Cyanures libres et cyanures aisément libérables
Dosage dans les eaux naturelles

Références de la méthode

Norme dont est tirée la méthode	Adaptation de ISO 6703 – 2 : Qualité de l'eau – Dosage des cyanures aisément libérables.
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1
Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)	Non applicable

Généralités

Nom de la famille de substances	Cyanures libres et aisément libérables
Nom des substances individuelles	HCN, KCN, NaCN, $Mg(CN)_2$, $Ca(CN)_2$, cyanures complexes de zinc, de cadmium, d'argent, de cuivre et de nickel
Code(s) SANDRE des substances individuelles	Code 1084 pour les cyanures libres et les cyanures aisément libérables
Matrice analysée	Eau : Eau douce de surface Eau souterraine Eau potable
Acronyme	P&T/CEI/Amp
Principe de la méthode	Séparation des cyanures de la matrice eau par entraînement à l'azote. Piégeage dans de la soude 0,1 M puis analyse par chromatographie d'échange d'ions couplée à un détecteur ampérométrique.

Domaine d'application	0,51 à 20 µg.L^{-1} exprimé en CN^- Pour information, la PNEC (concentration sans effet prévisible pour l'environnement) recommandée par l'INERIS, à titre provisoire, est de 0,57 µg.L^{-1} et s'applique aux cyanures libres et aisément libérables.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	aucun
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	L'analyse des cyanures à ces faibles concentrations impose à tous les fumeurs à proximité, de porter des masques pour éviter de contaminer les échantillons et les différentes solutions (étalons, solution de piégeage …etc) par l'air expiré. Il est nécessaire de dégazer sous vide, pendant au moins 8 H, la phase mobile avant chaque série d'analyses. L'entraînement doit se faire obligatoirement sous azote, et non pas sous air, comme indiqué dans la norme citée ci-dessus, pour éviter la dégradation des cyanures au niveau du barboteur final pendant le temps de la manipulation.

***AVERTISSEMENT** : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode 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. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.*

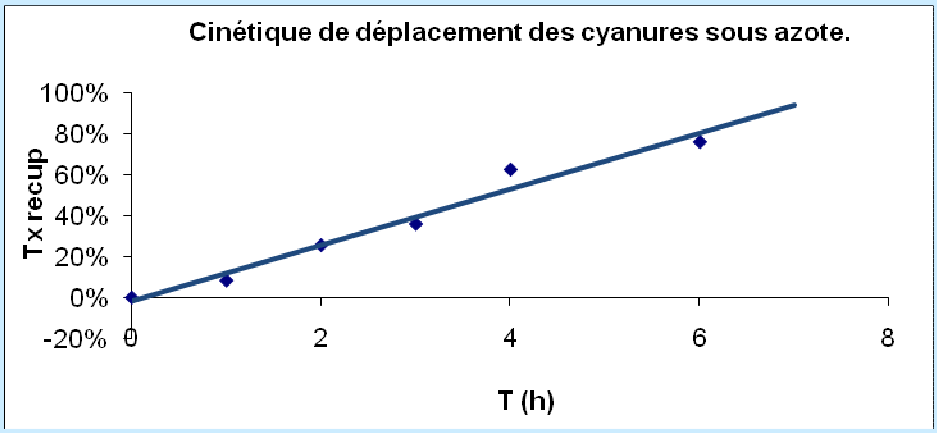
Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau : Eau brute
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,…) :	Conditionnement en flacons en polyéthylène et conservation à 4℃ ± 3. Aucun conservateur ne doit être introduit. 500 mL, eau réfrigérée entre 1 ℃ et 5 ℃ verre Sur le terrain, avec l'eau à prélever En l'absence de conservateur, il est recommandé de procéder à l'analyse sous 48H.
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Aucun

