

E.II.4.V1 – DOSAGE DES CYANURES TOTAUX ET LIBRES : MÉTHODES D'ANALYSE EN FLUX CONTINU

1. Objet

Cette procédure a pour objet la détermination de la teneur en cyanures libres, en cyanures non oxydables au chlore et en cyanures totaux par distillation suivie d'une diffusion gazeuse et d'une détection ampérométrique (en flux continu).

2. Domaine d'application

Cette méthode est utilisée pour analyser les cyanures libres (ions CN et HCN) et aisément libérables (complexes cyanurés de zinc, cuivre, cadmium, mercure, nickel et argent) ainsi que pour les analyses des cyanures totaux dans tout type d'eaux en concentration généralement supérieure à 2 µg/l, exprimées en ions cyanure. La méthode de dosage des cyanures libres et des cyanures totaux par digestion UV est applicable à une gamme de concentrations comprises entre 2 µg/l et 100 µg/l. La méthode de dosage des cyanures totaux par distillation est applicable à une gamme de concentrations comprises entre 5 µg/l et 100 µg/l. Un dosage de plus fortes concentrations est possible par dilution de l'échantillon.

3. Définitions et abréviations

Cyanures libres : composés qui contiennent des groupes cyanogènes pouvant former de l'acide cyanhydrique dans les conditions de la présente méthode point 4.

Par cyanures libres on entend la somme des cyanures libres et des cyanures liés en cyanures métalliques simples. Les cyanures métalliques simples peuvent être représentés comme

ou
$$\begin{array}{l} A(CN)_x \\ M(CN)_x \end{array}$$
 avec
$$\begin{array}{l} A = \text{Alcalin ou alcalinoterreux} \\ M = \text{Métal} \end{array}$$

Cyanures totaux : somme des cyanures libres et des cyanures non oxydables au chlore, c'est-à-dire l'ensemble des composés formant de l'acide cyanhydrique dans les conditions de la présente méthode point 4.

Cyanures non oxydables au chlore : fraction massique des cyanures totaux moins la fraction massique des cyanures libres.

Par cyanures non oxydables au chlore on entend : somme des ferrocyanures alcalins et des ferrocyanures métalliques pouvant être représentés comme

et
$$\begin{array}{l} A_y(Fe(CN)_6) \\ M_y(Fe(CN)_6) \end{array}$$
 avec
$$\begin{array}{l} A = \text{Alcalin} \\ M = \text{Métal} \end{array}$$



4. Principe

Les cyanures libres et aisément libérables sont libérés sous forme de HCN gazeux par acidification avec un tampon à pH 3.8.

Les cyanures totaux sont obtenus :

- Soit par digestion UV en ligne dans un minéralisateur muni d'une lampe UV (312 nm) et d'une bobine en verre borosilicaté ou en PTFE. Les UV cassent les formes les plus stables de cyanures métalliques pour libérer l'acide cyanhydrique.
- Soit par distillation de l'échantillon et absorption du cyanure d'hydrogène par une solution d'hydroxyde de sodium.

Le mélange obtenu dans les trois cas passe dans un dialyseur muni d'une membrane à diffusion gazeuse en Téflon ou en polypropylène. L'acide cyanhydrique traverse la membrane et est recueilli dans une cellule ampérométrique à circulation munie d'une électrode de mesure en argent, d'une électrode de comptage au platine/acier inox à un potentiel appliqué de zéro volt. Le courant généré par les ions CN est mesuré et est proportionnel à la concentration en cyanure présent dans l'échantillon.

5. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Ajuster le pH des échantillons d'eau à 12 avec des pastilles d'hydroxyde de sodium.

Les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur dans une bouteille fermée.

L'analyse doit s'effectuer dans les sept jours.

6. Préparation de l'échantillon.

Rechercher les interférences et les traiter si nécessaire.

