
Norme internationale



6703/1

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

**Qualité de l'eau — Dosage des cyanures —
Partie 1: Dosage des cyanures totaux**

Water quality — Determination of cyanide — Part 1: Determination of total cyanide

Première édition — 1984-09-01

ITh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6703-1:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/068433ad-6982-4dc7-a166-c643f99a0897/iso-6703-1-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/068433ad-6982-4dc7-a166-c643f99a0897/iso-6703-1-1984>

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 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.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6703/1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/068433ad-6982-4dc7-a166-c643f99a0897/iso-6703-1-1984>

Sommaire

Page

0	Introduction	1
1	Objet et domaine d'application	1
2	Définition	2
Section un: Libération et absorption du cyanure d'hydrogène		
3	Principe	3
4	Réactifs	3
5	Appareillage	3
6	Échantillonnage et échantillons	5
7	Mode opératoire	5
Section deux: Dosage des ions cyanure — Méthode spectrométrique à la pyridine et à l'acide barbiturique		
8	Applicabilité	6
9	Principe	6
10	Réactifs	6
11	Appareillage	6
12	Mode opératoire	6
13	Expression des résultats	7
14	Fidélité	7
15	Procès-verbal d'essai	7
Section trois: Dosage des ions cyanure — Méthode titrimétrique par effet Tyndall		
16	Applicabilité	8
17	Principe et réactions	8
18	Réactifs	8
19	Appareillage	8
20	Mode opératoire	8
21	Expression des résultats	9
22	Fidélité	10
23	Procès-verbal d'essai	10

**Section quatre: Dosage des ions cyanure — Méthode titrimétrique
par indicateur**

24	Applicabilité	11
25	Principe	11
26	Réactifs	11
27	Appareillage	11
28	Mode opératoire	11
29	Expression des résultats	11
30	Procès-verbal d'essai	12
	Bibliographie	12

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6703-1:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/068433ad-6982-4dc7-a166-c643f99a0897/iso-6703-1-1984>

Qualité de l'eau — Dosage des cyanures — Partie 1: Dosage des cyanures totaux

Il faut attirer l'attention sur la toxicité des cyanures et sur la nécessité de prendre d'extrêmes précautions lors de la manipulation des cyanures et de leurs solutions.

Effectuer toutes les opérations sous hotte aspirante. Éviter le contact avec la peau et les yeux. Lors des prélèvements par pipette, utiliser toujours des pipettes de sécurité (pipettes à boule). Détoxifier les échantillons et les solutions contenant des cyanures ou des métaux lourds, selon les réglementations locales officielles.

D'autres substances chimiques spécifiées dans la présente partie de l'ISO 6703 sont également dangereuses, par exemple la pyridine.

0 Introduction

Les cyanures peuvent être présents dans l'eau sous forme d'acide cyanhydrique (acide prussique), d'ions cyanures et de complexes du cyanure. Ils peuvent être dosés sous forme de cyanures totaux ou sous forme de cyanures aisément libérables. Lors de la chloration des complexes du cyanure, du chlorure de cyanogène (CICN) est formé, et ce composé doit être dosé de façon séparée.

La présente Norme internationale comprend les quatre parties suivantes:

- Partie 1: Dosage des cyanures totaux
- Partie 2: Dosage des cyanures aisément libérables
- Partie 3: Dosage du chlorure de cyanogène
- Partie 4: Dosage des cyanures par diffusion à pH 6¹⁾

Les méthodes décrites dans les parties 1, 2 et 3 conviennent pour le contrôle de la qualité de l'eau et pour l'analyse des eaux résiduaires urbaines et des effluents industriels. Elles sont adaptées à la technologie existante en matière de destruction des cyanures dans les ouvrages de traitement et sont basées sur la séparation des cyanures d'hydrogène libérables (ou, dans le cas de l'ISO 6703/3, du chlorure de cyanogène) par entraînement gazeux.

