
**Qualité du sol — Dosage des cyanures
totaux**

Soil quality — Determination of total cyanide

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11262:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/016ddc2a-9929-47a7-bb50-f8a384fc7d85/iso-11262-2011>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 11262:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/016ddc2a-9929-47a7-bb50-f8a384fc7d85/iso-11262-2011>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire	Page
Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Principe	2
4.1 Libération directe de l'acide cyanhydrique avec de l'acide orthophosphorique	2
4.2 Détermination de la teneur en cyanures totaux	2
5 Réactifs	2
5.1 Réactifs destinés à la libération et à l'absorption de cyanures	2
5.2 Réactifs destinés au dosage colorimétrique des ions cyanure	3
5.3 Réactifs destinés au dosage titrimétrique des cyanures	4
6 Appareillage	4
7 Conservation et préparation des échantillons	5
7.1 Conservation des échantillons	5
7.2 Préparation des échantillons	5
8 Libération directe avec de l'acide orthophosphorique	6
8.1 Mode opératoire	6
8.2 Essai à blanc	7
9 Dosage des cyanures — Méthode colorimétrique	7
9.1 Applicabilité	7
9.2 Mode opératoire	7
9.3 Préparation de la courbe d'étalonnage	7
9.4 Calculs	8
10 Dosage des cyanures — Méthode titrimétrique avec indicateur	8
10.1 Applicabilité	8
10.2 Mode opératoire	9
10.3 Calculs	9
11 Expression des résultats	10
12 Fidélité	10
13 Rapport d'essai	10
Annexe A (informative) Données de fidélité	11
Annexe B (informative) Extraction avec une solution d'hydroxyde de sodium suivie d'une libération avec de l'acide orthophosphorique	12
Annexe C (informative) Comparaison entre la libération directe des cyanures totaux et l'extraction avec l'hydroxyde de sodium suivie d'une libération	15
Bibliographie	16

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 11262 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 190, *Qualité du sol*, sous-comité SC 3, *Méthodes chimiques et caractéristiques du sol*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 11262:2003), qui a fait l'objet d'une révision technique. Elle spécifie deux méthodes pour le dosage des cyanures totaux. Elle est validée uniquement par la libération directe avec de l'acide orthophosphorique; l'Annexe A fournit de nouvelles données de validation. Une méthode avec une extraction alcaline avant libération est spécifiée dans l'Annexe B. Le texte a également fait l'objet d'une révision rédactionnelle.

[ISO 11262:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/016ddc2a-9929-47a7-bb50-f8a384fc7d85/iso-11262-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/016ddc2a-9929-47a7-bb50-f8a384fc7d85/iso-11262-2011>

Introduction

Les cyanures forment des sels simples avec des cations alcalino-terreux et des complexes ioniques de forces variables avec de nombreux cations métalliques; la stabilité de ces composés dépend du cation et du pH. Les cyanures forment des complexes avec l'or, le mercure, le cobalt et le fer qui sont très stables même sous des conditions moyennement acides. Les complexes de cyanure métallique forment également des composés de type sels avec les cations alcalins ou les métaux lourds, tels que le ferrocyanure de potassium ($K_4[Fe(CN)_6]$) ou le ferrocyanure de cuivre ($Cu_2[Fe(CN)_6]$). Les cyanures peuvent être présents dans le sol aussi bien sous forme d'ions cyanure que de complexes cyanurés.

Le dosage des cyanures peut être effectué sous différentes conditions: sous des conditions moyennement acides (par exemple à pH = 4), seuls les cyanures dits «aisément libérables» (appelés aussi «cyanures dissociables sous faible acide») sont mesurés. Sous des conditions fortement acides (par exemple à pH = 1), tous les cyanures (aussi bien les cyanures aisément libérables que les complexes cyanurés) peuvent être dosés «cyanures totaux».

Plusieurs études portant sur les échantillons de sol ont montré qu'il était impossible d'obtenir des résultats fiables pour les cyanures aisément libérables (ELC) en utilisant la méthode manuelle d'extraction/de reflux des cyanures ELC. Par conséquent, la présente Norme internationale révisée ne tient pas compte de la méthode ELC.

NOTE L'ISO 17380 donne des détails relatifs à la méthode automatique des cyanures ELC et à la méthode des cyanures totaux.