6.1. Interférences des agents oxydants

Les agents oxydants tels que le chlore décomposent la plupart des cyanures. Si des agents oxydants sont suspectés, rechercher leur présence. Pour cela, il faut soumettre une goutte de l'échantillon au papier réactif iodure de potassium/amidon (papier au KI-amidon). Une coloration bleue indique la nécessité d'un traitement. Ajouter de l'acide ascorbique, quelques cristaux à la fois, jusqu'à ce qu'une goutte d'échantillon ne colore plus le papier indicateur. Ajouter ensuite une portion supplémentaire de 0.6 g d'acide ascorbique par litre d'échantillon.

NB : Si des oxydants sont détectés, l'ensemble de l'échantillon devra être traité.

6.2. Interférences des sulfures

La principale interférence provient des sulfures qui interfèrent à la fois positivement et négativement. Positivement car en milieu acide, les sulfures libèrent du sulfure d'hydrogène gazeux qui passant à travers la membrane de diffusion provoque un signal positif sur l'électrode d'argent. Négativement car la présence de sulfure dans l'échantillon induit la transformation des cyanures en thiocyanates qui ne sont pas dosés par la méthode.

Ajouter systématiquement une pointe de spatule de carbonate de plomb dans 10 ml d'échantillon dans le cas d'une digestion UV et d'une analyse de cyanures libres, laisser décanter et prélever le surnageant ou filtrer l'échantillon traité avant l'analyse.

6.3. Autres interférences

Des matières particulières présentes dans l'échantillon peuvent provoquer l'obstruction des tubes de circulation, perturbant ainsi la mesure. Il convient d'éliminer les particules > 0.1 mm par filtration.

7. Appareillages et matériels utilisés

7.1. Verrerie et appareillage de laboratoire courants

- Flacons d'échantillonnage d'une capacité de 250 ml pour le prélèvement des échantillons et leur conservation.
- Tubes à essais.
- Tuyaux de pompe.
- Matériel de filtration et filtres de 25µm de pores
- Fioles jaugées de 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml et de 1000 ml.
- Pipettes jaugées
- Tubes de réaction

L'utilisation de verrerie de laboratoire en verre brun ou vert est conseillée pour empêcher la décomposition des complexes cyanurés ou des thiocyanates par la lumière du jour.

7.2. Système d'analyse en flux continu, comme représenté en Figure 1 (point 15 « annexe »)

Ce type d'appareillage de distillation automatique en flux continu, proposé par plusieurs fabricants, est disponible dans le commerce.

8. Réactifs utilisés

Au cours de l'analyse, sauf indications différentes, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

- 8.1. Eau; conductivité inférieure à $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- 8.2. Papier réactif iodure de potassium/amidon
- 8.3. Carbonate de plomb
- 8.4. Acide ascorbique
- 8.5. Solution de chlorure de potassium saturée en chlorure d'argent
- 8.6. Hydroxyde de soude
- 8.7. Chlorure de magnésium $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 8.8. Solution de chlorure de magnésium ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : dans une fiole jaugée de 1000 ml, dissoudre 510 g de chlorure de magnésium (8.7) dans l'eau (8.1) et amener au trait de jauge avec de l'eau.
- 8.9. Acide sulfurique 2 N
- 8.10. Acide chlorhydrique 1 N
- 8.11. Acide citrique monohydraté ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)
- 8.12. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (I) 2.5 N : dans une fiole jaugée de 1000 ml, placer 100 g d'hydroxyde de sodium (8.6) et ajouter environ 200 ml d'eau. Dissoudre complètement NaOH et amener au trait de jauge avec de l'eau.
- 8.13. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1 N : dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 4 g de NaOH (8.6) et amener au trait de jauge avec de l'eau.
- 8.14. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1.25 N : dans une fiole jaugée de 1000 ml, placer 500 ml d'hydroxyde de sodium NaOH (I) 2.5 N (8.12) et amener au trait de jauge avec de l'eau.
- 8.15. Tampon pH 3.8 : dans une fiole jaugée de 500 ml, placer 320 ml d'eau et y dissoudre 50 g d'acide citrique monohydraté ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) (8.11). Ajouter ensuite 120 ml de solution d'hydroxyde de sodium 2.5 N (8.12) et mélanger. Si nécessaire ajuster le pH à 3.8 avec de l'acide chlorhydrique 1 N (8.10) ou une solution d'hydroxyde de sodium 1 N (8.13). Compléter à 500 ml avec de l'eau. Conserver au réfrigérateur (stabilité : au moins 3 mois).
- 8.16. Hexacyanoferrate (III) de potassium, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
- 8.17. Thiocyanate de potassium, KSCN
- 8.18. Solution-mère de contrôle du rendement de thiocyanate 100 ppm : dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'hydroxyde de sodium 1.25N (8.14), dissoudre 37.3 mg +/- 0.1 mg de thiocyanate de potassium (8.17) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Conserver au réfrigérateur (stabilité : au moins 2 mois).
- 8.19. Solution de contrôle du rendement de thiocyanate 1 ppm : prélever 1 ml de la solution-mère de contrôle du rendement de thiocyanate 100 ppm (8.18), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. A réaliser le jour de l'essai.
- 8.20. Solution-mère de contrôle du rendement d'hexacyanoferrate (III) de potassium 10 ppm : dans une fiole jaugée de 1 l, dissoudre 21.1 ± 0.1 mg de d'hexacyanoferrate (III) de potassium (8.16) dans 200 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Conserver au réfrigérateur (stabilité : au moins 2 mois).



