
**Qualité de l'eau — Dosage des cyanures
totaux et des cyanures libres par analyse
en flux (FIA et CFA) —**

Partie 1:

**Méthode par analyse avec injection de
flux (FIA)**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

*Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide using
flow analysis (FIA and CFA) —*

Part 1: Method using flow injection analysis (FIA)

ISO 14403-1:2012

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13518856-dbf5-4d8b-9922-
ce96bbae6d8f/iso-14403-1-2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13518856-dbf5-4d8b-9922-ce96bbae6d8f/iso-14403-1-2012)



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 14403-1:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13518856-dbf5-4d8b-9922-ce96bbae6d8f/iso-14403-1-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

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 du 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 Interférences	2
4.1 Interférences des agents oxydants	2
4.2 Interférences des sulfures, des sulfites, des nitrites et des composés carbonylés	2
4.3 Autres interférences	2
5 Principe	3
5.1 Dosage des cyanures totaux	3
5.2 Dosage des cyanures libres	3
6 Réactifs	3
7 Appareillage	6
8 Échantillonnage et préparation des échantillons	7
9 Mode opératoire	7
9.1 Réglage du dispositif en flux	7
9.2 Mesurage du blanc réactif	8
9.3 Contrôle de l'adéquation du dispositif en flux	8
9.4 Étalonnage	8
9.5 Mesurage des échantillons	9
10 Calculs	9
11 Expression des résultats	9
12 Rapport d'essai	10
Annexe A (informative) Exemples de dispositifs en flux	11
Annexe B (normative) Détermination de la concentration réelle en cyanure de la solution de cyanure de potassium (6.18.1)	12
Annexe C (informative) Données de performance	13
Bibliographie	15

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 14403-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

L'ISO 14403 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Qualité de l'eau — Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux (FIA et CFA)*:

— *Partie 1: Méthode par analyse avec injection de flux (FIA)*

— *Partie 2: Méthode par analyse en flux continu (CFA)*

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13518856-dbf5-4d8b-9922-ce96bbae6d8f/iso-14403-1-2012>

Introduction

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

L'analyse peut être effectuée avec injection de flux (FIA) ou en flux continu (CFA). Les deux méthodes présentent 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).

Voir l'avant-propos qui liste les parties de la présente Norme internationale.

Il convient d'étudier si, et dans quelle mesure, des problèmes particuliers nécessitent la spécification de conditions particulières supplémentaires.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 14403-1:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13518856-dbf5-4d8b-9922-ce96bbae6d8f/iso-14403-1-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13518856-dbf5-4d8b-9922-ce96bbae6d8f/iso-14403-1-2012>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14403-1:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13518856-dbf5-4d8b-9922-ce96bbae6d8f/iso-14403-1-2012>

Qualité de l'eau — Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux (FIA et CFA) —

Partie 1:

Méthode par analyse avec injection de flux (FIA)

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur de la présente partie de l'ISO 14403 connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente partie de l'ISO 14403 n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

IMPORTANT — Il est absolument essentiel que les essais réalisés conformément à la présente partie de l'ISO 14403 soient exécutés par un personnel ayant reçu une formation adéquate.

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 14403 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 eau résiduaire) en concentrations comprises entre 2 µg/l et 500 µg/l, exprimées en ions cyanure dans l'échantillon non dilué. La gamme d'application peut être modifiée en faisant varier les conditions opératoires, par exemple en diluant l'échantillon d'origine ou en utilisant un volume d'injection différent.

La présente partie de l'ISO 14403 décrit une gamme appropriée de concentrations en masse allant de 20 µg/l à 200 µg/l.

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.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. 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 5667-3, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau*

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

ISO 8466-2, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractéristiques de performance — Partie 2: Stratégie d'étalonnage pour fonctions d'étalonnage non linéaires du second degré*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

**3.1 cyanures libres
cyanures aisément libérables**
somme des ions cyanure et des cyanures liés sous forme de complexes cyanures métalliques faibles, qui libèrent du HCN à pH 3,8

**3.2 cyanures totaux
cyanures libres (3.1) plus composés complexes de cyanures métalliques plus forts, à l'exception des cyanures sous forme de complexes d'or, de cobalt, de platine, de ruthénium et de rhodium qui peuvent n'être que partiellement récupérés**

4 Interférences

4.1 Interférences des agents oxydants

Les agents oxydants tels que le chlore décomposent la plupart des cyanures. Si la présence d'agents oxydants ne peut pas être exclue, traiter l'échantillon immédiatement après l'échantillonnage. 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 du thiosulfate de sodium, quelques cristaux à la fois, jusqu'à ce qu'une goutte d'échantillon ne colore plus le papier indicateur.

Réaliser une étude en fonction du temps au point d'échantillonnage afin de déterminer si l'échantillon est stable sur la période considérée de conservation et si la conservation est efficace. Si elle est inefficace, un appareillage de mesure en continu peut être requis.