La méthode spécifiée en partie 4 convient pour le dosage de plus petites quantités de cyanures, selon la concentration en cuivre et en nickel.

La présente partie de l'ISO 6703 comprend quatre sections. La section un traite de la libération et de l'absorption du cyanure d'hydrogène. Les trois autres sections traitent des méthodes de dosage quantitatif des ions cyanure, notamment:

- méthode spectrométrique à la pyridine et à l'acide barbiturique (section deux);

- méthode titrimétrique par effet Tyndall (section trois);
- méthode titrimétrique par indicateur (section quatre).

La spécification de trois autres méthodes est nécessaire, du fait que chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. Aucune ne peut être mentionnée comme applicable dans tous les cas.

L'applicabilité de chaque méthode est décrite aux chapitres 8, 16 et 24.

NOTE — Bien qu'il soit souhaitable de spécifier une seule méthode de dosage quantitatif des ions cyanure, ceci n'est pas possible à cause du comportement chimique différent des substances contenant ou formant des cyanures.

1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6703 spécifie trois méthodes de dosage des cyanures totaux (voir chapitre 2) dans l'eau.

Les méthodes sont applicables aux eaux contenant des quantités de cyanure inférieures à 100 mg par litre, mais des concentrations supérieures peuvent être dosées par dilution de l'échantillon de façon appropriée.

Les méthodes et les gammes correspondantes des teneurs en cyanures pour lesquelles elles conviennent sont les suivantes:

- méthode spectrométrique à la pyridine et à l'acide barbiturique: 0,002 à 0,025 mg de cyanure;
- méthode titrimétrique par effet Tyndall: > 0,005 mg de cyanure;
- méthode titrimétrique par indicateur: > 0,05 mg de cyanure.

1) Actuellement au stade de projet.

Un grand nombre d'ions et de composés interfèrent dans le dosage. La liste de ces substances interférentes est donnée dans le tableau 1, de même que les concentrations en dessous desquelles elles n'interfèrent pas (la liste n'est pas exhaustive). Si elles sont présentes seules ou en combinaisons dans des quantités jusqu'aux concentrations limites, ces substances n'interfèrent pas dans la séparation du cyanure d'hydrogène. La présence d'aldéhydes, par exemple, de formaldéhyde, entraîne de faibles valeurs de cyanures en raison de la formation de cyanohydrine.

Si l'un de ces composés est présent à des concentrations supérieures, l'échantillon doit être dilué à l'aide d'eau distillée avant d'être stabilisé (voir chapitre 6).

D'autres interférences peuvent provenir de la présence d'acides gras qui distilleront et formeront des savons au cours du titrage d'une solution alcaline et également de la présence de soufre élémentaire.

2 Définition

Dans le cadre de la présente Norme internationale, la définition suivante est applicable:

cyanures totaux: Cyanures simples ou complexes comprenant des substances organiques contenant des groupes cyanogènes formant du cyanure d'hydrogène dans les conditions de cette méthode. Des cyanohydrines sont détectées en partie. Les groupes CN de composés définis comme tels peuvent former partiellement ou complètement, respectivement, des ions cyanure ou de l'acide cyanhydrique dans l'eau. Les mononitrites (R-CN), les ions cyanates et thiocyanates et le chlorure de cyanogène ne sont pas inclus.

Tableau 1 – Interférences

Interférence	Concentration limite mg/l
ions sulfure	1 000
ions polysulfure	500
ions sulfure et polysulfure	1 000
ions sulfite	500
ions thiosulfate	1 000
ions thiocyanate	1 000
ions carbonate	1 000
ions cyanate	1 000
ions nitrate	500
ions nitrite	500
ions ammonium	2 000
ions fer(II) et fer(III)	5 000
ions argent	50
ions mercure	50
ions chromate	300
Acide propionique	1 000
Phénol	1 000
Anthracène	100
Naphtalène	100
Aldéhyde anisique	10
Pipéronal	10
Pyrrôle	100
Pyridine	10
Chlore élémentaire	250
Peroxyde d'hydrogène	10
ions perborate	10

Section un: Libération et absorption du cyanure d'hydrogène

3 Principe

Chauffage de l'échantillon en présence d'acide chlorhydrique et d'ions de cuivre(II). Entraînement du cyanure d'hydrogène libéré par un courant d'air dans un absorbeur contenant une solution d'hydroxyde de sodium.

