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

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

*Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide using
flow analysis (FIA and CFA) —
Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA)*

ISO 14403-2:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 14403-2:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012>



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	3
5 Principe	3
5.1 Dosage des cyanures totaux	3
5.2 Dosage des cyanures libres	3
6 Réactifs	3
7 Appareillage	7
8 Échantillonnage et préparation des échantillons	9
9 Mode opératoire	9
9.1 Réglage du dispositif en flux	9
9.2 Mesurage du blanc réactif	10
9.3 Contrôle de l'adéquation du dispositif en flux	10
9.4 Étalonnage	11
9.5 Mesurage des échantillons	11
10 Calculs	11
11 Expression des résultats	12
12 Rapport d'essai	12
Annexe A (informative) Exemples de dispositifs en flux	13
Annexe B (normative) Détermination de la concentration réelle en cyanure de la solution de cyanure de potassium	16
Annexe C (informative) Exemple de dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu (CFA) avec diffusion du gaz et détection ampérométrique	17
Annexe D (informative) Données de performance	19
Bibliographie	21

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

Cette première édition de l'ISO 14403-2 annule et remplace l'ISO 14403:2002, qui a fait l'objet d'une révision technique.

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)*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012>

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 14403-2:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14403-2:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012>

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

Partie 2:

Méthode par analyse en flux continu (CFA)

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 généralement 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 modifiant la longueur du trajet de la cellule de mesure.

La présente méthode décrit une gamme appropriée de concentrations en masse allant de 10 µg/l à 100 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

NOTE 1 Les thiocyanates, les cyanures organiquement liés et les cyanates ne sont pas inclus dans cette définition des cyanures totaux.

NOTE 2 Les méthodes de distillation permettent de récupérer certains cyanures organiques. Utiliser la méthode de diffusion lorsque la présence de complexes de cyanures organiques est suspectée.

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. Ajouter ensuite une portion supplémentaire de 0,6 g d'acide ascorbique (6.9) pour chaque volume de 1 000 ml d'échantillon.

Ne pas ajouter d'acide ascorbique à moins que les échantillons ne soient analysés dans les 24 h qui suivent.

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

L'interférence des sulfures commence à 100 mg/l. Elle affecte la méthode colorimétrique, en particulier la méthode de diffusion du gaz et la méthode ampérométrique (voir Annexe C). Si une goutte d'échantillon versée sur un papier réactif à l'acétate de plomb indique la présence de sulfure, traiter 25 ml additionnels d'échantillon stabilisé (pH > 12) en plus de la quantité requise 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 complexation ou occlusion de cyanure sur le matériau précipité.

Si la méthode ampérométrique (Annexe C) est appliquée, il est nécessaire d'ajouter systématiquement du carbonate de plomb aux échantillons durant l'analyse (quelques milligrammes par échantillon de 10 ml), puis une filtration ou une décantation doit être effectuée avant que l'aliquote d'échantillon filtré soit placée sur le passeur d'échantillon de l'analyseur en flux continu.

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.

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. 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.

Les interférences des nitrites à des concentrations supérieures à 5 mg/l peuvent être évitées en ajoutant de l'acide sulfamique (6.10) au tampon (pH = 3,8) pour la méthode de distillation et la méthode de diffusion du gaz (6.21.1).

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

4.3 Autres interférences

Les échantillons contenant des matières particulaires peuvent entraîner des pertes si les particules obstruent les tubes de circulation et ne sont pas totalement transportées dans l'unité UV. Cet effet peut être réduit au minimum en homogénéisant (par exemple par agitation) l'échantillon juste avant l'analyse afin de s'assurer qu'un échantillon représentatif soit prélevé et de réduire la taille des particules. Il convient d'éliminer les particules résiduelles de diamètre > 0,1 mm par filtration.

Lors de l'utilisation d'un dispositif de distillation en ligne pour la séparation du cyanure d'hydrogène, des concentrations en sel supérieures à 10 g/l peuvent provoquer une obstruction de la bobine de distillation. Pour surmonter ce problème, diluer ces échantillons avant de procéder au mesurage ou d'utiliser une méthode de diffusion du gaz.

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 Dosage des cyanures totaux

Les cyanures complexes sont décomposés à pH 3,8 sous l'effet des rayons UV. Une lampe UV-B (312 nm à 400 nm) et une bobine de digestion en verre borosilicaté, en quartz ou en polytétrafluoréthylène (PTFE) sont utilisées. L'unité UV doit filtrer les rayons UV d'une longueur d'onde inférieure à 290 nm, évitant ainsi la transformation du thiocyanate en cyanure.

Le cyanure d'hydrogène présent à pH 3,8 est séparé par distillation en ligne à 125 °C ou par diffusion gazeuse à une température comprise entre 30 °C et 40 °C à travers une membrane hydrophobe. En utilisant la méthode de diffusion gazeuse, le cyanure d'hydrogène est absorbé dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Le cyanure d'hydrogène est alors dosé par photométrie. Le dosage photométrique repose sur la réaction du cyanure avec la chloramine-T en formant du chlorure de cyanogène, qui réagit avec l'acide pyridine-4-carboxylique et l'acide diméthyl-1,3-barbiturique pour former une coloration rouge dont l'absorption est proportionnelle à la concentration en cyanure.

