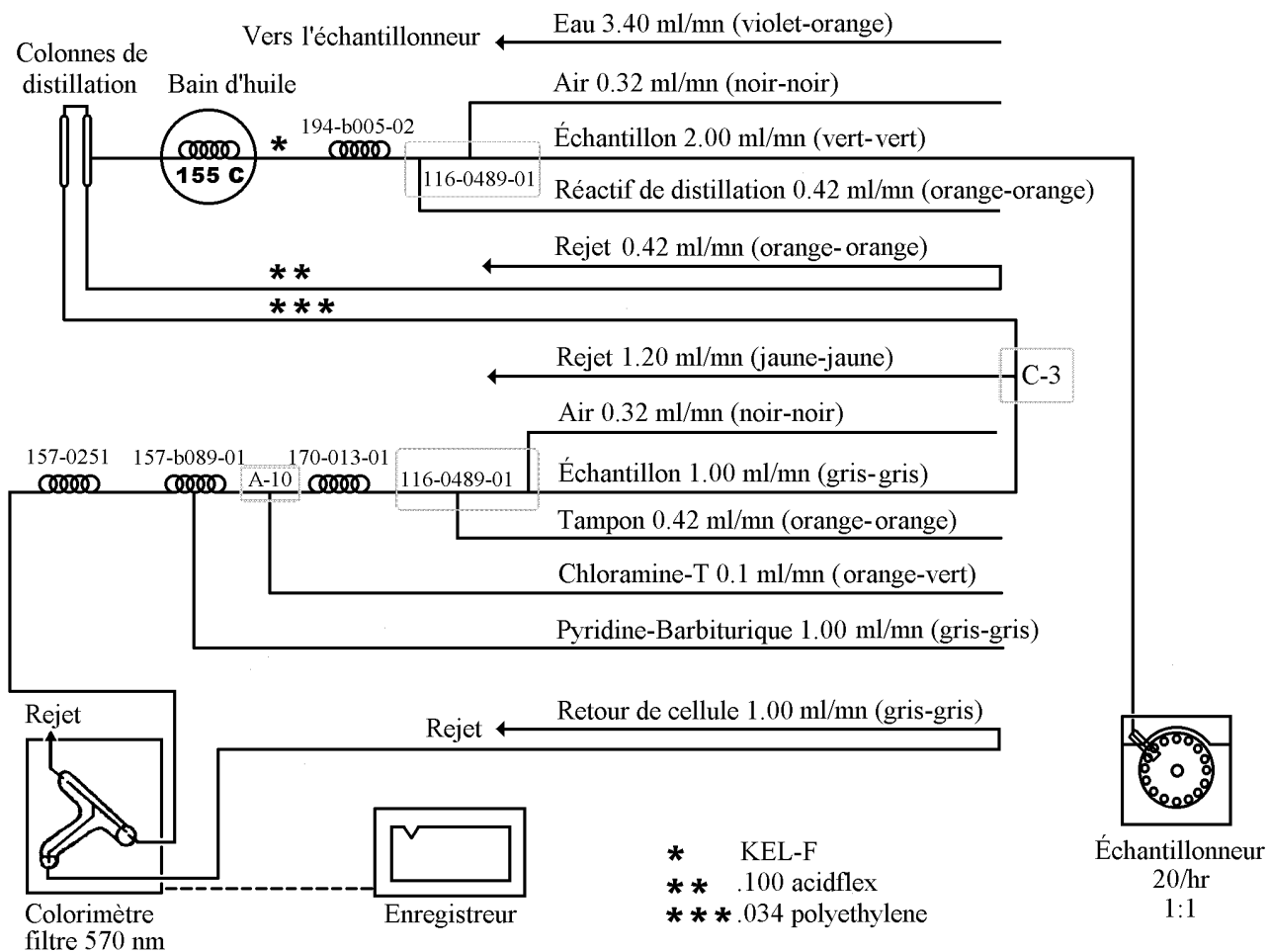


FIGURE 2 - Schéma du montage automatisé pour le dosage des cyanures