

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

Méthode d'analyse

MA. 300 – CN 1.2
2023-09-19 (Révision 8)

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

Coordination et rédaction

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

Renseignements

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

Télécopieur : 418 646-5974

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

Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document

Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs
675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7

Téléphone : 418 521-3848

Ou

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

Dépôt légal – 2023

Bibliothèque et Archives nationales du Québec

ISBN : 978-2-550-97202-0 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2023

TABLE DES MATIÈRES

1.	Domaine d'application	1
2.	Principe et théorie	2
3.	Interférence	2
4.	Conservation	2
5.	Matériel et appareillage	3
6.	Réactifs et étalons	3
7.	Protocole d'analyse	8
7.1	Préparation spéciale de la verrerie	8
7.2	Préparation des échantillons	8
7.3	Titrage des cyanures dans la solution mère	9
7.4	Détermination des cyanures dans les solides	9
7.5	Système de distillation « Midivap »	10
7.6	Système de microdistillation	12
7.7	Dosage	13
8.	Calcul et expression des résultats	14
9.	Critères d'acceptabilité	16
10.	Bibliographie	17
11.	Figures	18
	Figure 1 – Schéma du montage de distillation « Midivap »	18
	Figure 2 – Schéma de dosage des cyanures par autoanalyseur	19

1. Domaine d'application

La méthode d'analyse MA. 300 – CN 1.2 sert à déterminer les cyanures disponibles et les cyanures totaux dans les échantillons aqueux et dans les solides. Elle sert également à déterminer le potentiel de génération du cyanure d'hydrogène (**cyanure d'hydrogène réactif**) dans les solides et les liquides, tels qu'ils sont **demandés** dans le Règlement sur les matières dangereuses.

Il existe différentes méthodes pour la détermination des cyanures selon la forme que l'on recherche : les cyanures libres (*free cyanide*), les cyanures disponibles (*weak acid dissociable [WAD]*) et les cyanures totaux (*total cyanide*).

Les cyanures libres représentent les ions cyanures provenant de la dissociation de composés complètement dissociés comme le cyanure de sodium. Il n'existe pas de méthode simple pour la détermination des cyanures libres et, par conséquent, il n'en sera pas question dans la présente méthode.

Les cyanures disponibles comprennent les cyanures libres et les cyanures faiblement ou modérément complexés. Dans cette catégorie se trouvent les complexes cyanurés d'argent, de cadmium, de cuivre, de mercure, de nickel et de zinc.

Les cyanures totaux comprennent les cyanures libres et tous les complexes métalliques cyanurés.

Les cyanures d'hydrogène réactifs comprennent les cyanures qui sont libérés par un déchet liquide ou solide lorsqu'il est mis en contact avec une solution à pH 2.

L'analyse des cyanures est exigée dans les règlements suivants :

- Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel;
- Règlement sur les déchets solides;
- Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés;
- Règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles;
- Règlement sur les matières dangereuses;
- Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains;
- Règlement sur la qualité de l'eau potable;
- Règlement sur le stockage et les centres de transfert de sols contaminés;
- **Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère (RAA);**
- **Règlement concernant la valorisation de matières résiduelles (RVMR).**

La méthode d'analyse MA. 300 – CN 1.2 est basée sur *Standard Method for the Evaluation of Water and Wastewater* et de la norme **ISO 17380:2013**.

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

Nature de l'échantillon	Limite de détection	Domaine d'application
Liquides	0,004 mg/l	0,004 à 0,20 mg/l
Solides	0,5 mg/kg	0,5 à 40 mg/kg

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

Nature de l'échantillon	Limite de détection	Domaine d'application
Liquides	0,003 mg/l	0,003 à 0,20 mg/l
Solides	0,1 mg/kg	0,1 à 2,0 mg/kg

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

Nature de l'échantillon	Limite de détection	Domaine d'application
Liquides et solides	1.0 mg/kg HCN	1.0 à 5,0 mg/kg HCN

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

2. Principe et théorie

La détermination des cyanures s'effectue en deux étapes. La première étape, **pour les liquides et les cyanures d'hydrogène réactifs**, consiste à distiller l'échantillon en milieu acide pour éliminer les interférences et dissocier la plupart des complexes cyanurés.