4.2 Interférences des sulfures, des sulfites, des nitrites et des composés carbonylés

L'interférence des sulfures commence à 20 mg/l. Si une goutte d'échantillon versée sur un papier réactif à l'acétate de plomb indique la présence de sulfure, traiter un volume supplémentaire de 25 ml d'échantillon stabilisé (pH > 12) en plus du volume requis pour le dosage du cyanure par du carbonate de plomb en poudre.

Le sulfure de plomb précipite si l'échantillon contient du sulfure.

Répéter cette opération jusqu'à ce qu'une goutte de solution d'échantillon traité ne noircisse plus le papier réactif à l'acétate de plomb.

Filtrer la solution à travers un papier filtre sec dans un bécher sec et mesurer l'échantillon à utiliser pour l'analyse à partir du filtrat. Éviter d'utiliser une trop grande quantité de plomb et un contact prolongé afin de réduire au minimum la perte par complexion ou occlusion de cyanure sur le matériau précipité.

Les aldéhydes et les cétones peuvent, dans certaines conditions, absorber les cyanures par addition nucléophile. Pour éviter cette interférence, il est possible d'ajouter de l'éthylènediamine à l'échantillon.

Les interférences des nitrites ont lieu à des concentrations supérieures à 2 mg/l et peuvent être évitées en ajoutant de l'acide sulfamique (6.8) au tampon (pH = 3,8) pour la méthode de diffusion du gaz (6.20.1).

Les interférences des sulfites ont lieu à des concentrations supérieures à 1 mg/l.

4.3 Autres interférences

Des matières particulaires présentes dans l'échantillon peuvent provoquer l'obstruction des tubes de circulation, perturbant ainsi le mesurage photométrique. Il convient d'éliminer les particules de diamètre > 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 (6.16).

5 Principe

5.1 Dosage des cyanures totaux

Les cyanures complexes sont décomposés à pH 3,8 sous l'effet des rayons UV. Une lampe UV-B (émission maximale supérieure à 310 nm et inférieure ou égale à 400 nm) et une bobine de digestion en éthylène-propylène perfluoré (FEP) ou en polytétrafluoréthylène (PTFE) sont utilisées pour filtrer les rayons UV d'une longueur d'onde inférieure à 290 nm, évitant ainsi la transformation du thiocyanate en cyanure. Un traitement hydrolytique dans un réacteur thermique (85 °C) favorise la décomposition.

Le cyanure d'hydrogène présent à pH 3,8 est séparé par diffusion à une température comprise entre 30 °C et 40 °C à travers une membrane hydrophobe. Le cyanure d'hydrogène est absorbé dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Le cyanure absorbé est alors dosé par la réaction du cyanure avec la chloramine-T, formant du chlorure de cyanogène, qui réagit avec l'acide pyridine-4-carboxylique et l'acide diméthyl-1,3-barbiturique pour donner une coloration rouge.

5.2 Dosage des cyanures libres

Au cours du mode opératoire spécifié en 5.1, la lampe UV-B est éteinte lors de la détermination de la teneur en cyanures libres. Une décomposition thermique est effectuée avec un tampon citrate/succinate.

Pour libérer le cyanure du complexe de nickel, 50 µl d'une solution de tétraéthylènepentamine (6.11) par 30 ml d'échantillon doivent être ajoutés avant l'analyse (voir Référence [8]).

Voir 5.1 pour la détection.

Teh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Réactifs

AVERTISSEMENT — Le KCN, le $K_2Zn(CN)_4$ ainsi que leurs solutions et rejets sont toxiques. Les rejets contenant ces substances doivent être éliminés de façon appropriée.

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

De plus faibles portions des solutions suivantes peuvent être utilisées à condition que les rapports des volumes et des concentrations en masse prescrits soient maintenus.

6.1 Eau, qualité 1, telle que définie dans l'ISO 3696.

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

6.3 Solution d'hydroxyde de sodium I, solution entraîneur, $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol/l}$ (C2 à la Figure A.1).

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

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

6.6 Acide citrique monohydraté, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O .

6.7 Acide succinique, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$.

6.8 Acide sulfamique, $\text{H}_3\text{SO}_3\text{N}$.

6.9 Acide éthylènediamine tétraacétique, sel disodique, Na_2EDTA , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$.

6.10 Tétraéthylènepentamine, $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_5$.

6.11 Solution de tétraéthylènepentamine (uniquement pour les cyanures libres).

Dissoudre 0,75 g de tétraéthylènepentamine (6.10) dans 250 ml d'eau.

Cette solution est stable pendant un mois à température ambiante.