Analyse

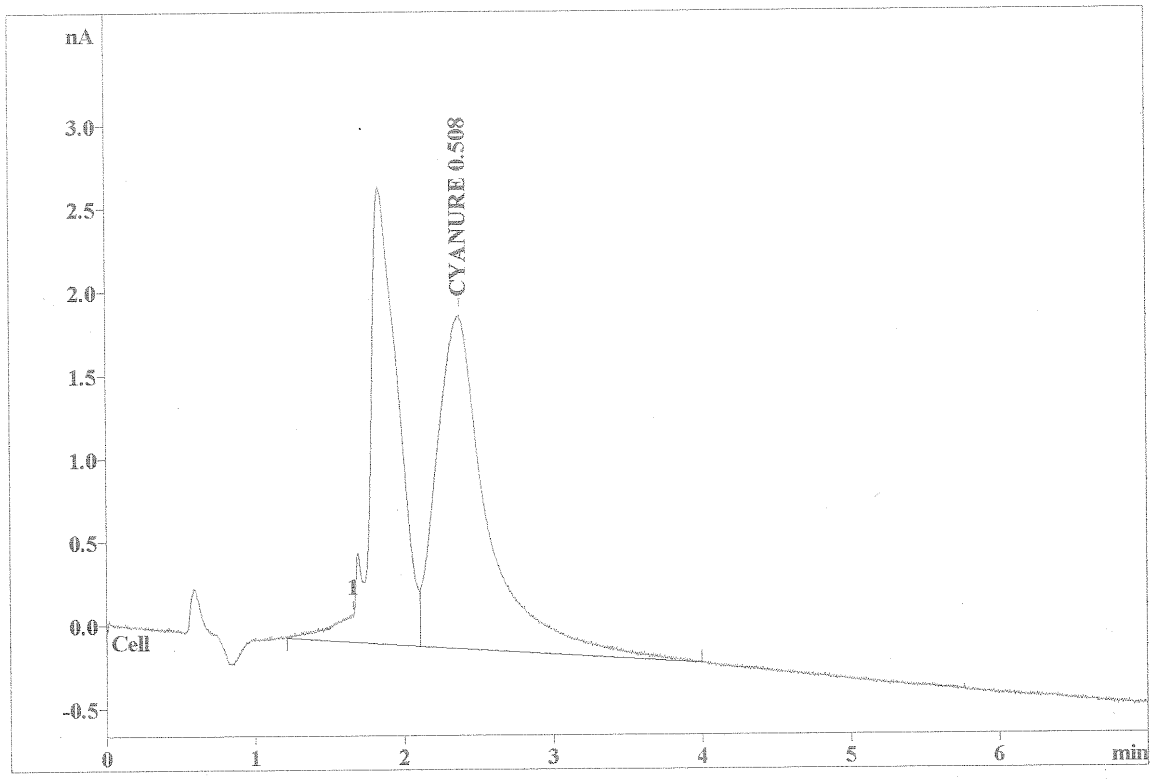
Volume ou masse de la prise d'essai	Eau : Eau douce de surface Eau souterraine Eau potable 200 mL pour chaque prise d'essai
Extraction	**Points modifiés par rapport à la norme ISO 6703-2 :** Séparation par entraînement à l'azote de HCN de l'échantillon aqueux après traitement par de l'EDTA et des sulfates de zinc et de Cd à pH 3,9. La quantité des réactifs utilisés pour 200 mL d'eau reste identique à celle mise en œuvre pour 100 mL contrairement à ce qui est décrit dans la norme. Absorption de HCN libéré dans 30 mL de soude 0,1 M Entraînement pendant 4 H comme demandé dans la norme. Toutefois, l'étude de la cinétique d'extraction présentée ci-dessous montre que l'extraction n'est pas totale ; elle est de l'ordre de 50 à 60% après 4 H.  Le procédé de déplacement des cyanures est réalisé à l'aide de la verrerie classique servant pour les distillations. Le protocole est très proche de celui décrit dans la norme. Il est décrit succinctement ci-dessous. Introduire, dans cet ordre, dans le ballon de distillation : - 10 mL de la solution à 100 g.L^{-1} en sulfate de zinc ($ZnSO_4$, $7H_2O$) et en sulfate de cadmium ($3CdSO_4$, $8H_2O$) - 10 mL de la solution d'EDTA (100 g d'EDTA dihydraté pour 940 mL d'eau chaude) - 50 mL de la solution tampon d'hydrogénophosphate de potassium ($C_8H_5KO_4$) à pH 4 (80 g pour 920 mL d'eau chaude) - 200 mL de l'échantillon Ajuster le pH à 3,9 à l'aide de soude ou d'acide chlorhydrique. Une fois le pH ajusté, introduire 0,3 g de poussières de zinc dans le ballon. Un flacon absorbeur contenant 30 mL de soude 0,1 M est relié à l'ampoule. Une fois cette connexion faite, le débit d'azote est ajusté aux alentours de 60 $L.h^{-1}$. Le déplacement est stoppé au minimum après 4H.
Conservation de l'extrait	48H