Pour la détermination des cyanures disponibles et totaux dans les échantillons solides, la première étape est une extraction durant une nuit avec de l'hydroxyde de sodium.

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

Les interférences les plus fréquentes sont éliminées lors de la distillation.

Les interférences causées par les sulfures sont éliminées par l'ajout de chlorure de cadmium (CdCl_2) ou de carbonate de plomb (PbCO_3) dans la fiole contenant le distillat.

4. Conservation

Les échantillons sont prélevés dans un contenant de plastique ou de verre. Un volume de 250 ml d'échantillon liquide ou 100 g d'échantillon solide est requis pour réaliser l'analyse. Les échantillons sont conservés selon les modalités suivantes :

Nature de l'échantillon	Conditions de conservation	Temps de conservation
Cyanures totaux et disponibles dans les liquides	<ul style="list-style-type: none"> • NaOH, pH > 12 • Réfrigérer à une température située entre 1 °C et 6 °C 	14 jours
Cyanures totaux et disponibles dans les solides	<ul style="list-style-type: none"> • Aucun agent de conservation • Réfrigérer à une température située entre 1 °C et 6 °C 	6 mois
Cyanures d'hydrogène réactifs (liquides ou solides)	<ul style="list-style-type: none"> • Aucun agent de conservation • Réfrigérer à une température située entre 1 °C et 6 °C 	6 mois

5. Matériel et appareillage

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

- 5.1. Système de distillation de type « Midivap » (figure 1) et de type 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
 - Lampe UV-B (312 nm)
- 5.3. Balances analytiques dont la sensibilité est de 0,01 g et 0,0001 g
- 5.4. Agitateur mécanique (environ 200 oscillations par minute)

6. Réactifs et étalons

Les réactifs commerciaux utilisés sont conformes aux normes de l'American Chemical Society (ACS), à moins d'indication contraire.

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

À moins d'indication contraire, les solutions sont conservées indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur 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 dans les liquides seulement) (CAS n° 7664-93-9)
- | 6.3. Acide acétique, CH₃COOH (pour la détermination des cyanures disponibles dans les liquides 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° 55-22-1)
- 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 (CH₃COO)₂•2H₂O (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 5970-45-6)
- 6.15. Carbonate de plomb, PbCO₃, (CAS n° 598-63-0)
- 6.16. Chlorure de cadmium, CdCl₂ (CAS n° 10108-64-2)
- | 6.17. Chlorure de potassium, KCl (pour la détermination du cyanure d'hydrogène réactif seulement) (CAS n° 7447-40-7)
- 6.18. Rouge de méthyle (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 493-52-7)
- 6.19. Méthanol, CH₃OH (pour la détermination des cyanures disponibles seulement) (CAS n° 67-56-1)
- 6.20. Brij-35® 30 % (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.21. Solution commerciale de p-diméthylaminobenzalrhodanine 0,02 % dans l'acétone (pour le titrage des cyanures)

- 6.22. Solution d'hydroxyde de sodium 1 M (pour la détermination des cyanures dans les échantillons solides)

Peser précisément environ 40,0 g de NaOH et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pendant trois mois.

- 6.23. Solution d'hydroxyde de sodium 0,4 M (pour le réactif de distillation de l'instrument)

Peser précisément environ 16,0 g de NaOH et dissoudre dans environ 700 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pendant trois mois.

- 6.24. Solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M

Peser précisément environ 2,00 g de NaOH et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pendant deux mois.

- 6.25. Solution de captage pour la microdistillation

Peser précisément environ 1,20 g de NaOH et 0,120 g de PbCO_3 et dissoudre dans environ 180 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pendant deux mois.

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

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

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

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

Cette solution se conserve pendant deux ans.

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

Peser précisément environ 100,0 g de CdCl_2 et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

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

6.30. Solution d'acétate de Zinc pour le dosage des cyanures disponibles dans les sols.

Peser précisément environ 3,81 g de Zn (CH₃COO)₂•2 H₂O et dissoudre dans environ 300 ml d'eau. Compléter à 500 ml avec de l'eau.