NOTES

1 Les complexes cobalt-cyanures ne sont pas déterminés quantitativement car, selon leur concentration, seulement 5 à 15 % sont décomposés. Ceci vaut également pour quelques composés organocyanurés.

2 L'effet du mode opératoire spécifié pour la minéralisation des cyanhydrines n'est pas concluant.

4 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue, et l'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou déionisée.

4.1 Acide chlorhydrique, solution, ρ 1,12 g/ml.

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

4.3 Hydroxyde de sodium, solution, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$.

4.4 Hydroxyde de sodium, solution, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$.

4.5 Chlorure d'étain(II), solution.¹⁾

Dissoudre 50 g de chlorure d'étain(II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 40 ml de solution d'acide chlorhydrique (4.2) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

Préparer cette solution chaque semaine.

4.6 Phénolphtaléine, solution contenant du chloroforme.

Dissoudre 0,03 g de phénolphtaléine dans 90 ml d'éthanol et ajouter 10 ml de chloroforme.

4.7 Sulfate de zinc et de cadmium, solution.

Dissoudre 100 g de sulfate de zinc heptahydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et 100 g de sulfate de cadmium ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

4.8 Sulfate de cuivre(II), solution.

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.

4.9 Acétate de cadmium, solution.¹⁾

Dissoudre 300 g d'acétate de cadmium dihydraté [$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dans de l'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

4.10 Solution tampon, pH 5,4.

Dissoudre 6 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 50 ml d'eau environ, ajouter 11,8 g d'acide succinique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Appareil pour la séparation du cyanure d'hydrogène par entraînement gazeux.

L'appareil représenté à la figure 1 ou un appareil équivalent est recommandé et est constitué des éléments suivants.

5.1.1 Ballon à distiller à trois cols, de 500 ml de capacité, équipé de joints coniques normalisés (d'un col central 29/32 et de cols latéraux 14,5/23).

5.1.2 Réfrigérant à reflux (réfrigérant de Liebig).

5.1.3 Absorbeur, protégé contre le refoulement de la solution.

5.1.4 Ampoule.

5.1.5 Débitmètre.

5.1.6 Barboteur, de 250 ml de capacité, pour la purification de l'air.

1) SnCl_2 est ajouté comme agent réducteur; le sel de zinc est ajouté pour donner des hexacyanoferrates de zinc stables; les sels de cadmium sont ajoutés comme accepteurs pour les sulfures et en raison de leur effet bactéricide.