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. 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.

Lorsque la méthode de diffusion du gaz est utilisée pour libérer le cyanure du complexe de nickel, 50 µl d'une solution de tétraéthylènepentamine (6.12) par 30 ml d'échantillon sont ajoutés avant l'analyse (voir Référence [11]).

Voir 5.1 pour la détection.

Il est également possible de doser les cyanures libres et totaux après diffusion du gaz en utilisant un détecteur ampérométrique (voir l'Annexe C).

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, $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol/l}$.
- 6.4 Solution d'hydroxyde de sodium II, $c(\text{NaOH}) = 1,0 \text{ mol/l}$.
- 6.5 Solution d'hydroxyde de sodium III, $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$.
- 6.6 Solution d'hydroxyde de sodium IV, solution de rinçage, $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$.
- 6.7 Agent de surface, lauryléther de polyoxyéthylène, $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$.

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

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

- 6.8 Acide citrique monohydraté, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$.
- 6.9 Acide ascorbique, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- 6.10 Acide sulfamique, $\text{H}_3\text{SO}_3\text{N}$.
- 6.11 Tétrahéthylènepentamine, $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_5$.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 14403-2:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012)

[389de98f86cd/iso-14403-2-2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/beadf7d5-8e0a-49de-892c-389de98f86cd/iso-14403-2-2012)

- 6.12 Solution de tétraéthylènepentamine (uniquement pour les cyanures libres).

Dissoudre 0,75 g de tétraéthylènepentamine (6.11) dans 250 ml d'eau.

Cette solution est stable pendant un mois à température ambiante.

- 6.13 Sulfate de zinc heptahydraté, $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.
- 6.14 Hydrogénophthalate de potassium, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.
- 6.15 Chloramine-T trihydratée, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$.
- 6.16 Acide diméthyl-1,3-barbiturique, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.
- 6.17 Acide pyridine-4-carboxylique, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.
- 6.18 Thiocyanate de potassium, KSCN .
- 6.19 Hexacyanoferrate(III) de potassium, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

6.20 Étalons de cyanure

- 6.20.1 Cyanure de potassium, KCN .

6.20.2 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 (6.20.1), dans la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.6) dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.6).

Il est possible d'utiliser une solution mère de KCN à 1 000 mg/l, certifiée et disponible dans le commerce.

La solution est stable pendant trois mois à une température comprise entre 1 °C et 8 °C.

En variante, on peut utiliser une solution de tétracyanozincate de potassium (6.20.3).

6.20.3 Solution de tétracyanozincate de potassium, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\rho_{\text{CN}} = 1\ 000\ \text{mg/l} \pm 2\ \text{mg/l}$, disponible dans le commerce.

La solution est stable pendant trois mois à une température comprise entre 1 °C et 8 °C.

6.20.4 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 (6.20.3) ou 1 ml de solution de cyanure de potassium (6.20.2) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.6).

Cette solution est stable pendant une semaine à une température comprise entre 1 °C et 8 °C.

6.20.5 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 (6.20.4). S'il convient, par exemple, de préparer six solutions d'étalonnage, procéder comme suit.

À l'aide d'une pipette, introduire 10 ml de solution de cyanure I (6.20.4) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.6). Cette solution contient 1 mg/l de cyanure.

À l'aide d'une pipette, introduire 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 mentionnée précédemment et compléter au volume avec la solution d'hydroxyde de sodium IV (6.6).

Ces solutions contiennent respectivement 10 µg/l, 30 µg/l, 50 µg/l, 60 µg/l, 80 µg/l et 100 µg/l de cyanure [excepté pour les corrections de la concentration trouvée en titrant la solution de cyanure de potassium (6.20.2)] (voir Annexe B).

Ces solutions sont stables pendant 2 jours au réfrigérateur à une température comprise entre 1 °C et 5 °C.

6.21 Réactifs pour le dosage des cyanures**6.21.1 Tampon**, pH = 3,8, pour la méthode de distillation et la méthode de diffusion du gaz (R1 aux Figures A.1, A.2 et C.1).

Dissoudre 10 g d'acide citrique (6.8) dans environ 350 ml d'eau (6.1). Ajouter 50 ml de solution d'hydroxyde de sodium I (6.3) et, si nécessaire, ajuster le pH de la solution à 3,8 avec de l'acide chlorhydrique (6.2) ou avec la solution d'hydroxyde de sodium II (6.4). Ajouter 12,5 ml d'acide chlorhydrique (6.2). Diluer à 500 ml avec de l'eau.

NOTE En raison de l'ajout d'HCl, le pH de ce tampon est d'environ 3,4. Après mélange avec l'échantillon, on obtient un pH de 3,8.

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

6.21.2 Solution de sulfate de zinc, pour la méthode de distillation uniquement (R2 à la Figure A.1).

Dissoudre 10 g de sulfate de zinc heptahydraté (6.13) dans 750 ml d'eau (6.1), mélanger et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.