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

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : peser précisément environ 0,020 g de rouge de méthyle et dissoudre dans 60 ml de méthanol. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pendant six mois.

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

Diluer 165 ml de HCl dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.33. Solution d'acide chlorhydrique 1 M

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

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

Peser précisément environ 150,0 g de KCl et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

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

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

Cette solution se conserve pendant six mois.

6.36. Réactif de distillation de l'instrument

Peser précisément environ 18,29 g d'acide citrique et dissoudre dans environ 700 ml d'eau. Ajouter 100 ml de la solution de NaOH 0,4 M. Ajuster le pH à 3,1 avec de l'acide chlorhydrique 1 M ou une solution de NaOH 1 M. Ajouter 25 ml d'une solution de HCl 1 M. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois mois à 4°C.

6.37. Solution tampon à pH 5,2

Peser précisément environ 2,3 g de NaOH et dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Ajouter précisément 20,50 g d'hydrogénéphthalate de potassium 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 ou une solution de NaOH 1 M. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajouter 1,0 ml de Brij-35® 30 %.

Cette solution se conserve pendant **un** mois à 4 °C.

6.38. Solution de chloramine-T

Peser précisément environ 2,0 g de chloramine-T et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Si la solution devient turbide, la refaire.

Cette solution se conserve à 4 °C.

6.39. Solution pour le réactif colorimétrique

Dans un bécher de 1 L, peser précisément environ 7,0 g de NaOH et dissoudre dans environ 100 ml d'eau. Peser précisément environ 15,0 g d'acide barbiturique et dissoudre dans le bécher. Peser précisément environ 13,6 g d'acide isonicotinique et dissoudre dans le bécher. Diluer à environ 975 ml avec de l'eau. Ajuster, si nécessaire, à un pH de 5,2 avec une solution de HCl 1 M ou avec une solution de NaOH 1 M. 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 60 minutes à 30 °C. Filtrer la solution avec un filtre Whatman 934 AH ou l'équivalent.

Cette solution se conserve pendant **trois** mois à 4 °C dans une bouteille ambrée.

6.40. Solution de Brij-35® 1 % V/V

Dans une fiole jaugée de 500 ml, verser 5 ml de Brij-35® 30 % dans environ 350 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.41. 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 précisément environ 2,395 g d'AgNO₃ et dissoudre dans 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

La solution préparée se conserve pendant six mois à 4 °C. La solution commerciale se conserve à 4 °C pour la durée indiquée par le fabricant.

6.42. 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 précisément environ 0,250 g de KCN et dissoudre dans environ 800 ml d'une solution de NaOH 0,05 M. Compléter à 1 000 ml avec la solution de NaOH 0,05 M.

Cette solution se conserve pendant six mois à 4 °C. Sa concentration doit être vérifiée par titrage avant utilisation.

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

À partir de la solution étalon de cyanures de 100 mg/l CN, préparer une solution intermédiaire de cyanures de 10 mg/l CN par dilution. Compléter au volume avec la solution de NaOH 0,05 M.

Cette solution se conserve pendant un mois à 4 °C.

6.44. Solutions étalons de cyanures

À partir de la solution intermédiaire de cyanures de 10 mg/l CN, 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 10 mg/l CN à utiliser. Compléter au volume avec la solution de NaOH 0,05 M.

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution intermédiaire de 10 mg/l CN (ml)	Volume final (ml)
0,00	0	500
0,06	3,0	500
0,20	10,0	500
0,40	20,0	500
Drift 0,15	3,75	250

Ces solutions se conservent pendant un mois à 4 °C.

6.45. Solution d'acide sulfamique (pour les cyanures totaux par microdistillation)

Peser précisément environ 5,00 g d'acide sulfamique et dissoudre dans environ 400 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pendant six mois.