La présente Norme internationale spécifie des méthodes manuelles pour le dosage des cyanures totaux uniquement. Une autre méthode d'extraction alcaline avant libération avec de l'acide orthophosphorique est spécifiée dans l'Annexe B.

ISO 11262:2011
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/016ddc2a-9929-47a7-bb50-f8a384fc7d85/iso-11262-2011>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11262:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/016ddc2a-9929-47a7-bb50-f8a384fc7d85/iso-11262-2011>

Qualité du sol — Dosage des cyanures totaux

AVERTISSEMENT — L'acide cyanhydrique et ses sels sont toxiques; il faut donc être prudent lors de la manipulation d'échantillons contaminés par le cyanure. L'acide cyanhydrique volatil (avec une odeur d'amande amère) est libéré par les solutions acidifiées contenant des sels de cyanure. Tous les travaux doivent être effectués au moins sous hotte aspirante et il faut porter des gants en plastique appropriés lors de la manipulation d'échantillons contaminés.

Les déchets d'analyse contenant des cyanures doivent être placés dans un conteneur spécial muni d'un couvercle dans le laboratoire en vue d'un stockage temporaire. Ce conteneur doit être clairement marqué à l'aide d'étiquettes portant une mention telle que «Déchets toxiques» ou «Cyanures». Le conteneur doit être vidé périodiquement et les déchets contenant des cyanures doivent être mis au rebut en tant que «Déchets spéciaux» par une entreprise chargée de la gestion des déchets.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale s'applique aux échantillons à l'état brut (non séchés) et spécifie deux méthodes différentes de libération des cyanures du sol:

- libération directe de l'acide cyanhydrique avec de l'acide orthophosphorique (normative);
- extraction avec une solution d'hydroxyde de sodium suivie d'une libération avec de l'acide orthophosphorique (voir l'Annexe B).

Les cyanures libérés sont dosés en utilisant soit une méthode colorimétrique soit une méthode titrimétrique avec indicateur.

La méthode s'applique à tous les types de sols.

Sous les conditions spécifiées dans la présente Norme internationale, la limite d'application inférieure est de 0,5 mg/kg de cyanures totaux (exprimée sur la base de l'état brut) pour le dosage colorimétrique et de 10 mg/kg pour le dosage titrimétrique.

NOTE En utilisant l'extraction alcaline suivie de la libération avec de l'acide phosphorique, la limite d'application inférieure est de 1 mg/kg de cyanures totaux (exprimée sur la base de l'état brut) pour le dosage colorimétrique et de 30 mg/kg pour le dosage titrimétrique.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 9297, *Qualité de l'eau — Dosage des chlorures — Titrage au nitrate d'argent avec du chromate comme indicateur (Méthode de Mohr)*

ISO 11464, *Qualité du sol — Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques*

ISO 11465, *Qualité du sol — Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau — Méthode gravimétrique*

ISO 14507, *Qualité du sol — Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1 cyanures totaux

tous les composés formant de l'acide cyanhydrique dans les conditions de la présente méthode

3.2 facteur de rendement

F_{rc}
facteur de rendement du dispositif de distillation en vue du dosage des cyanures totaux étant le rendement fractionnel d'un étalon au centre de la courbe d'étalonnage contenant de l'hexacyanoferrate de potassium(III) appliqué tout au long du mode opératoire contre un étalon équivalent du cyanure de potassium non appliqué lors de l'étape de distillation, mais seulement au cours de l'étape de détection finale de la méthode ($m_{trouvé}/m_{connu}$)

4 Principe

4.1 Libération directe de l'acide cyanhydrique avec de l'acide orthophosphorique

L'échantillon non séché est homogénéisé et prétraité conformément à l'ISO 14507, en éliminant les constituants grossiers visibles. Il est ensuite traité avec de l'acide orthophosphorique et l'acide cyanhydrique libéré est transporté par un flux d'air et absorbé dans de l'hydroxyde de sodium à 1 mol/l. L'ajout de sel d'étain(II) et de sel de cuivre(II) permet d'éliminer les interférences induites par les composés soufrés et de catalyser la décomposition des complexes cyanurés pendant le processus de distillation.

