

Cyanures libres et cyanures aisément libérables

Méthode d'analyse dans l'eau

Généralités

Nom de la famille de substances	Cyanures libres et aisément libérables
Nom des substances individuelles	Parmi les substances possibles : HCN, KCN, NaCN, Mg(CN) ₂ , Ca(CN) ₂ , cyanures complexes de zinc, de cadmium, d'argent, de cuivre et de nickel,....
Code SANDRE des substances individuelles	Cyanures libres : 1084
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau : 3
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.
Acronyme	P&T/CEI/Amp
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-dessous, pour éviter la dégradation des cyanures au niveau du barboteur final pendant le temps de la manipulation.
Interférents	Interférents identifiés : 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

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.

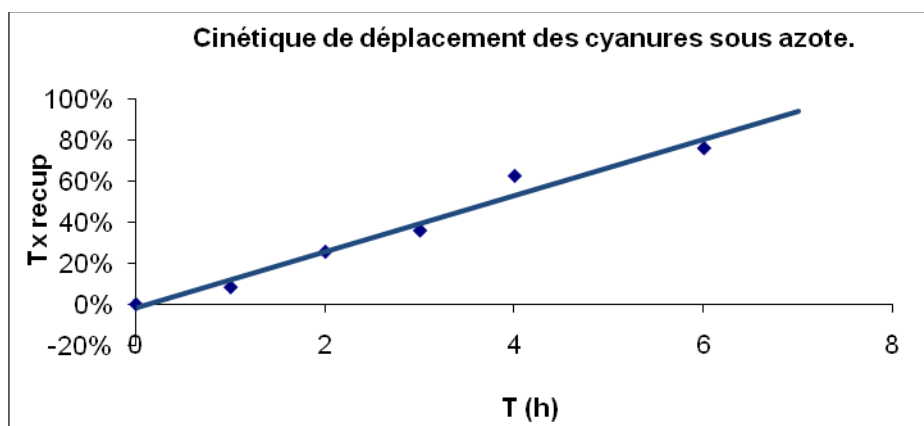
Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau brute : 23
Conditionnement et conservation des échantillons	Conditionnement en flacons en polyéthylène et conservation à $4^{\circ}\text{C} \pm 3$. Aucun conservateur ne doit être introduit
- Protocole :	500 mL, eau réfrigérée entre 1°C et 5°C
- Nature du contenant de stockage :	verre
- Lavage du contenant :	Sur le terrain, avec l'eau à prélever
- Résultats de l'étude de stabilité :	En l'absence de conservateur, il est recommandé de procéder à l'analyse sous 48H.
Filtration :	Aucune.
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Aucun.

Analyse

Volume de la prise d'essai (mL)	Eau brute : 200 mL
Extraction	<p>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 <u>quantité des réactifs</u> utilisés pour 200 mL d'eau reste <u>identique</u> à celle mise en œuvre pour 100 mL contrairement à ce qui est décrit dans la norme. Absorption de HCN libéré dans <u>30 mL de soude 0,1 M</u> 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.</p>



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 (ZnSO₄, 7 H₂O) et en sulfate de cadmium (3 CdSO₄, 8 H₂O)
- 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 (C₈H₅KO₄) 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 au ballon. 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.

Purification

Aucune.

Conservation de l'extrait

48H

Volume ou masse finale avant analyse

30 mL de soude.

Méthode analytique utilisée :

Chromatographie d'échange d'ions couplée à un détecteur ampérométrique

Volume injecté : 250 µL

Conditions chromatographiques

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

Détecteur : ampéromètre à électrode d'argent

Détection à potentiel de travail constant (mode DC) = 0 V

Equipement¹ (modèles utilisés) :

Système compact 871 Advanced Bioscan® METROHM ou équivalent

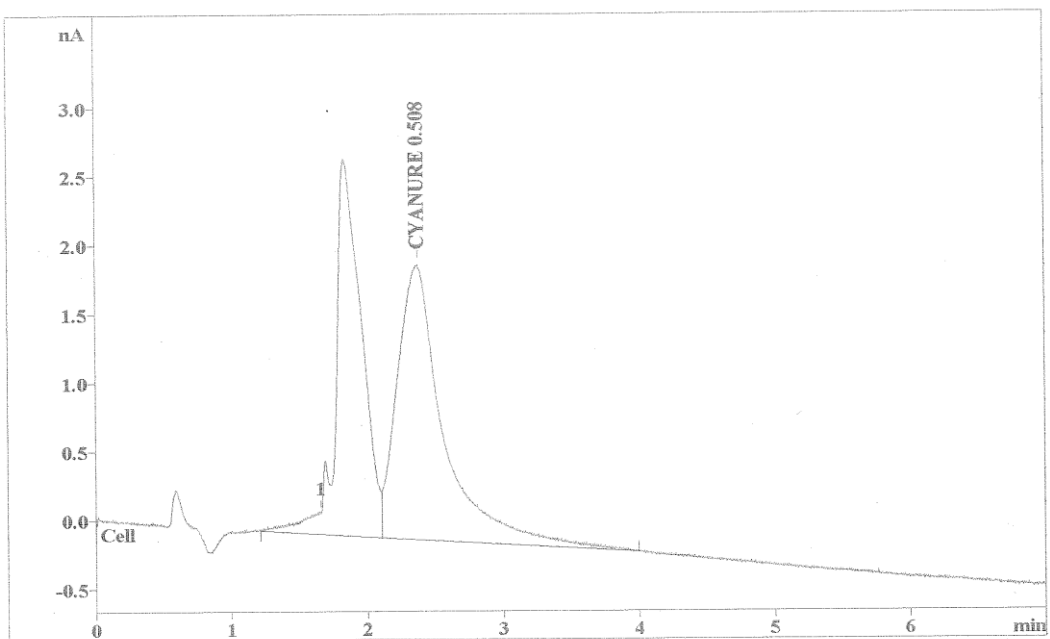
Type d'étalonnage

Externe

Modèle utilisé

Linéaire.

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

Etalons / Traceurs utilisés	NaCN préparé dans de l'eau d'Evian®
Domaine de concentration	De 0,51 µg/L à 20 µg/L en matrice dopée (eau d'Evian®). Cet étalonnage prend en compte la distillation. Cela permet de s'affranchir des effets matrices et des rendements de distillation.
Méthode de calcul des résultats	
Rendement	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
	

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	/
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

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 présumée de la méthode : plan B »
Domaine de validation	0,51 à 20 µg/L

Matériaux de référence utilisés	Non applicable
Blancs analytiques	De l'ordre de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de CN^- dans la soude
Limite de quantification (LQ)	0,51 $\mu\text{g CN/L}$ 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 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 2,5 mg.L^{-1} .
Incertitudes (%) sur les résultats	Méthode d'évaluation : Facteur d'élargissement : $k = 2$
- par niveau de concentration	Pour LQ # PNEC = 0,51 $\mu\text{g.L}^{-1}$: 52% A titre d'information, lors de la validation, il a été trouvé pour 1/3 LQ, soit 0,17 $\mu\text{g.L}^{-1}$: 112% d'incertitude

Contacts

Auteurs	Laurent MEUNIER, Olivier AGUERRE, Sylvain BAILLEUL, Claudine CHATELLIER, Hugues BIAUDET
Institut	INERIS
Contact	Laurent.meunier@ineris.fr ; arnaud.papin@ineris.fr sylvain.bailleul@ineris.fr ; hugues.biaudet@ineris.fr