7. Protocole d'analyse

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

7.1 Préparation spéciale de la verrerie

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

7.2 Préparation des échantillons

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. Le pourcentage d'humidité est déterminé 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, protocole CTEU-9). **En aucun temps, un tampon ne doit être utilisé.**

7.3 Titrage des cyanures dans la solution mère

La solution mère de cyanures de 100 mg/l doit être titrée après chaque préparation pour déterminer la concentration réelle de cyanures. Pour le titrage, procéder comme suit :

- Pipetter 50 ml de la solution de cyanures 100 mg/l dans un bécher ou un erlenmeyer. Faire un témoin en titrant une solution de NaOH 0,05 M.
- Ajouter 0,5 ml de la solution d'indicateur p-diméthylaminobenzalrhodanine.
- Titrer avec la solution de nitrate d'argent 0,014 N. Le point de virage est atteint lorsque la couleur passe de jaune pâle à une teinte couleur saumon.
- Effectuer au moins deux titrages et calculer la moyenne. L'écart entre les résultats ne doit pas excéder 0,6 mg/l.

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 gramme (g) et milligramme (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.

7.4 Détermination des cyanures dans les solides

NOTE – 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.

7.4.1 Détermination des cyanures totaux dans les solides

- Peser 0,25 g d'échantillon dans une bouteille de plastique (exemple : bouteille de 60 ml) et verser 25 ml d'eau et 0,5 ml de NaOH 1 M.
- Agiter pendant une nuit sur un agitateur mécanique (environ 200 agitations/minute).

- Filtrer l'échantillon sur un filtre 0,8 µm.
- Conserver à 4 °C. Le délai entre l'extraction et le dosage ne doit pas excéder 7 jours.

7.4.2 Détermination des cyanures disponibles dans les solides

- Pour les échantillons solides, peser 1 g d'échantillon dans une bouteille de plastique (exemple : bouteille de 60 ml) et verser 25 ml d'eau et 0,5 ml de NaOH 1 M. Agiter pendant une nuit sur un agitateur mécanique (environ 200 agitations/minute).
- Filtrer sur un filtre 0,8 µm.
- Conserver à 4 °C. Le délai entre l'extraction et le dosage ne doit pas excéder 7 jours.

7.5 Système de distillation « Midivap »

NOTE - La distillation des échantillons doit être effectuée sous une hotte.

7.5.1 Détermination des cyanures disponibles dans les liquides

Note : Les étalons doivent être distillés selon les indications de la section 7.6.1

- Mettre en marche le bain réfrigérant.
- Verser environ 40 ml de NaOH 0,05 N dans les tubes de récupération et installer les barboteurs dans les tubes. Insérer les tubes sur le devant du bloc.
- Ajouter 50 ml d'échantillon, 0,15 ml d'indicateur et 0,5 ml d'acétate de zinc 2 N dans les tubes de distillation.
- Mettre les têtes de distillation dans les tubes, insérer les tubes dans le bloc et mettre les réfrigérants dans les tubes.
- Relier tous les tubes flexibles.
- Fermer les valves à vide (en tournant dans le sens horaire). Ne pas trop serrer les valves pour ne pas les endommager.
- Mettre le bloc en marche en pesant sur le bouton rouge sur le dessus.
- Démarrer la pompe à vide.
- Ouvrir les valves, ajuster le débit à environ 3 bulles par seconde dans le tube de distillation et attendre environ 5 minutes ou jusqu'à l'apparition de bulles dans l'échantillon. Ajuster le débit si nécessaire.
- Ajouter 1,25 ml de tampon pH 4,5 dans l'ouverture des tubes de distillation. Si la solution n'est pas rosée, ajouter de l'acide acétique 20 % jusqu'à l'apparition de la couleur rose.
- Démarrer le chauffage en mettant le bouton noir en position « On ».
- Chauffer à reflux pendant une heure.

- Fermer le chauffage, les valves utilisées et la pompe.
- Enlever les tubes de récupération du montage et les jauger avec la solution de NaOH 0,05 M. Transférer le contenu dans des bouteilles de plastique.
- Ajouter 0,5 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) 0,5 ml à la fois pour faire précipiter les sulfures jusqu'à ce que le surnageant ne soit plus jaune. Ne pas ajouter plus de 5 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final.
- Laisser refroidir le système de distillation, rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation.
- Fermer le bain réfrigérant.
- Conserver à 4 °C. Le délai entre la distillation et le dosage ne doit pas excéder sept jours.