4.2 Détermination de la teneur en cyanures totaux

Le dosage des ions cyanure dans les solutions absorbantes d'hydroxyde de sodium s'effectue

- soit par voie colorimétrique (voir Article 9) selon un mode opératoire reposant sur la réaction des cyanures avec la chloramine-T, résultant en la formation de chlorure de cyanogène, lequel réagit avec le mélange pyridine-4-acide carboxylique et 1,3-diméthyl-acide barbiturique pour former un complexe coloré dont l'absorbance est mesurée à 600 nm,
- soit par titrimétrie (voir Article 10), selon un mode opératoire impliquant un titrage avec du nitrate d'argent. Lorsqu'ils sont en excès par rapport aux ions $Ag(CN)_2^-$, les ions argent forment un complexe coloré rouge avec l'indicateur de fin de réaction, la 5-(4-diméthylaminobenzylidène)rhodanine.

5 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau conforme à la qualité 2 conformément à l'ISO 3696. Sauf indication contraire, tous les réactifs sont stables pendant au moins trois mois.

5.1 Réactifs destinés à la libération et à l'absorption de cyanures

5.1.1 Acide orthophosphorique, $w(H_3PO_4) = 85 \%$ (fraction massique), $\rho = 1,69$ g/ml.

5.1.2 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(NaOH) = 1$ mol/l.

Dissoudre 40 g de NaOH dans de l'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau ou utiliser des solutions disponibles dans le commerce. Conserver cette solution dans un flacon en polyéthylène.

5.1.3 Solution d'acide chlorhydrique, $c(HCl) = 1$ mol/l.

Diluer 98,6 g d'acide chlorhydrique concentré (37 %, $\rho = 1,18$ g/ml) avec de l'eau, puis compléter à 1 000 ml avec de l'eau ou utiliser des solutions disponibles dans le commerce.

5.1.4 Solution de chlorure d'étain(II).

Dissoudre 50 g de chlorure d'étain(II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) dans 40 ml de la solution d'acide chlorhydrique (5.1.3) et diluer à 100 ml avec de l'eau. Préparer cette solution extemporanément.

5.1.5 Solution de sulfate de cuivre(II).

Dissoudre 200 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

5.2 Réactifs destinés au dosage colorimétrique des ions cyanure**5.2.1 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 0,8 \text{ mol/l}$.**

Dissoudre 32 g de NaOH dans de l'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Conserver cette solution dans un flacon en polyéthylène.

5.2.2 Solution d'acide acétique glacial, fraction volumique de 20 %.

Diluer 100 ml d'acide acétique glacial ($\rho = 1,049 \text{ g/ml}$) à 500 ml avec de l'eau dans une éprouvette graduée à pied.

NOTE L'acide acétique glacial à 100 % ($\rho = 1,049 \text{ g/ml}$) et l'acide acétique glacial à 96 % ($\rho = 1,06 \text{ g/ml}$) sont disponibles dans le commerce.

5.2.3 Solution de sel de sodium N-chloro-4-méthylbenzènesulfonamide (chloramine-T).

Dissoudre 0,5 g de chloramine-T trihydratée [$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNO}_2\text{S} \cdot \text{Na}(3\text{H}_2\text{O})$] dans de l'eau dans une fiole jaugée de 50 ml et diluer au trait de jauge. Préparer cette solution extemporanément.

5.2.4 Réactif coloré.

Diluer 7,0 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 500 ml d'eau. Ajouter 16,8 g de 1,3-diméthyl-acide barbiturique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$) et 13,6 g de pyridine-4-acide carboxylique (acide isonicotinique) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) et diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Mélanger intensément pendant une heure à 30 °C, puis filtrer à travers un filtre à plis (de 8 µm d'ouverture environ). Cette solution peut se garder pendant au moins une semaine sous réserve qu'elle soit conservée en dessous de 10 °C à l'abri de la lumière et qu'elle soit filtrée sur un autre filtre à plis (de 8 µm d'ouverture environ) avant emploi.

5.2.5 Solution mère de cyanure de potassium, correspondant à 100 mg/l d'ions cyanure.

Dissoudre 250 mg de cyanure de potassium (KCN) dans la solution d'hydroxyde de sodium à 0,8 mol/l (5.2.1) et diluer à 1 000 ml avec cette même solution dans une fiole jaugée. Étalonner cette solution par titrage avec la solution de nitrate d'argent à 0,01 mol/l (5.3.1) une fois par jour si des dosages sont effectués (voir Article 9). Les solutions mères disponibles dans le commerce peuvent également être utilisées. Conserver cette solution à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 10 °C.

