
Norme internationale



6703/2

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

Qualité de l'eau — Dosage des cyanures — Partie 2: Dosage des cyanures aisément libérables

Water quality — Determination of cyanide — Part 2: Determination of easily liberated cyanide

Première édition — 1984-09-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6703-2:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2d0ea747-b6c0-4d88-9613-a1a18de45856/iso-6703-2-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2d0ea747-b6c0-4d88-9613-a1a18de45856/iso-6703-2-1984>

CDU 543.3 : 546.267

Réf. n° : ISO 6703/2-1984 (F)

Descripteurs : eau, qualité, essai, détermination, cyanure, pollution de l'eau.

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 6703/2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6703-2:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2d0ea747-b6c0-4d88-9613-a1a18de45856/iso-6703-2-1984>

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	9
21 Expression des résultats	9
22 Fidélité	9
23 Procès-verbal d'essai	9

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

24	Applicabilité	10
25	Principe	10
26	Réactifs	10
27	Appareillage	10
28	Mode opératoire	10
29	Expression des résultats	10
30	Procès-verbal d'essai	11
Bibliographie		11

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6703-2:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2d0ea747-b6c0-4d88-9613-a1a18de45856/iso-6703-2-1984>

Qualité de l'eau — Dosage des cyanures —

Partie 2: Dosage des cyanures aisément libérables

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 1 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 aisément libérables (voir chapitre 2) dans l'eau.

Les méthodes sont applicables aux eaux contenant des quantités de cyanures aisément libérables (sous forme d'ions cyanure) inférieures à 50 mg par litre et des quantités de cyanures totaux 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 aisément libérables 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. 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 liste n'est pas exhaustive.)

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 cuivre(II)	100
Ions nickel(II)	50
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
Pyrrole	100
Pyridine	10
Chlore élémentaire	250
Peroxyde d'hydrogène	10
Ions perborate	10

Si les concentrations en cyanures totaux et en cyanures aisément libérables ainsi que les concentrations en d'autres composés interférents dépassent les valeurs spécifiées, il est nécessaire de diluer l'échantillon avec de l'eau distillée, avant la conservation (voir chapitre 6).

Les prussiates (complexes pentacyanurés de fer) qui ne peuvent être détruits par chloration dans les conditions normales de traitement des eaux usées, se décomposent partiellement (jusqu'à 50 %) en formant de l'acide cyanhydrique dans les conditions spécifiées. Si les prussiates doivent être séparées, le mode opératoire spécifié au chapitre 6 et en 7.1 doit être appliqué. Ce mode opératoire n'est applicable, cependant, que si les concentrations en ions cuivre dans l'échantillon n'excèdent pas 1 mg/l. La présence d'aldéhyde, par exemple, de formaldéhyde, entraîne de faibles valeurs de cyanures, en raison de la formation de cyanohydrine.

2 Définition

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

cyanures aisément libérables: Cyanures des substances ayant des radicaux cyanures et une pression de vapeur d'acide cyanhydrique mesurable à pH 4 et à température ambiante.

De telles substances comprennent tous les cyanures qui seront soumis à la chloration, en particulier l'acide cyanhydrique, les cyanures alcalins, les cyanures de métaux alcalino-terreux et les cyanures complexes de zinc, de cadmium, d'argent, de cuivre et de nickel. Les complexes cobalt-cyanures et fer-cyanures, ainsi que les nitriles, les cyanates, les thiocyanates et le chlorure de cyanogène ne sont pas compris.

Section un : Libération et absorption du cyanure d'hydrogène

3 Principe

Libération du cyanure d'hydrogène à partir de l'échantillon par traitement à pH 4 avec du zinc métallique et l'EDTA. Entraînement du cyanure d'hydrogène par un courant d'air dans un absorbeur contenant une solution d'hydroxyde de sodium.

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.

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 Phénolphthaléine, solution contenant du chloroforme.

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

4.7 Sulfate de zinc et de cadmium, solution.¹⁾

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 Solution tampon, pH 4.

Dissoudre 80 g d'hydrogénophthalate de potassium ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) dans 920 ml d'eau chaude.

4.9 EDTA, solution.

Dissoudre 100 g de sel disodique dihydraté de l'acide éthylènedinitrilotétracétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 940 ml d'eau chaude.

4.10 Poussière de zinc.

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 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.

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.

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.