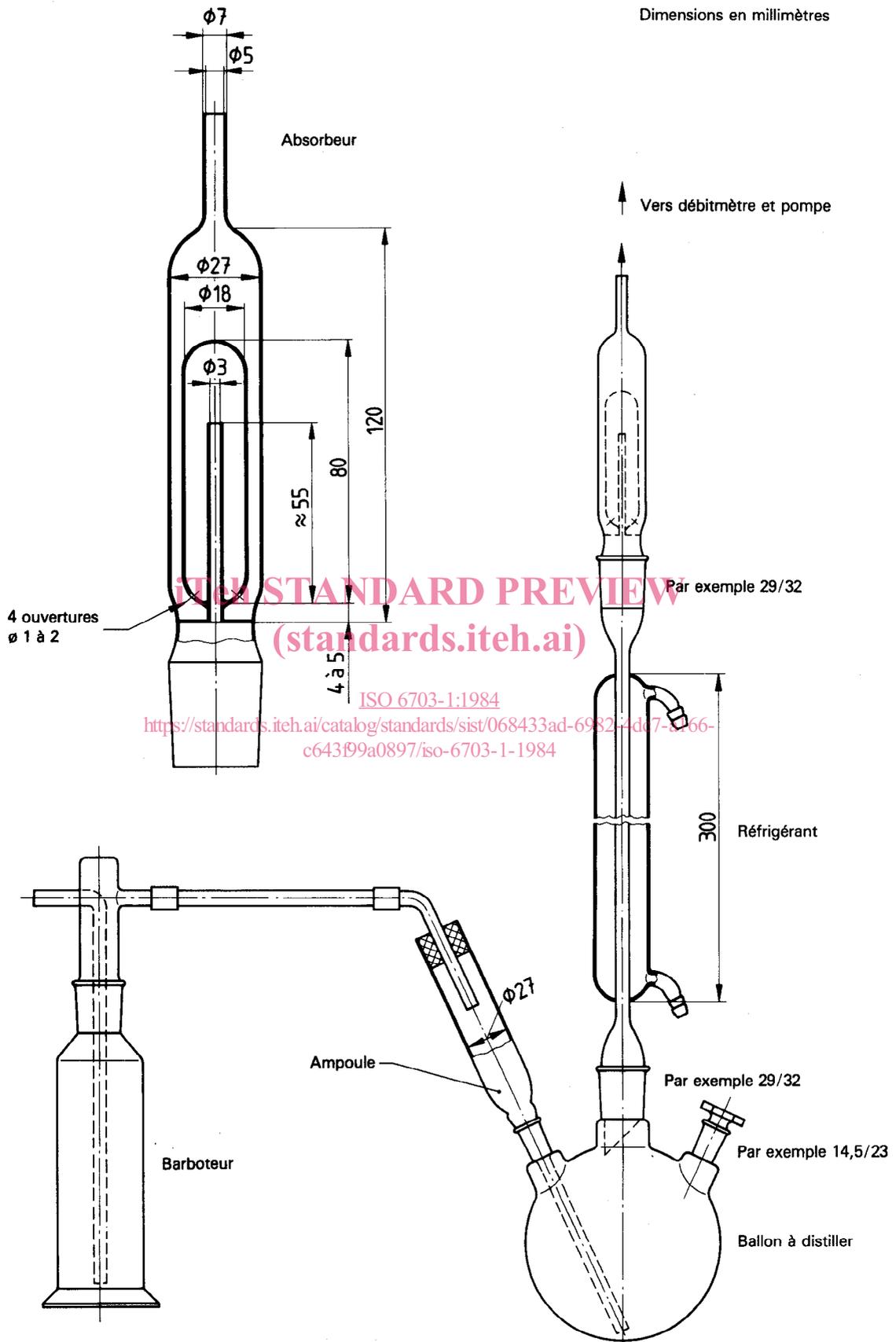


Figure 1 — Appareil pour la séparation du cyanure d'hydrogène par entraînement gazeux

5.2 pH-mètre, équipé d'une électrode de verre pouvant être adaptée à un col latéral du ballon à distiller.

5.3 Fioles jaugées, de 25, 50, 250 et 1 000 ml de capacité.

6 Échantillonnage et échantillons

Si l'échantillon contient des cyanures non dissous, il est nécessaire d'assurer une distribution homogène des substances non dissoutes dans l'échantillon et ses dilutions. Immédiatement après le prélèvement, ajouter 5 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.4), 10 ml de solution de phénolphtaléine (4.6) et 5 ml de solution de chlorure d'étain(II) (4.5) à chaque litre d'échantillon ou de dilution de celui-ci. Ajuster le pH à environ 8 en ajoutant goutte à goutte de la solution d'acide chlorhydrique (4.2) ou de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) jusqu'au virage au rouge clair. Le pH des échantillons fortement colorés doit être amené à environ 8 de la même façon mais en contrôlant avec le pH-mètre (5.2) ou à l'aide d'un papier indicateur. Finalement, ajouter 10 ml de la solution de sulfate de zinc et de cadmium (4.7) par litre d'échantillon.