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

7.5.2 Détermination du cyanure d'hydrogène réactif

NOTES :

1. Pour les échantillons solides, utiliser une portion d'échantillon non séché.
2. Les étalons doivent être distillés selon les indications de la section 7.6.1

- Mettre en marche le bain réfrigérant.
- Verser environ 40 ml de NaOH 0,05 N dans les tubes de récupération et installer les barboteurs dans les tubes. Insérer les tubes sur le devant du bloc.
- Sous la hotte, peser dans les tubes de distillation 1,0 g d'échantillon liquide ou solide. Mettre les têtes de distillation dans les tubes, insérer les tubes dans le bloc et mettre les réfrigérants dans les tubes.
- Relier tous les tubes flexibles.
- Fermer les valves à vide (en tournant dans le sens horaire). Ne pas trop serrer les valves pour ne pas les endommager.
- Mettre le bloc en marche en pesant sur le bouton rouge sur le dessus.
- Démarrer la pompe à vide.
- Ouvrir les valves. Il faut se fier au barboteur pour l'ouverture des valves. Quand le NaOH commence à monter dans le tube, le vide commence à se faire.
- Ajouter 50 ml de tampon pH 2 dans l'ouverture du tube de distillation.

- Ajuster le débit à environ 3 bulles par seconde dans le tube de distillation et attendre environ 5 minutes ou jusqu'à l'apparition de bulles dans l'échantillon. Ajuster le débit si nécessaire.
- Démarrer le chauffage en mettant le bouton noir en position « On ».
- Chauffer à reflux pendant une heure.
- Fermer le chauffage, les valves utilisées et la pompe.
- Enlever les tubes de récupération du montage et les jauger avec la solution de NaOH 0,05 M. Diviser le contenu de la fiole en deux portions de 25 ml. Dans une des portions, ajouter 0,25 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N pour le dosage des sulfures d'hydrogène fait selon la méthode MA. 300 – S 1.2.
- Dans la seconde portion, ajouter 0,25 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) pour le dosage du cyanure d'hydrogène et agiter. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) 0,25 ml à la fois pour faire précipiter les sulfures. Ne pas ajouter plus de 2,5 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final.
- Laisser refroidir le système de distillation, rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation.
- Fermer le bain réfrigérant.

7.6 Système de microdistillation

NOTE – La distillation des échantillons doit être effectuée sous une hotte.

7.6.1 Détermination des cyanures totaux dans les liquides

NOTE – Les étalons utilisés doivent suivre toutes les étapes de la distillation.

- Préchauffer le bloc à 120 °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 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'échantillon sur le support.
- Ajouter 2 ml de la solution d'acide sulfamique 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 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 l'ensemble de tubes préparés, **les placer rapidement sur le bloc chauffant**.
- Chauffer 60 minutes à reflux.
- Lorsque terminé, **séparer** 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, **à l'envers, pendant 10 minutes**.
- Doser les échantillons dans les 24 heures suivant la distillation. Si l'échantillon est dosé immédiatement, procéder aux étapes suivantes. Sinon, arrêter ici et conserver les tubes à 4 °C jusqu'au moment du dosage.
- Inverser le tube et rincer les parois 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.

7.7 Dosage

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

Pour les échantillons distillés (midi-vap ou micro-distillation) utiliser les étalons micro-distillés.

Pour les échantillons solides utiliser une courbe non-distillée diluée par un facteur de 2.

Pour le dosage des cyanures disponibles dans les sols, il faut éteindre la lampe UV et utiliser une solution d'acétate de zinc avant le bain de distillation (après la lampe UV).

- 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.

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 milligramme par litre (mg/l) de cyanure d'après 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 milligramme par kilogramme (mg/kg) de cyanure sur base sèche d'après 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 réactif

Les résultats sont exprimés en milligramme par kilogramme (mg/kg) de HCN sur base humide d'après 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 Cyanures totaux

Pour les liquides

Les résultats sont exprimés en milligramme par litre (mg/l) de cyanure d'après l'équation suivante :

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

ù

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.