Dimensions en millimètres

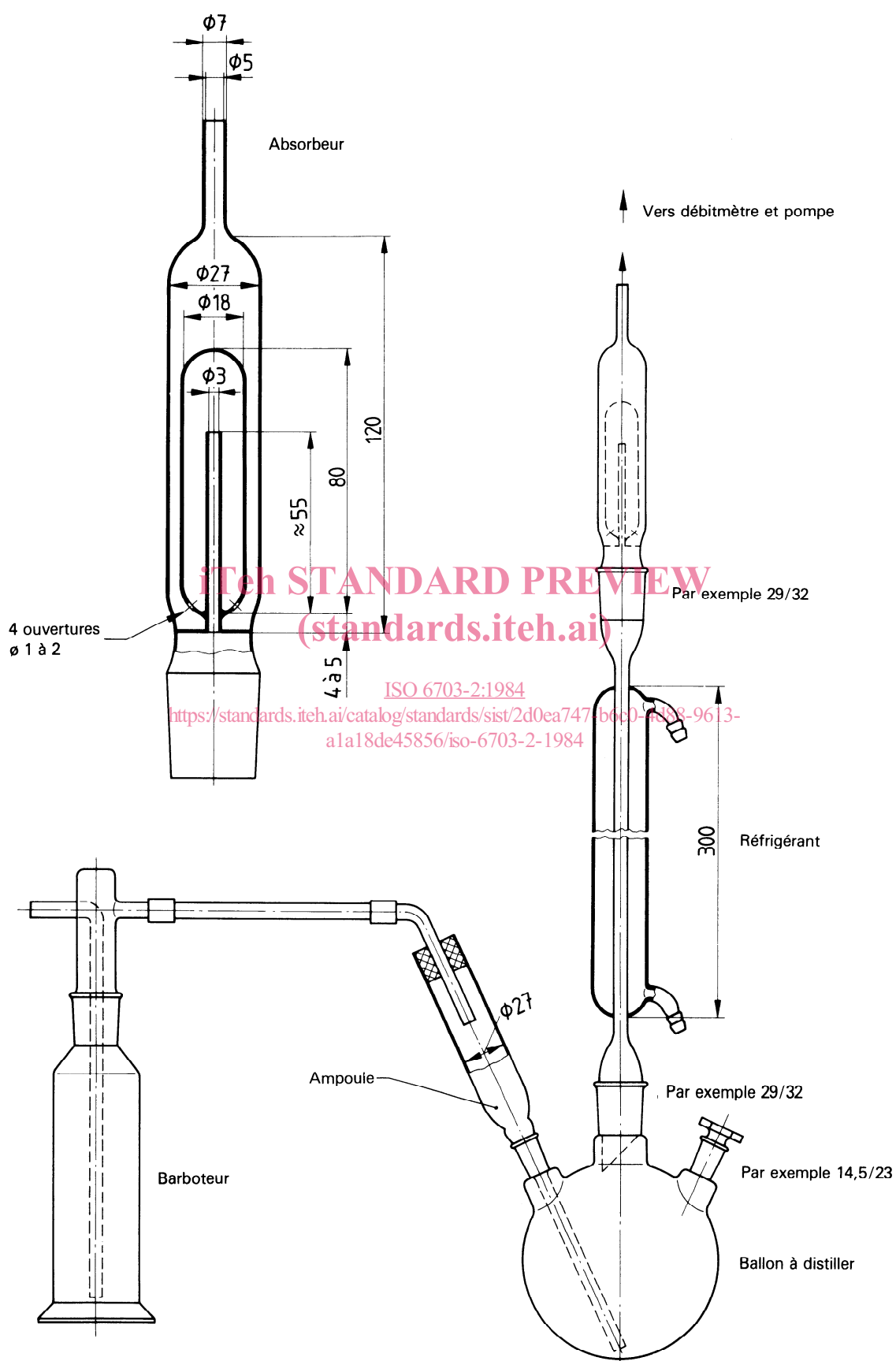


Figure 1 — Appareil pour la séparation du cyanure d'hydrogène par entraînement gazeux

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 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 phénolphthaléine (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 (4.8) 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 (4.8) 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.

6.2 Si les prussiates doivent être isolés du dosage, corriger la quantité ajoutée de la solution de chlorure d'étain(II) (4.5) selon la teneur en agent oxydants. L'excès de solution de chlorure d'étain(II) doit être limité à 0,1 ml pour chaque 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 entre 30 et 60 l/h. Verser dans l'ordre dans le ballon de distillation 10 ml de solution de sulfate de zinc et de cadmium (4.7), 10 ml de solution d'EDTA (4.9), 50 ml de solution tampon (4.8) et 100 ml de l'échantillon (voir chapitre 6). Ajuster le pH à $3,9 \pm 0,1$ à l'aide de l'électrode de verre en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique (4.2) ou de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3). Retirer l'électrode de verre, ajouter 0,3 g de poussière de zinc (4.10)¹⁾ par l'intermédiaire du col latéral et boucher le ballon. Connecter le barboteur contenant environ 100 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.3) à l'ampoule et ajuster le débit d'air à 60 l/h.

Au bout de 4 h, arrêter l'entraînement gazeux.

Si l'on s'attend à de faibles concentrations de cyanures aisément libérables (inférieures à 0,1 mg/l), il est possible de prendre un volume d'échantillon de 200 ml mais la concentration en cyanures totaux ne doit pas dépasser 50 mg/l. Avec un volume d'échantillon de 200 ml, utiliser un volume de solution de sulfate de zinc et de cadmium (4.7) de 20 ml, un volume de solution tampon (4.8) de 100 ml et 0,6 g environ de poussière de zinc (4.10).

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 les prussiates doivent être isolés, la poussière de zinc (4.10) ne doit pas être ajoutée.