
**Qualité de l'eau — Dosage des cyanures
totaux et des cyanures libres par analyse en
flux continu**

*Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide by
continuous flow analysis*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14403:2002

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002>



PDF — Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 14403:2002](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002>

© ISO 2002

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 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.ch
Web www.iso.ch

Imprimé en Suisse

Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Interférences	2
5 Principe	2
6 Réactifs	3
7 Appareillage	5
8 Échantillonnage et préparation des échantillons	9
9 Mode opératoire	10
10 Calculs	13
11 Fidélité et exactitude	13
12 Rapport d'essai	13

Annexes

A Détermination de la concentration réelle en cyanure de la solution mère de cyanure de potassium	14
B Exemple de dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu (CFA) avec diffusion du gaz et détection ampérométrique.....	15
C Résultats de l'essai interlaboratoires pour la détermination des cyanures	17
Bibliographie.....	18

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 3.

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 de la présente Norme internationale 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.

La Norme internationale ISO 14403 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

L'annexe A constitue un élément normatif de la présente Norme internationale. Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

ISO 14403:2002
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002>

Introduction

Les méthodes d'analyse en flux permettent l'automatisation des modes opératoires en chimie humide et conviennent tout particulièrement au traitement de grandes séries d'échantillons à une fréquence d'analyse élevée.

L'analyse peut être effectuée avec injection de flux (FIA) ou avec flux continu (CFA). Dans la présente Norme internationale, cette dernière méthode est spécifiée. La méthode CFA présente la caractéristique d'un dosage automatique de l'échantillon dans un dispositif en flux («manifold») dans lequel les composants de l'échantillon réagissent avec les réactifs au cours de leur circulation dans le manifold. La préparation de l'échantillon peut être intégrée dans le manifold. Le produit de réaction est mesuré dans un détecteur à flux (par exemple un photomètre à flux).

Il est absolument essentiel que l'essai conduit selon la présente Norme internationale soit effectué par un personnel convenablement qualifié. Il convient d'étudier si et dans quelle mesure des problèmes particuliers nécessiteront la spécification de conditions particulières.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 14403:2002](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14403:2002

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002>

Qualité de l'eau — Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu

AVERTISSEMENT — Il convient que les personnes utilisant la présente Norme internationale soient familières des pratiques courantes de laboratoire. La présente Norme internationale ne prétend pas aborder tous les éventuels problèmes de sécurité liés à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur d'établir des pratiques de santé et de sécurité appropriées et de s'assurer de la conformité aux exigences réglementaires nationales.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes pour le dosage des cyanures présents dans divers types d'eau (tels qu'eau souterraine, eau potable, eau de surface, lixiviat et eaux usées) en concentrations généralement supérieures à 3 µg/l, exprimées en ions cyanure. La méthode CFA est applicable à une gamme de concentrations comprises entre 10 µg/l et 100 µg/l. La gamme d'application peut être modifiée en faisant varier les conditions de fonctionnement.

iTeh STANDARD PREVIEW

NOTE L'eau de mer peut être analysée avec des changements de sensibilité et l'adaptation des réactifs et des solutions d'étalonnage à la salinité des échantillons. (standards.iteh.ai)

2 Références normatives

ISO 14403:2002

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48d703b9-e465-441a-bbd5-d1cb785742d4/iso-14403-2002>

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*

ISO 8466-1:1990, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance — Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage*

3 Termes et définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

cyanures totaux

somme des cyanures liés organiquement, des ions cyanure libres, des complexes et des cyanures liés aux cyanures métalliques simples, à l'exception des cyanures sous forme de complexes de cobalt et du thiocyanate

3.2

cyanures libres

cyanures aisément libérables

somme des ions cyanure et des cyanures liés en cyanures métalliques simples, déterminée selon la présente Norme internationale

NOTE Les cyanures organiques ne sont pas inclus.

4 Interférences

4.1 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 comme décrit à l'article 8.

4.2 Interférences des sulfures

Des concentrations en sulfures > 60 mg/l affectent la méthode colorimétrique. Rechercher leur présence comme décrit à l'article 8.

4.3 Autres interférences

Lors de l'utilisation d'un dispositif de distillation en ligne pour la séparation de l'acide cyanhydrique, des concentrations en sel supérieures à 10 g/l peuvent provoquer une obstruction de la bobine de distillation. Il est nécessaire de diluer ces échantillons avant de procéder au mesurage afin de surmonter ce problème.

Dans les conditions de distillation, les aldéhydes peuvent transformer le cyanure en nitrite. Les aldéhydes peuvent être éliminés en ajoutant du nitrate d'argent dans l'échantillon.