Dans le cas des barboteurs les résultats sont exprimés en mg/l de HCN selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times B \times F \times 1.04}{D}$$

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);
1,04 : rapport stœchiométrique HCN/CN

Pour les solides

Les résultats sont exprimés en milligramme par kilogramme (mg/kg) de cyanure sur base sèche d'après l'équation suivant :

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

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 :

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	Définis par la personne responsable désignée.
Duplicatas et réplcats	Liquide : ≤ 20 % lorsque les résultats sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Autres matrices : ≤ 30 % lorsque les résultats sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
Blanc	Pour les cyanures totaux dans les sols et cyanures d'hydrogène réactifs: $\leq 0,01$ mg/l Pour les cyanures disponibles (liquides et solides) : $\leq 0,003$ mg/l Pas de blanc pour les cyanures totaux dans les liquides
Ajouts dosés	Liquide : recouvrement 80 % et 120 % Solides : recouvrement 70 % et 130 %
Courbe d'étalonnage	$> 0,995$
Solution étalon	≤ 15 %

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

10. Bibliographie

NOTE – Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

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

ISO 17380:2013 Qualité du sol — Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables — Méthode d'analyse en flux continu

Seal Analytical, AutoAnalyzer method no. G390-08 rev 8. Total cyanide in water and wastewater (ISO).

11. Figures

Figure 1 – Schéma du montage de distillation « Midivap »