6.12 Cyanure de potassium, KCN.

6.13 Chloramine-T trihydratée, C₇H₇CINNaO₂S, 3 H₂O.

6.14 Acide diméthyl-1,3-barbiturique, C₆H₈N₂O₃.

6.15 Acide pyridine-4-carboxylique, C₆H₅NO₂.

6.16 Thiocyanate de potassium, KSCN.

6.17 Hexacyanoferrate(III) de potassium, K₃Fe(CN)₆.

6.18 Étalons de cyanure

6.18.1 Solution de cyanure de potassium, KCN, $\rho_{\text{CN}} = 1\ 000\ \text{mg/l}$, (voir Annexe B).

Dissoudre $2\ 500\ \text{mg} \pm 1\ \text{mg}$ de cyanure de potassium, KCN (6.12), dans la solution d'hydroxyde de sodium III (6.5) dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium III (6.5).

Cette solution est stable pendant six mois à une température comprise entre 2 °C et 8 °C.

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

6.18.2 Solution de tétracyanozincate de potassium, K₂Zn(CN)₄, $\rho_{\text{CN}} = 1\ 000\ \text{mg/l} \pm 2\ \text{mg/l}$, disponible dans le commerce.

Cette solution est stable pendant six mois à une température comprise entre 2 °C et 8 °C.

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

À l'aide d'une pipette, introduire 1 ml de solution de tétracyanozincate de potassium I (6.18.2) ou 1 ml de solution 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 III (6.5).

Cette solution est stable pendant une semaine si elle est conservée à une température comprise entre 2 °C et 8 °C.

6.19 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.

À l'aide d'une pipette, introduire 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 III (6.5). Cette solution contient 1 mg/l de cyanure.

À l'aide d'une pipette, introduire dans des fioles jaugées de 50 ml, respectivement 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml et 10 ml de la solution de cyanure à 1 mg/l mentionnée précédemment et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium III (6.5).

Ces solutions contiennent respectivement 20 µg/l, 60 µg/l, 100 µg/l, 120 µg/l, 160 µg/l et 200 µg/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 deux jours au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 8 °C.

6.20 Réactifs pour le dosage des cyanures

6.20.1 Tampon, pH = 3,8, pour la méthode de diffusion du gaz.

Dans environ 350 ml d'eau (6.1), dissoudre 10,5 g d'hydroxyde de sodium, 12,0 g de Na₂EDTA (6.9), 15,2 g d'acide succinique (6.7), 27,0 g d'acide citrique monohydraté (6.6) et 12,5 g d'acide sulfamique (6.8). Diluer à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution est stable pendant une semaine au réfrigérateur (1 °C à 5 °C).

NOTE La décomposition s'effectue en présence d'un tampon citrate/succinate, car ce tampon est plus efficace à pH 3,8 qu'un tampon citrate pur. Le citrate et l'EDTA sont ajoutés en raison de leur aptitude à favoriser la décomposition de l'hexacyanoferrate. L'EDTA empêche également la précipitation des cyanures insolubles dans le réacteur thermique. L'acide sulfamique est ajouté pour éliminer les nitrites (voir 4.2).

6.20.2 Solution tampon pour le dosage photométrique final (R1 à la Figure A.1)

Dissoudre 7,0 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 250 ml d'eau. Ajouter 35,4 g d'acide succinique (6.7) et diluer à 500 ml avec de l'eau.

La solution a un pH d'environ 4,3. Lorsqu'elle est mélangée à la solution d'hydroxyde de sodium I (6.3; C2 à la Figure A.1), un pH de 5,2 doit être atteint.

Cette solution est stable pendant une semaine au réfrigérateur à une température comprise entre 1 °C et 5 °C.

6.20.3 Solution de chloramine-T trihydratée (R2 à la Figure A.1)

Dissoudre 0,14 g de chloramine-T (6.13) dans 100 ml d'eau.

Cette solution est stable pendant une semaine au réfrigérateur à une température comprise entre 1 °C et 5 °C.

Pour de meilleurs résultats, préparer une solution chaque jour.

6.20.4 Réactif coloré (R3 à la Figure A.1)

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre soigneusement 7,0 g d'hydroxyde de sodium, NaOH, dans environ 500 ml d'eau (6.1). Ajouter 16,8 g ± 0,1 g d'acide diméthyl-1,3-barbiturique (6.14) et 13,6 g ± 0,1 g d'acide pyridine-4-carboxylique (6.15), puis diluer à environ 975 ml avec de l'eau (6.1).

Si nécessaire, ajuster le pH de la solution à 5,2 avec de l'acide chlorhydrique (6.2) ou avec la solution d'hydroxyde de sodium II (6.4).

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 un mois au réfrigérateur à une température comprise entre 2 °C et 5 °C.

6.21 Solution de thiocyanate, concentration calculée en cyanure: $\rho_{CN} = 100$ mg/l.

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 373 mg ± 1 mg de thiocyanate de potassium (6.16) dans la solution d'hydroxyde de sodium III (6.5) et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium III (6.5).

Cette solution est stable pendant deux mois si elle est conservée en flacon ambré au réfrigérateur à une température comprise entre 1 °C et 5 °C.