5.2.6 Solution étalon de cyanure de potassium, correspondant à 10 mg/l d'ions cyanure.

Dans une fiole jaugée, diluer 10 ml de la solution (5.2.5) à 100 ml, en utilisant la solution d'hydroxyde de sodium à 0,8 mol/l (5.2.1). Préparer la solution extemporanément.

5.2.7 Paranitrophénol à 0,1 % m/V dans de l'éthanol.

Dissoudre 0,1 g de paranitrophénol dans 100 ml d'éthanol.

5.3 Réactifs destinés au dosage titrimétrique des cyanures

5.3.1 Solution de nitrate d'argent, $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 1,699 g de nitrate d'argent dans environ 400 ml d'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau dans une fiole jaugée. Vérifier par titrage la concentration réelle en nitrate d'argent à 0,01 mol/l avec du chlorure de sodium conformément à l'ISO 9297, à raison d'au moins deux fois par semaine. Conserver cette solution à l'abri de la lumière.

5.3.2 Solution de nitrate d'argent, $c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol/l}$.

Préparer la solution extemporanément à partir de la solution de nitrate d'argent à 0,01 mol/l (5.3.1). Ajouter 25,00 ml de nitrate d'argent à 0,01 mol/l dans une fiole jaugée de 250 ml et diluer à 250 ml avec de l'eau. Recouvrir le flacon d'une feuille de papier aluminium afin d'empêcher le passage de la lumière.

5.3.3 Solution d'indicateur.

Dissoudre 0,02 g de (diméthylamino-4 benzylidène)-5 rhodanine dans de l'acétone et diluer à 100 ml avec de l'acétone. Cette solution est stable pendant une semaine si elle est conservée à l'abri de la lumière et à température ambiante.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et en particulier, ce qui suit.

6.1 Appareil de libération et d'absorption de l'acide cyanhydrique.

Utiliser l'appareil illustré à la Figure 1. Le ballon à fond rond (9) doit être muni de trois cols, avoir une contenance d'au moins 500 ml et présenter des rodages coniques normalisés (par exemple 29/32 pour le col central et 19/24 pour les cols latéraux). L'appareil est équipé d'un réfrigérant à reflux de Liebig (3) refroidi à l'eau (par exemple de 16 cm de longueur et de 30 mm de diamètre extérieur), d'une ampoule à introduire (5) de 50 ml et d'un tube d'arrivée d'air (7). La connexion au récipient d'absorption (2) (par exemple de 20 cm de longueur et de 2,5 cm de diamètre intérieur) est assurée par une ligne de transfert (1). Des joints normalisés sont installés sur ce tube afin d'assurer le raccordement entre le réfrigérant à reflux de Liebig et le récipient d'absorption (2). Un tube en verre (par exemple de 15 cm de longueur et de 1,3 cm de diamètre extérieur), muni d'un joint en verre fritté n° 2 (4), plonge dans le récipient d'absorption pour permettre le piégeage du HCN libéré dans la solution absorbante (par exemple P 160 selon l'ISO 4793, porosité de classe 1 ou 2).

Il convient de déterminer le facteur de rendement, F_{Cr} , de l'appareil de distillation à l'aide d'une solution d'hexacyanoferrate de potassium(III) en vue du dosage des cyanures totaux. Il convient d'utiliser un étalon au centre de la gamme d'étalonnage (voir 9.3).