Analyser l'échantillon le plus tôt possible. S'il est nécessaire de le stocker, le conserver au froid et à l'obscurité.

Il se forme un précipité lors de l'ajout de la solution de sulfate de zinc et de cadmium (4.7) qui peut contenir de l'hexacyanoferrate. C'est pourquoi l'échantillon doit être très soigneusement homogénéisé avant de faire l'objet de prélèvement de parties aliquotes. Lorsque des dosages répétés doivent être effectués, les parties aliquotes doivent être prélevées aussi rapidement que possible afin de minimiser les pertes de cyanure d'hydrogène gazeux dues aux variations d'équilibre entre le cyanure d'hydrogène gazeux et l'acide cyanhydrique dans la phase liquide des échantillons prétraités. Si le volume nécessaire de l'échantillon est déjà connu avant le prélèvement, il est conseillé de prélever uniquement ce volume et d'effectuer le dosage avec la totalité de l'échantillon.

7 Mode opératoire

7.1 Libération et absorption du cyanure d'hydrogène

Verser 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.3) dans un absorbeur (5.1.3), relier l'absorbeur au réfrigérant, connecter le tout au tube d'aspiration et ajuster le débit d'air à 20 l/h. Verser dans le ballon de distillation, dans l'ordre suivant: 30 ml d'eau, 10 ml de solution de sulfate de cuivre(II) (4.8), 2 ml de solution de chlorure d'étain(II) (4.5), 100 ml de l'échantillon (voir chapitre 6) et 10 ml de solution d'acide chlorhydrique (4.1). Connecter le barboteur contenant environ 100 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.3) à l'ampoule, et chauffer le ballon jusqu'à ébullition de son contenu. Réajuster le débit d'air à 20 l/h. Régler le reflux à 1 à 2 gouttes par seconde.

Si l'on s'attend à de faibles concentrations de cyanures (inférieures à 0,1 mg/l), le volume de l'échantillon peut être augmenté à 200 ml. Dans ce cas, augmenter le volume de la solution de sulfate de cuivre(II) (4.8) à 20 ml, le volume de la solution de chlorure d'étain(II) (4.5) à 4 ml et le volume de la solution d'acide chlorhydrique (4.1) à 20 ml.

Au bout de 1 h, arrêter l'entraînement gazeux.¹⁾

7.2 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en parallèle avec le dosage, en suivant le mode opératoire spécifié en 7.1 et dans la section deux, trois ou quatre, en remplaçant l'échantillon par de l'eau exempte de cyanure traitée de la même manière que l'échantillon (voir chapitre 6).

7.3 Détermination quantitative des ions cyanure

Suivre le mode opératoire spécifié dans la section deux (méthode spectrométrique à la pyridine et à l'acide barbiturique), la section trois (méthode titrimétrique par effet Tyndall) ou la section quatre (méthode titrimétrique par indicateur).

1) Si le contenu de l'absorbeur est trouble ou si une interférence est soupçonnée (par exemple, si l'échantillon contient plus de 1 000 mg de sulfure ou d'acides gras), répéter la phase de décomposition et d'entraînement.

Transférer le contenu de l'absorbeur dans l'ampoule d'un second ballon de distillation contenant 10 ml de solution d'acétate de cadmium (4.9) et 40 ml de solution tampon (4.10).

Rincer l'absorbeur avec environ 60 ml d'eau distillée et les ajouter au contenu du ballon de distillation. Recommencer l'opération de remplissage de l'absorbeur, chauffer et procéder à l'entraînement comme décrit en 7.1 sans ajouter d'autres réactifs.