Volume inal avant analyse :	30 mL
Méthode analytique utilisée	**Chromatographie d'échange d'ions couplée à un détecteur ampérométrique** Volume injecté : 250 µL Conditions chromatographiques Détecteur : ampéromètre à électrode d'argent Détection à potentiel de travail constant (mode DC) = 0 V
Equipement [1](modèles utilisés) :	système compact 871 Advanced Bioscan METROHM ou équivalent
Type d'étalonnage	Externe
Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés	linéaire NaCN préparé dans de l'eau d'Evian®

Paramètres	Nature	Conditions
Colonne	A SUP10 (Metrohm)	75 mm
Eluant	Soude 0,1 M	1 $mL.min^{-1}$
Température (four)		30°C
Temps de rétention		2,4 min
Durée de l'analyse		10 min

Domaine de concentration	De 0,51 $\mu g.L^{-1}$ à 20 $\mu g.L^{-1}$.
Méthode de calcul des résultats	Etalonnage en matrice : eau d'Evian®' Cet étalonnage prend en compte la distillation. Cela permet de s'affranchir des effets matrices et des rendements de distillation. Les rendements de distillation typiques obtenus sont dépendants de la cinétique. Entre 50% et 65% de rendement au bout de 4H, supérieurs à 80% au bout de 7 H.
Blancs	Blanc : solution d'Evian® exempte de cyanures. Soustraction du blanc : Non

[1] Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF



Exemple de chromatogramme obtenu pour la concentration de 0,51 µg.L^{-1}

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	Norme NF T 90-210 (Mai 2009) « Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » ; paragraphe 5.2 « Etude d'une limite de quantification présupposée de la méthode : plan B »
Modèle utilisé	Modèle linéaire
Domaine de validation	0,51 à 20 µg.L^{-1}
Matériaux de référence certifiés utilisés	Non applicable
Blancs analytiques	De l'ordre de 0,1 µg.L^{-1} de CN^- dans la soude
Limite de quantification (LQ)	0,51 µg CN.L^{-1} Pour rappel, le domaine d'application de la norme ISO6703-2, dans le cas d'un dosage par la méthode spectrométrique à la pyridine et à l'acide barbiturique est de 20 µg.L^{-1} à 2,5 mg.L^{-1}.
Spécificité de la méthode (préciser la matrice)	Selon la norme ISO 6703-2, les interférents identifiés sont (liste non exhaustive) : sulfures, sulfites, carbonates, ammonium, fer, cuivre, argent, chromates, nitrates, nitrites….. pour des concentrations allant de 10 mg.L^{-1} à 5 g.L^{-1} selon l'ion considéré et ce, pour la gamme de concentration considérée dans cette norme. Les complexes de cyanure avec le fer et le cobalt, ainsi que les thiocyanates, les cyanates, les nitriles et le chlorure de cyanogène ne peuvent être dosés avec la méthode

	décrite ici. matrices testées : eau de source et eau de surface naturelle
Incertitudes (%) sur les résultats - par niveau de concentration	Facteur d'élargissement : k = 2 Pour LQ # PNEC = 0,51 µg.L^{-1} : 52% A titre d'information, lors de la validation, il a été trouvé pour 1/3 LQ, soit 0,17 µg.L^{-1} : 112% d'incertitude

Contacts

Auteurs	K. Tack, S. Bailleul, H. Biaudet
Institut	INERIS
Adresses mail	Karine.tack@ineris.fr, sylvain.bailleul@ineris.fr, hugues.biaudet@ineris.fr