- 8.21. Solution de contrôle du rendement d'hexacyanoferrate (III) de potassium 100 ppb** : prélever 1 ml de la solution-mère de contrôle du rendement d'hexacyanoferrate (III) de potassium 10 ppm (8.20), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. A réaliser le jour de l'essai.
- 8.22. Solution standard** : solution à 1000 mg/l CN- disponible dans le commerce.
- 8.23. Solution étalon à 10 mg CN/l** : prélever 1 ml de la solution standard (8.22), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution doit être reformulée chaque fois que les valeurs des standards de contrôle s'écartent des limites de la carte de contrôle.
- 8.24. Solution étalon à 1 mg CN/l** : prélever 10 ml de solution 10 mg/l (8.23), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution doit être reformulée chaque fois que les valeurs des standards de contrôle s'écartent des limites de la carte de contrôle.
- 8.25. Solution de contrôle** : solution de KCN à 1000 µg CN/ml.
- 8.26. Solution fille de contrôle** : prélever 1 ml de la solution de contrôle (8.25), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution correspond à une concentration de 10 mg/l de CN⁻. Prélever 10 ml de la solution ci-dessus et l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution correspond à une concentration de 1 mg/l de CN⁻.
- 8.27. Solution de contrôle du rendement de cyanure de potassium 100 ppb** : prélever 10 ml de la solution fille de contrôle 1 ppm (8.25), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait de jauge avec de l'eau. A réaliser le jour de l'essai.

9. Mode opératoire

9.1. Vérification du rendement du dispositif en flux.

Premièrement, il faut déterminer le type de dosage à effectuer :

Pour le dosage des cyanures totaux par digestion UV, il faut vérifier que le flux passe par le digesteur et que les lampes sont allumées.

Pour un dosage de cyanures libres, ainsi que pour un dosage de cyanures totaux dont les échantillons ont été préalablement distillés, il faut veiller à éteindre les lampes UV.

Il faut alors mesurer le rendement du dispositif en flux.

Pour cela mesurer la teneur en cyanures des solutions de contrôle du rendement de cyanure de potassium 100 ppb (8.27) de thiocyanate 1000 ppb (8.19) et d'hexacyanoferrate (III) de potassium 100 ppb (8.21).

ρ_a : concentration mesurée de la solution de cyanure potassium

ρ_b : concentration mesurée de la solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium

ρ_c : concentration mesurée de la solution de thiocyanate

Le rendement (thiocyanate) % : ρ_c / ρ_a



Le rendement (hexacyanoferrate) % : ρ_b / ρ_a

Le dispositif convient pour le dosage des cyanures totaux par digestion UV ou par distillation si le rendement (hexacyanoferrate) est supérieur à 85 %. Un rendement trop faible indique une insuffisance de la décomposition aux UV ou une insuffisance au niveau de la distillation.