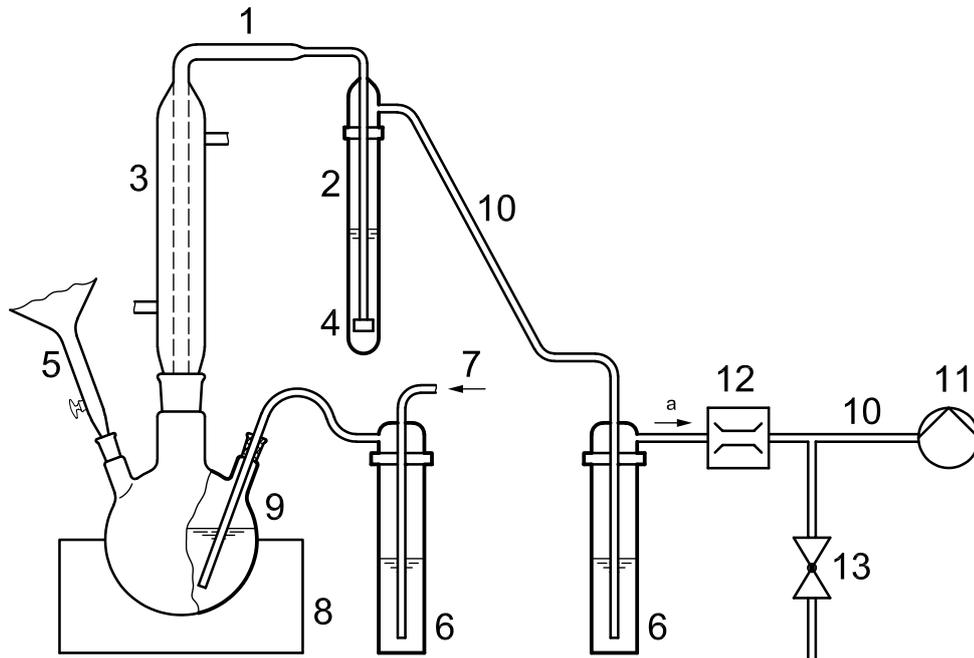
6.2 Aspiration.

Utiliser une pompe pouvant délivrer un débit allant jusqu'à 30 l/h d'air à travers l'appareil illustré à la Figure 1. Il est recommandé d'employer une pompe à piston de faible puissance. Celle-ci doit être munie d'une soupape de réglage fin (élément 13 de la Figure 1) située entre la pompe et le flacon de Drechsel (élément 6 de la Figure 1). L'emploi du flacon de Drechsel a pour objectif d'assurer que, dans le cas où un échantillon contiendrait une très grande quantité de cyanures, il ne se produirait aucune libération de HCN dans l'atmosphère.

Un débitmètre simple (élément 12 de la Figure 1) peut être utilisé pour donner une estimation visuelle d'un débit compris entre 10 l/h et 20 l/h. Tous les autres flacons de Drechsel peuvent alors être réglés à l'œil nu sans utiliser de débitmètres. Il est nécessaire de définir le débit en fonction du volume de l'appareil et il convient de le contrôler en déterminant les débits de récupération.

6.3 Spectrocolorimètre, réglé sur une longueur d'onde de 606 nm, à cuves de trajet optique de 10 mm (méthode colorimétrique uniquement, voir Article 9).

6.4 Agitateur magnétique (méthode titrimétrique uniquement, voir Article 10).



iTeh STANDARD PREVIEW

Légende

- | | | | |
|---|--------------------------------|----|--|
| 1 | ligne de transfert | 8 | dispositif de chauffage |
| 2 | réceptacle d'absorption | 9 | ballon à distiller à fond rond, d'une contenance de 500 ml et muni de 3 cols |
| 3 | réfrigérant à reflux de Liebig | 10 | tube en plastique |
| 4 | verre fritté | 11 | pompe |
| 5 | ampoule à introduire | 12 | débitmètre |
| 6 | flacon de Drechsel | 13 | soupape de réglage fin |
| 7 | tube d'arrivée d'air | | |
| a | Direction du débit. | | |

Figure 1 — Appareil de libération directe des cyanures dans les sols

7 Conservation et préparation des échantillons

7.1 Conservation des échantillons

Les échantillons doivent être prélevés dans un récipient en verre ou en polyéthylène n'ayant aucune incidence sur l'analyse. Maintenir l'échantillon à une température inférieure à 10 °C et le conserver à l'abri de la lumière jusqu'au moment de l'analyse. Procéder à l'analyse dans les 48 h qui suivent le prélèvement.

NOTE Une étude de la stabilité a montré que des échantillons de sol congelés sont stables pendant au moins quatre jours, voir Référence bibliographique [4].

7.2 Préparation des échantillons

7.2.1 Généralités

Le flacon qui renferme l'échantillon non séché ne doit pas être ouvert avant l'analyse et la pesée doit être effectuée rapidement, afin de prélever la (les) prise(s) d'essai. Si l'échantillon de sol ne peut pas être homogénéisé, effectuer parallèlement au moins deux dosages des cyanures, en fonction des exigences relatives à la fidélité.