
**Qualité du sol — Détermination des
cyanures totaux et des cyanures
aisément libérables — Méthode
d'analyse en flux continu**

*Soil quality — Determination of total cyanide and easily liberatable
cyanide — Continuous-flow analysis method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 17380:2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af27488c-2dec-4f4d-a079-f64c850e1a85/iso-17380-2013)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af27488c-2dec-4f4d-a079-
f64c850e1a85/iso-17380-2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af27488c-2dec-4f4d-a079-f64c850e1a85/iso-17380-2013)



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 17380:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af27488c-2dec-4f4d-a079-f64c850e1a85/iso-17380-2013>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2013

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au 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	1
4 Principe	2
4.1 Prétraitement des échantillons de sol.....	2
4.2 Détermination de la concentration en cyanures totaux.....	2
4.3 Détermination de la concentration en cyanures aisément libérables.....	2
5 Réactifs	3
5.1 Réactifs généraux.....	3
5.2 Réactifs pour le dosage des cyanures.....	4
5.3 Solutions étalons pour le dosage des cyanures.....	5
6 Appareillage	6
6.1 Verrerie et matériel courants de laboratoire.....	6
6.2 Système d'analyse en flux continu.....	6
6.3 Agitateur.....	9
7 Échantillonnage, préparation et extraction des échantillons	9
8 Plage de fonctionnement	9
9 Mode opératoire	9
9.1 Généralités.....	9
9.2 Contrôle du fonctionnement correct du système d'analyse.....	9
9.3 Courbe d'étalonnage.....	11
9.4 Mesurage des échantillons.....	11
9.5 Nettoyage du système d'analyse.....	11
10 Calcul de la concentration en cyanures de l'échantillon	12
11 Fidélité	12
12 Rapport d'essai	12
Annexe A (informative) Rendement et répétabilité	14
Annexe B (informative) Informations sur l'appareillage de distillation automatique en flux continu	17
Annexe C (informative) Solution tampon alternative pour la distillation (pH = 3,8)	18
Bibliographie	19

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 17380 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 17380:2004), qui a fait l'objet d'une révision technique.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af27488c-2dec-4f4d-a079-f64c850e1a85/iso-17380-2013>

Introduction

Les cyanures peuvent être présents dans le sol sous forme d'ions cyanure et de complexes cyanurés. Ils peuvent être dosés comme cyanures aisément libérables ou comme cyanures totaux. Les complexes cyanurés peuvent être déterminés par calcul en soustrayant le résultat obtenu pour les cyanures aisément libérables du résultat obtenu pour les cyanures totaux. La présente Norme internationale spécifie le dosage des cyanures aisément libérables, des complexes cyanurés et des cyanures totaux.

Les méthodes d'analyse en flux permettent d'automatiser les modes opératoires chimiques en solution et sont particulièrement adaptées au traitement de nombreux composants dans de grandes séries d'échantillons d'eau ou d'extraits de sol, à analyser à intervalles rapprochés. La méthode d'analyse en flux continu (CFA) utilise un dosage automatisé de l'échantillon dans un dispositif en flux (manifold) où les composants à analyser de l'échantillon réagissent avec la solution réactive au cours de leur circulation dans le manifold. La préparation de l'échantillon peut être intégrée au manifold. Le produit de la réaction est dosé dans un détecteur photométrique (par exemple un photomètre à cellule à écoulement)^{[1][2]}.

Une méthode manuelle de dosage colorimétrique et titrimétrique des cyanures totaux dans des échantillons de sol est décrite dans l'ISO 11262. Il convient de noter que les résultats du dosage des cyanures totaux tels que décrits dans l'ISO 11262 peuvent légèrement diverger de ceux obtenus avec la présente Norme internationale. Ces différences ne sont pas considérées comme étant très significatives pour la présente analyse. L'essai relatif aux cyanures aisément libérables a été supprimé de l'ISO 11262 car les données de validation de cette méthode étaient très insuffisantes.

S'agissant de l'analyse des cyanures dans l'eau, l'ISO 14403-1^[6] et l'ISO 14403-2^[7] peuvent être appliquées. Le mode opératoire d'analyse décrit dans l'ISO 14403-2^[7] est identique à celui spécifié dans la présente Norme internationale.