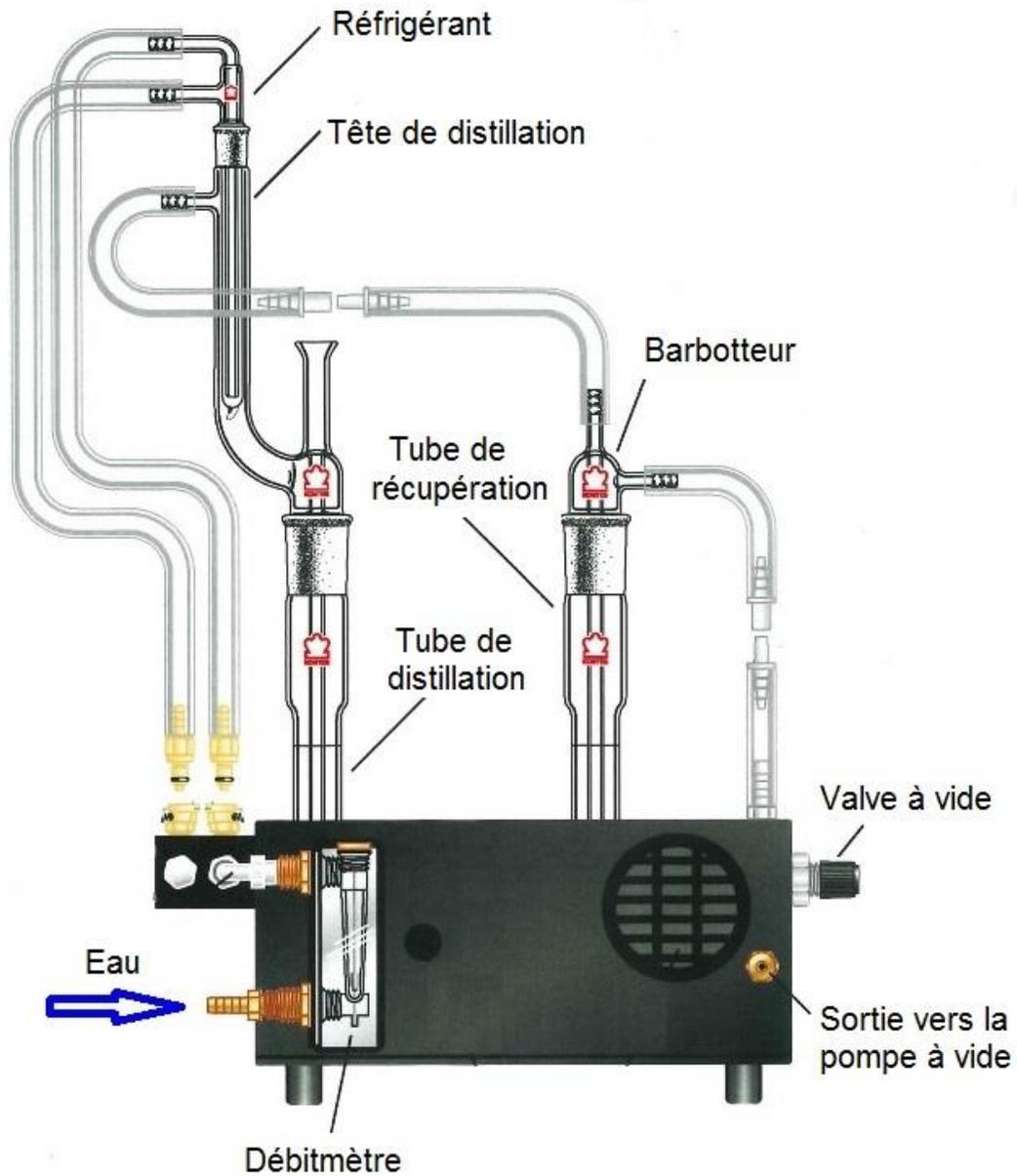
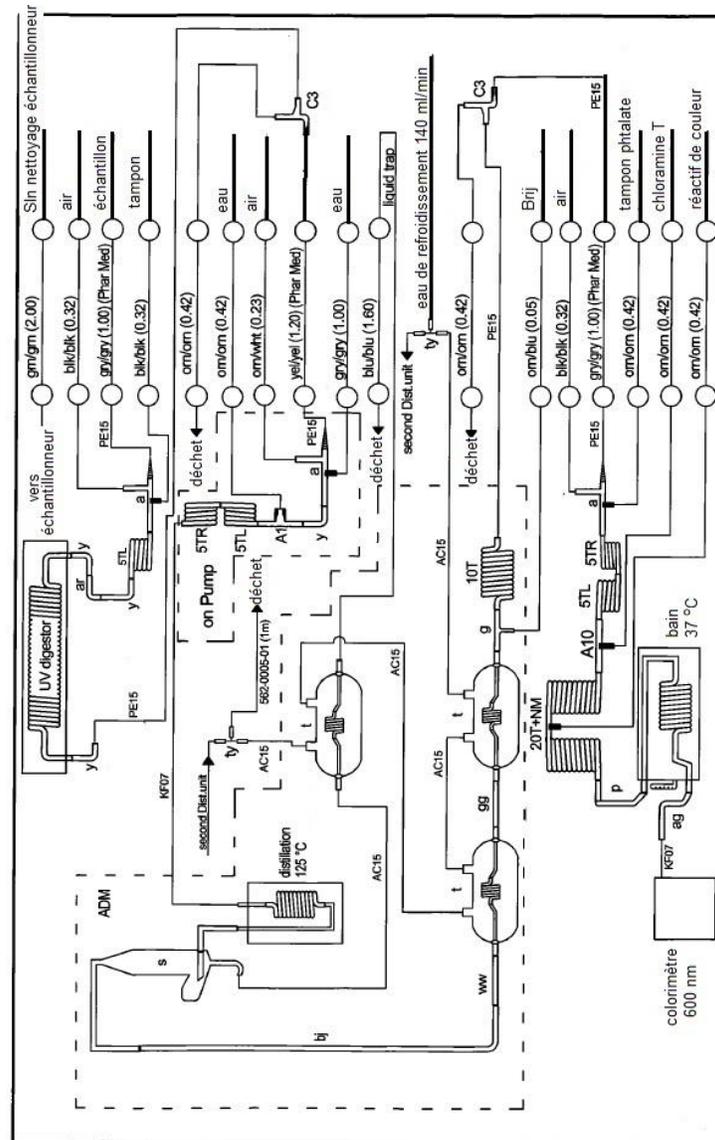


Figure 2 – Schéma de dosage des cyanures par autoanalyneur





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

Québec 