NOTE L'ajout d'AgNO₃ peut altérer le rapport des concentrations en cyanures libres et en cyanures totaux. Il est recommandé que l'utilisateur évalue cette procédure.

Des matières particulières présentes dans l'échantillon peuvent provoquer l'obstruction des tubes de circulation, perturbant ainsi le mesurage photométrique. Il convient d'éliminer les particules $> 0,1$ mm par filtration.

Le thiocyanate peut provoquer une légère interférence et entraîner des biais positifs (9.3.2). Des interférences significatives peuvent être dues à des impuretés en cyanure du thiocyanate ou à des méthodes de distillation inadéquates (7.1).

5 Principe

5.1 Détermination de la concentration en cyanures totaux

Les cyanures complexes sont décomposés dans un flux continu à un pH de 3,8 sous l'effet de rayons UV. Une lampe UV-B (312 nm) et une bobine de décomposition en verre borosilicaté sont utilisées pour filtrer les rayons UV de longueur d'onde inférieure à 290 nm, évitant ainsi la transformation du thiocyanate en cyanure. Il est également possible d'utiliser une lampe UV ayant une plus grande longueur d'onde (351 nm) n'émettant pas de lumière au-dessous de 290 nm avec une bobine de décomposition en quartz ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le cyanure d'hydrogène présent à pH 3,8 est séparé par distillation en ligne à 125 °C ou par diffusion gazeuse à 30 °C à travers une membrane hydrophobe. Le cyanure d'hydrogène est alors dosé par spectrométrie. Le dosage spectrométrique repose sur la réaction du cyanure avec la chloramine-T en formant du chlorure de cyanogène, qui réagit à l'acide pyridine-4-carbonique et à l'acide diméthyl-1,3-barbiturique pour former une coloration rouge.

5.2 Détermination de la concentration en cyanures libres

La lampe UV est éteinte lors de la détermination de la teneur en cyanures libres. Lors de la distillation à pH 3,8 pour la séparation du cyanure d'hydrogène présent, une solution de sulfate de zinc est ajoutée au flux d'échantillon de manière à précipiter tous les cyanures de fer présents sous forme de complexe de cyanoferrate de zinc. Voir 5.1 pour la détection.

6 Réactifs

AVERTISSEMENT — Le KCN, le $K_2Zn(CN)_4$ ainsi que leurs solutions et rejets sont toxiques. Éliminer correctement les rejets contenant ces substances.

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

6.1 Eau, grade 1 selon l'ISO 3696.

6.2 Acide chlorhydrique I, $c(HCl) = 12 \text{ mol/l}$.

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

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

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

6.6 Solution d'hydroxyde de sodium II, $c(NaOH) = 1,0 \text{ mol/l}$.

6.7 Solution d'hydroxyde de sodium III, $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$.

6.8 Solution d'hydroxyde de sodium IV, $c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$.

6.9 Agent de surface, lauryléther de polyoxyéthylène, $OH-(CH_2CH_2-O)_n-C_{18}H_{37}$.

Dissoudre 30 g de lauryléther de polyoxyéthylène en l'ajoutant par petites quantités à 100 ml d'eau (6.1) et bien mélanger.

En alternative, utiliser une solution commerciale de l'agent de surface.

6.10 Acide citrique monohydraté, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

6.11 Sulfate de zinc heptahydraté, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

6.12 Hydrogénophthalate de potassium, $KHC_8H_4O_4$.

6.13 Chloramine-T trihydratée, $C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$.

6.14 Acide diméthyle-1,3-barbiturique, $C_6H_8N_2O_3$.

6.15 Acide pyridine-4-carboxylique, $C_6H_5NO_2$.

6.16 Thiocyanate de potassium, KSCN.

6.17 Hexacyanoferrate(III) de potassium, $K_3Fe(CN)_6$.

6.18 Étalons de cyanure.

6.18.1 Solution-mère de cyanure de potassium, KCN, $\rho(CN) = 100 \text{ mg/l}$ (voir annexe B).

Dissoudre 250 mg \pm 1 mg de cyanure de potassium, KCN, dans la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8).

En alternative, on peut utiliser une solution de tétracyanozincate de potassium (6.18.2).

6.18.2 Solution de tétracyanozincate de potassium, $K_2Zn(CN)_4$, $\rho(CN) = 1\ 000\text{ mg/l} \pm 2\text{ mg/l}$.

Disponible dans le commerce.

6.18.3 Solution de cyanure I, $\rho(CN) = 10\text{ mg/l}$.

Introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de solution de tétracyanozincate de potassium (6.18.2) ou 10 ml de solution-mère de cyanure de potassium (6.18.1) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8).

Cette solution est stable pendant une semaine à température ambiante.