(standards.iteh.ai)

ISO 17380:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af27488c-2dec-4f4d-a079-f64c850e1a85/iso-17380-2013>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 17380:2013](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af27488c-2dec-4f4d-a079-f64c850e1a85/iso-17380-2013>

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

AVERTISSEMENT — Les solutions de cyanure sont extrêmement toxiques. Des mesures appropriées doivent être prises pour éviter qu'elles ne soient ingérées. Il convient de prendre des précautions pour leur mise au rebut.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale définit une méthode de dosage photométrique de la concentration en cyanures totaux et en cyanures aisément libérables dans le sol par analyse en flux continu et distillation automatisée.

La présente Norme internationale s'applique à tous les types de sols dont la concentration en cyanures, exprimée en ions cyanure, est supérieure à 1 mg/kg de matière sèche.

NOTE Les concentrations en sulfures supérieures à 40 mg/kg de matière sèche dans l'échantillon provoquent des interférences. Ce phénomène peut être identifié par les pics fractionnés et une lente atténuation du signal du détecteur et ne peut être évité qu'en diluant l'extrait d'échantillon.

2 Références normatives (standards.iteh.ai)

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de manière normative dans le présent document et sont indispensables pour son application. 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 — Titration au nitrate d'argent avec du chromate comme indicateur (Méthode de Mohr)*

ISO 11262, *Qualité du sol — Dosage des cyanures totaux*

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

ISO 14507:2003, *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

concentration en cyanures totaux

concentration en composés minéraux cyanurés obtenue par la somme des concentrations en espèces de cyanures aisément libérables et en cyanures liés aux cyanures métalliques, à l'exception des ions de thiocyanate et la décomposition partielle seule des cyanures liés en complexes de cyanures de cobalt, or et platine

3.2

cyanures aisément libérables

concentration en composés minéraux cyanurés obtenue par la somme des concentrations en ions cyanure aisément libérables et en cyanures liés en cyanures métalliques simples (tous exprimés sous forme de CN), dosées selon les conditions de la méthode décrite dans la présente Norme internationale

Note 1 à l'article: Le complexe cyanuré à liaisons faibles contenu dans le tétracyanonickelate(II) et le dicyanomercurate(II) est dosé avec la méthode pour les cyanures aisément libérables. Jusqu'à 5 % du complexe cyanuré à liaisons fortes de l'hexacyanoferrate(II) de fer(III), l'hexacyanoferrate(III) et l'hexocyanoferrate(II) sont dosés avec la méthode pour les cyanures aisément libérables. Les composés organiques cyanurés (tels que l'acétonitrile) ne sont pas dosés.

Note 2 à l'article: Lorsqu'on y fait référence dans le cadre des déchets de la production d'or, les «cyanures aisément libérables» sont appelés «cyanures à acide faible dissociable»^[8].

3.3

concentration en complexes cyanurés

différence entre la concentration en cyanures totaux et la concentration en cyanures aisément libérables

4 Principe

4.1 Prétraitement des échantillons de sol

L'échantillon de sol est extrait avec une solution d'hydroxyde de sodium à 2,5 mol/l pendant 16 h. L'extrait est dilué 100 fois, puis l'analyse des cyanures totaux et/ou des cyanures aisément libérables est réalisée.

4.2 Détermination de la concentration en cyanures totaux

Les complexes cyanurés présents dans l'extrait dilué (0,025 mol/l de NaOH) sont décomposés, sous l'effet du rayonnement UV, dans un flux continu après ajout d'une solution tampon dont le pH initial est de 3,8. Une lampe UV-B et une bobine de décomposition en verre borosilicaté sont utilisées. Les rayons UV dont la longueur d'onde est inférieure à 290 nm sont absorbés par le verre, ce qui empêche la photolyse des thiocyanates en cyanures. L'acide cyanhydrique présent dans ces conditions est séparé par distillation en ligne à une température du bloc chauffant de $125\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, puis dosé par voie photométrique. Le dosage photométrique est basé sur la réaction des cyanures avec la chloramine-T, pour former du chlorure de cyanogène. Celui-ci réagit avec l'acide pyridine-4-carboxylique et l'acide 1,3-diméthylbarbiturique pour donner une coloration pourpre. L'absorbance est ensuite mesurée à 606 nm pour déterminer la concentration en cyanures. Lorsqu'un filtre d'interférences est utilisé, une longueur d'onde de $600\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ peut être utilisée.

NOTE En cas d'ajout d'une solution tampon de pH initial 3,8 (5.2.1), au flux d'échantillon contenant 0,025 mol/l de NaOH (rapport de 1,0 échantillon: 0,42 tampon), un pH final de 4,0 est obtenu. La fluctuation du pH de distillation entre 3,8 et 5,7 provoque de très faibles variations du rendement de l'acide cyanhydrique (de seulement quelques pourcents).