Pour le dosage des cyanures libres, le dispositif est approprié si le rendement (hexacyanoferrate) est ≤ 5 %. Pour les deux dosages, le rendement (thiocyanate) doit être maximum de 5 %.

9.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.

Préparer une courbe d'étalonnage à partir de la solution de cyanure à 1 mg CN/l (8.26). Pour cela introduire respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml contenant au préalable 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14), 1; 3; 4; 5; 6; 8 et 10 ml de la solution de cyanure 1 mg CN/l et amener au trait. Ces solutions contiennent respectivement 10 µg/l; 30 µg/l; 40 µg/l; 50 µg/l; 60 µg/l; 80 µg/l et 100 µg/l de cyanure.

9.3. Contrôle de la méthode.

Préparer chaque jour deux standards de 20 µg/l et 75 µg/l à partir de la solution fille de contrôle de 1 ppm. Pour cela, introduire 2 ml et 7.5 ml de la solution dans des jaugés de 100 ml contenant 20 ml de NaOH 1.25 N (8.14) et amener au trait. Les valeurs sont reportées sur la carte de contrôle. Les valeurs de concentration ne doivent pas s'écarter des limites fixées sur les cartes de contrôle. Sinon, identifier le problème éventuel et recommencer l'étalonnage.

Dans le cas où les cartes de contrôle ne sont pas effectives (min. 7 points), les valeurs de concentration ne doivent pas s'écarter de plus de 10 %.

9.4. Traitement des échantillons par distillation.

Introduire dans un tube de réaction 100 ml d'échantillon à analyser (ou une aliquote, en fonction de la concentration) et 20 ml de la solution de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (8.8).

Démarrer le programme de distillation.

En début de programme, 50 ml de H_2SO_4 2 N (8.9) sont ajoutés dans le tube de réaction. La phase de distillation dure 8 minutes. L'HCN formé lors de la distillation est recueilli dans un jaugé de 250 ml contenant 50 ml de NaOH 1.25 N (8.14). A près distillation, amener le jaugé de 250 ml au trait.

9.5. Analyse des échantillons

Procéder à l'analyse des différents échantillons comme décrit dans le manuel d'utilisation fourni avec l'appareillage.

Lors de la création de la table d'échantillons, veiller à introduire le facteur de dilution 2.5 pour les échantillons préalablement distillé.

Une vérification de la limite de quantification sera effectuée lors de l'analyse d'échantillon contenant une quantité de cyanure proche de la limite. Cette limite est de 2 ppb lors de la digestion par lampe UV et de 5 ppb lors de la distillation.



9.6. Vérification de l'analyse

Un dopage est systématiquement utilisé pour confirmer les résultats (1 échantillon par type de matrice). Un ajout de dopage par rapport au dosage d'origine doit avoir un rendement de 80 à 120 %. Sinon, la validation du résultat sera évaluée pour des valeurs proches de la limite de quantification.

10. Calcul des résultats

Par référence à la courbe d'étalonnage déterminée, la concentration en cyanures des échantillons s'affiche. Effectuer la moyenne de deux valeurs de concentration obtenues pour chaque échantillon.

11. Incertitude de la méthode

L'incertitude est estimée à partir des cartes de contrôle établies avec le matériau de référence certifié.

Participation à des essais interlaboratoires.

Essais de reproductibilité intralaboratoire.

12. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- une référence à la présente méthode de la Région wallonne;
- l'identification complète de l'échantillon;
- les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis;
- les résultats du dosage;
- les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

13. Sécurité et environnement

Les cyanures sont extrêmement dangereux par ingestion et par contact. De plus, en milieu acide les cyanures forment de l'acide cyanhydrique gazeux mortel. Toutes les précautions doivent donc être prises pour la manipulation des cyanures et le traitement des effluents contenant les réactifs et des composés cyanurés.