6.18.4 Solutions d'étalonnage.

Préparer au moins cinq solutions d'étalonnage, de concentrations en cyanures réparties régulièrement sur la gamme de travail, par dilution appropriée de la solution de cyanure I (6.18.3). Si, par exemple, six solutions d'étalonnage doivent être préparées, procéder comme suit.

Introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de solution de cyanure I (6.18.3) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8).

Introduire à l'aide d'une pipette, dans des fioles jaugées de 100 ml, respectivement 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml et 10 ml de la solution de cyanure à 1 mg/l et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8).

Ces solutions contiennent respectivement 10 $\mu\text{g/l}$, 30 $\mu\text{g/l}$, 40 $\mu\text{g/l}$, 50 $\mu\text{g/l}$, 60 $\mu\text{g/l}$, 80 $\mu\text{g/l}$ et 100 $\mu\text{g/l}$ de cyanure (excepté pour les corrections de la concentration trouvée en titrant la solution de cyanure de potassium (6.18.1), (voir annexe B)).

Ces solutions sont stables pendant 2 jours au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.19 Réactifs pour le dosage des cyanures.

6.19.1 Tampon (pH = 3,8) pour la distillation et la diffusion du gaz.

Dissoudre 50 g d'acide citrique (6.10) dans 350 ml d'eau (6.1). Ajouter 120 ml de solution d'hydroxyde de sodium I (6.5) et, si nécessaire, ajuster le pH de la solution à 3,8 avec de l'acide chlorhydrique II (6.3) ou avec la solution d'hydroxyde de sodium II (6.6). Diluer à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution est stable pendant 3 mois au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.19.2 Solution de sulfate de zinc (pour la distillation uniquement).

Dissoudre 10 g de sulfate de zinc heptahydraté (6.11) dans 750 ml d'eau (6.1), mélanger et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

6.19.3 Solution du récipient (pour la diffusion gazeuse uniquement).

Solution d'hydroxyde de sodium III (6.7).

6.19.4 Solution tampon pour le dosage photométrique final (pH = 5,2).

Dissoudre 2,3 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 500 ml d'eau (6.1). Ajouter 20,5 g d'hydrogénéphthalate de potassium (6.12) et diluer à 975 ml environ avec de l'eau.

Si nécessaire, ajuster le pH de la solution à 5,2 avec de l'acide chlorhydrique II (6.3) ou avec la solution d'hydroxyde de sodium II (6.6).

Ajouter 1 ml d'agent de surface (6.9) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution est stable pendant 3 mois au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.19.5 Solution de chloramine-T trihydratée.

Dissoudre 2,0 g \pm 0,05 g de chloramine-T trihydratée (6.13) dans 1 000 ml d'eau.

Cette solution est stable pendant 3 mois au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.19.6 Réactif coloré.

Diluer 7,0 g d'hydroxyde de sodium, NaOH, dans 500 ml d'eau (6.1). Ajouter 16,8 g \pm 0,1 g d'acide diméthyle-1,3-barbiturique (6.14) et 13,6 g \pm 0,1 g d'acide pyridine-4-carboxylique (6.15) puis diluer à 975 ml environ avec de l'eau (6.1).

Si nécessaire, ajuster le pH de la solution à 5,2 avec de l'acide chlorhydrique II (6.3) ou avec la solution d'hydroxyde de sodium II (6.6).

Compléter à 1 000 ml avec de l'eau (6.1). Bien mélanger cette solution (par exemple à l'aide d'un agitateur magnétique) pendant 1 h à 30 °C, puis filtrer à travers un filtre plissé (par exemple papier sans cendres durci).

Cette solution est stable pendant 3 mois au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.20 Solution étalon de thiocyanate (concentration calculée en cyanure $\rho(\text{CN}) = 100 \text{ mg/l}$).

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 373 mg \pm 1 mg de thiocyanate de potassium (6.16) dans la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8) et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8).

Cette solution est stable pendant 2 mois au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.21 Solution étalon d'hexacyanoferrate(III) de potassium (sel alcalin rouge sang).

La concentration calculée en cyanure $\rho(\text{CN}) = 10 \text{ mg/l}$.

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 21,1 mg \pm 0,1 mg d'hexacyanoferrate(III) de potassium (6.17) dans la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8) et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.8).

Cette solution est stable pendant 2 mois au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.22 Solution de rinçage.

Dissoudre 2 ml d'agent de surface (6.9) dans 1 000 ml d'eau.

6.23 Acide ascorbique, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$.

6.24 Carbonate de plomb en poudre, PbCO_3 .

7 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

7.1 Dispositif d'analyse en flux continu pour la méthode de distillation

Un dispositif type comprend les éléments suivants (voir Figure 1).