4.3 Détermination de la concentration en cyanures aisément libérables

Avant la distillation et sans décomposition par rayonnement UV, une solution de sulfate de zinc est ajoutée au flux d'échantillon, de sorte que tous les complexes cyanurés ferreux présents soient précipités sous forme de complexes zinc-cyanoferrate. L'acide cyanhydrique présent dans ces conditions est séparé par distillation à une température de 125 °C , puis dosé par photométrie, comme décrit en 4.2.

NOTE Le sulfate de zinc ajouté remplace l'eau en tant que réactif (voir Tableau 1), utilisée dans la détermination de la concentration en cyanures totaux.

5 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau déminéralisée ou distillée de qualité 1 ou 2 selon l'ISO 3696.

5.1 Réactifs généraux

5.1.1 Acide chlorhydrique, $w(\text{HCl}) = 37 \%$.

5.1.2 Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.

Diluer 83 ml d'acide chlorhydrique (5.1.1) à 1 000 ml avec de l'eau.

5.1.3 Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Diluer 100 ml d'acide chlorhydrique à 1 mol/l (5.1.2) à 1 000 ml avec de l'eau.

5.1.4 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 100 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.

5.1.5 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 40 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.

5.1.6 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 0,025 \text{ mol/l}$.

Diluer 25 ml d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l (5.1.5) à 1 000 ml avec de l'eau.

5.1.7 Solution détergente, lauryléther polyéthoxylé $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n \approx 23$.

Dissoudre 30 g de lauryléther polyéthoxylé par petites quantités dans 100 ml d'eau et mélanger soigneusement.

NOTE Cette solution est disponible dans le commerce sous le nom de Brij-35. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Pour dissoudre la solution Brij-35, la température peut être augmentée jusqu'à 40 °C.

5.1.8 Solution d'indicateur.

Dissoudre 0,02 g de *p*-diméthylaminobenzylidène rhodanine dans 100 ml d'acétone. Cette solution peut être conservée pendant au moins une semaine si elle est maintenue à l'abri de la lumière, dans un réfrigérateur à $(5 \pm 3) \text{ °C}$.

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

Dissoudre 1,689 7 g de nitrate d'argent dans environ 400 ml d'eau et diluer à 1 l avec de l'eau dans une fiole jaugée. Toutes les deux semaines, vérifier par titrage la concentration réelle du nitrate d'argent à 0,01 mol/l avec du chlorure de sodium conformément à l'ISO 9297. Conserver cette solution à l'abri de la lumière dans un flacon en verre brun. Préparer une nouvelle solution tous les mois.

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

À préparer tous les jours à partir de la solution de nitrate d'argent à $0,01 \text{ mol/l}$ (5.1.9). Ajouter 25,00 ml de solution de nitrate d'argent à $0,01 \text{ mol/l}$ dans une fiole jaugée de 250 ml et diluer à 250 ml avec de l'eau. Conserver cette solution à l'abri de la lumière dans un flacon en verre brun.

5.1.11 Éthanol 20 % (fraction volumique) dénaturé.

Mélanger 100 ml d'éthanol dénaturé à 400 ml d'eau. Cette solution reste stable pendant au moins un an.

5.2 Réactifs pour le dosage des cyanures

5.2.1 Solution tampon pour la distillation (pH = 3,8).

Dissoudre 50 g d'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O dans 200 ml d'eau. Ajouter 120 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l (5.1.5) et, si nécessaire, ajuster le pH à 3,8 avec cette même solution, puis diluer à 500 ml avec de l'eau. Cette solution reste stable pendant trois mois à condition de la conserver à l'abri de la lumière et dans un réfrigérateur à $(5 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

NOTE Voir l'Annexe C pour les détails d'une autre solution tampon, modifiée, destinée à résoudre les problèmes de stabilité du flux observés dans certains dispositifs en flux continu, qui sont dus à la concentration élevée en acide citrique de ce réactif.

5.2.2 Solution de sulfate de zinc.

Dissoudre 10 g de sulfate de zinc heptahydraté, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dans 750 ml d'eau, mélanger et diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution reste stable pendant au moins un an.

5.2.3 Solution tampon pour le dosage photométrique (pH = 5,2)

Dissoudre 2,3 g d'hydroxyde de sodium dans 500 ml d'eau. Ajouter 20,5 g d'hydrogénéphthalate de potassium ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) et diluer à 975 ml avec de l'eau. Ajuster le pH de la solution à 5,2 avec la solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/l (5.1.2) ou d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l (5.1.5), puis ajouter la solution détergente (5.1.7) et diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution reste stable pendant trois mois à condition de la conserver à l'abri de la lumière et dans un réfrigérateur à $(5 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.4 Solution de chloramine-T.