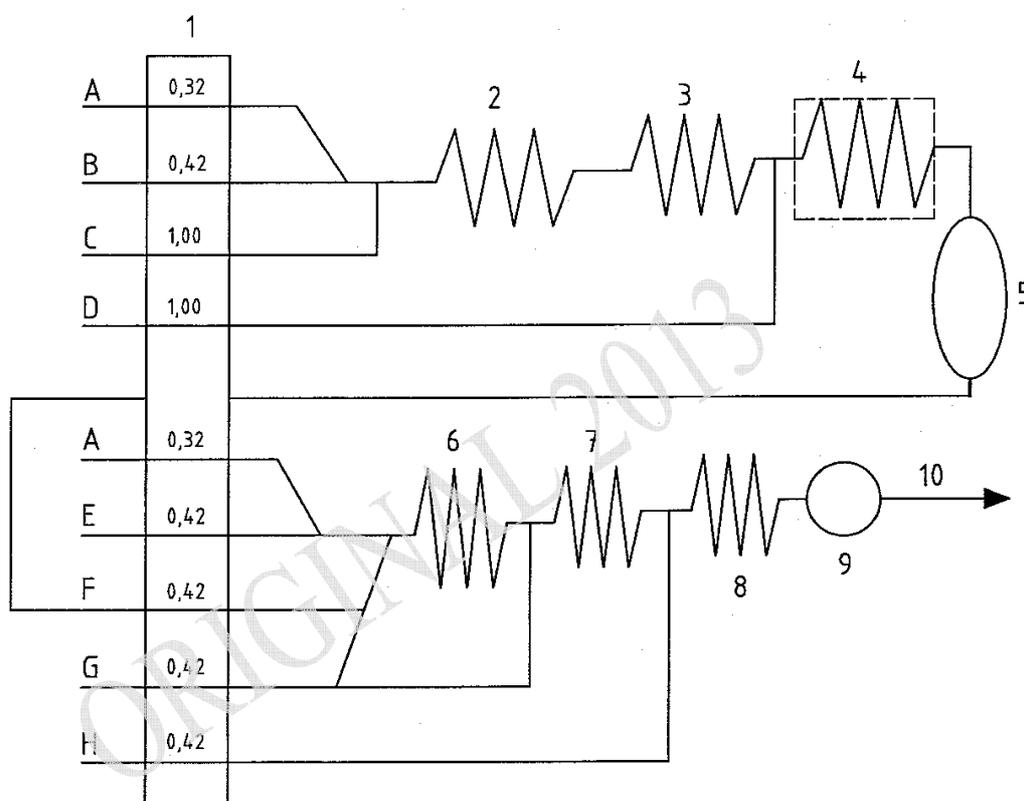


14. Référence

ISO 14403 - Qualité de l'eau – Détermination des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu

15. Annexe

Figure 1 : Système en flux continu type pour la détermination des cyanures libres et des cyanures totaux utilisant une distillation.



Légende

- | | | | |
|----|--|---|---|
| 1 | pompe (avec débits exprimés en ml/min) | A | ligne pour gaz de segmentation (air) |
| 2 | bobine de réaction (50 cm, Ø int. 1 mm) | B | ligne pour tampon pour distillation (5.2.1) |
| 3 | unité de décomposition par les UV (312 nm) | C | ligne pour échantillon |
| 4 | bain chauffant (30 °C) | D | ligne pour solution de ZnSO ₄ (5.2.2) pour les cyanures aisément libérables ou eau pour les cyanures totaux (voir Tableau 1) |
| 5 | unité de distillation (125 °C) | E | ligne pour solution tampon pour la détermination photométrique finale (5.2.3) |
| 6 | bobine de réaction (50 cm, Ø int. 1 mm) | F | ligne pour reprise d'échantillon |
| 7 | bobine de réaction (50 cm, Ø int. 1 mm) | G | ligne pour solution de chloramine-T trihydraté (5.2.4) |
| 8 | bain thermostaté (37 °C, 100 cm, Ø int. 1 mm) | H | ligne pour réactif de coloration (5.2.5) |
| 9 | détecteur (par exemple longueur de trajectoire optique 1 cm), longueur d'onde de 590 nm à 610 nm | | |
| 10 | rejet | | |