Dissoudre 2,0 g de chloramine-T $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}$, $3 \text{H}_2\text{O}$ dans 1 000 ml d'eau. Cette solution reste stable pendant un mois à condition de la conserver à l'abri de la lumière et dans un réfrigérateur à $(5 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.5 Réactif de coloration (pH = 5,2).

Dissoudre 7,0 g d'hydroxyde de sodium solide NaOH dans 500 ml d'eau. Ajouter 16,8 g d'acide 1,3-diméthylbarbiturique $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ et 13,6 g d'acide pyridine-4-carboxylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, puis diluer à 975 ml avec de l'eau. Si nécessaire, ajuster le pH de la solution à 5,2 avec la solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/l (5.1.2) ou d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l (5.1.5), puis diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

Mélanger énergiquement pendant 1 h à $30 \text{ }^\circ\text{C}$, puis filtrer à travers un filtre plissé. Cette solution reste stable pendant trois mois si elle est conservée à l'abri de la lumière, dans un réfrigérateur à $(5 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$, et filtrée sur un filtre plissé avant utilisation.

5.2.6 Solution de rinçage pour l'échantillonneur (hydroxyde de sodium à $0,025 \text{ mol/l}$).

Ajouter 25 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l (5.1.5), puis diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution reste stable pendant trois mois.

5.3 Solutions étalons pour le dosage des cyanures

5.3.1 Stabilité

Les solutions étalons concentrées (5.3.2.1, 5.3.3.1 et 5.3.3.3) sont stables pendant au moins trois mois et les solutions étalons diluées pendant au moins une semaine à condition d'être conservées à l'abri de la lumière, dans un réfrigérateur à (5 ± 3) °C.

5.3.2 Solutions étalons de cyanure de potassium

5.3.2.1 Solution étalon de cyanure correspondant à 100 mg/l d'ions cyanure

Dissoudre 0,250 g de cyanure de potassium KCN dans la solution d'hydroxyde de sodium à 0,025 mol/l (5.1.6) et diluer à 1 000 ml avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0,025 mol/l (5.1.6) dans une fiole jaugée.

À l'aide d'une pipette, transvaser 10 ml de solution étalon de cyanure d'une concentration en CN de 100 mg/l (5.3.2.1) dans un bécher. Ajouter 0,25 ml de solution d'indicateur (5.1.8). Procéder à un titrage avec la solution de nitrate d'argent (5.1.10) jusqu'à ce que la coloration passe du jaune au jaune-rouge (volume de titrage V_1).

Calculer la concentration en cyanures de la solution étalon de cyanure à l'aide de la Formule (1):

$$\rho_{\text{CN}} = V_1 \cdot c_{(\text{AgNO}_3)} \cdot M_{(2\text{CN})} / V \quad (1)$$

où

ρ_{CN} est la concentration en cyanures de la solution étalon de cyanure, en milligrammes par litre;

V_1 est la quantité de solution de nitrate d'argent (5.1.9) utilisée, en millilitres;

$c_{(\text{AgNO}_3)}$ est la concentration en nitrate d'argent, en millimoles par litre;

$M_{(2\text{CN})}$ est la masse molaire de 2 CN (= 52 g/mol);

V est le volume de la solution étalon de cyanure en millilitres (dans ce cas = 10 ml).

NOTE Des solutions étalons disponibles dans le commerce peuvent également être utilisées, par exemple le tétracyanozincate de potassium, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $c(\text{CN} = 1\,000 \pm 2 \text{ mg/l})$.

5.3.2.2 Solution étalon de cyanure correspondant à 1 mg/l d'ions cyanure

À l'aide d'une pipette, transvaser 2,5 ml de la solution de cyanure à 100 mg/l (5.3.2.1) dans une fiole jaugée de 250 ml et remplir jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0,025 mol/l (5.1.6).

5.3.3 Solutions de contrôle

5.3.3.1 Solution de thiocyanate de potassium correspondant à 100 mg/l d'ions cyanure

Dissoudre 0,373 g de thiocyanate de potassium, KSCN (séché à 105 °C, conservé dans un dessiccateur) dans la solution d'hydroxyde de sodium à 0,025 mol/l (5.1.6) et diluer à 1 000 ml avec cette même solution dans une fiole jaugée.