

# Application Bulletin

D'intérêt pour: Protection de l'environnement; Traitements de surface

A 1, 2, 10

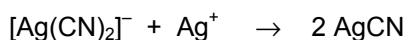
## Détermination potentiométrique du cyanure

### Résumé

La détermination du cyanure est d'une grande importance dans les bains galvaniques et lors de la décontamination des eaux usées mais, à cause de la forte toxicité de ce dernier, aussi dans les eaux en général. Une concentration de l'ordre de 0,05 mg/L  $\text{CN}^-$  peut déjà être mortelle pour les poissons.

Ce bulletin décrit la détermination du cyanure dans des échantillons de diverses concentrations par titrage potentiométrique.

#### Réactions chimiques:



### Appareils et accessoires

- Titrino SET/MET 702, Titrino DMS 716, Titrino GP 736, Titrino GPD 751 ou Titrino DMP 785 ou Titroprocesseur 726 avec Dosino 700 ou Dosimate 685
- Agitateur magnétique 2.728.0040
- Unités interchangeables 6.3014.223 et/ou 6.3014.213
- Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d' $\text{Ag}_2\text{S}$  avec câble d'électrode 6.2104.020

### Réactifs

- Réactif de titrage  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L} \dots 0,0002 \text{ mol/L}$
- Soude caustique  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Réactifs chimiques pour digestion: voir sous «3. Traces de cyanure dans les eaux après préparation de l'échantillon»

### Analyse

#### 1. Bains galvaniques (concentrations de cyanure élevées): bains alcalins pour Ag, Cd, Cu, Pb, Zn etc.

Placer environ 50 mL d'eau distillée ainsi que 5 mL de  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  dans un bécher en verre. Ajouter 2,0 mL de l'échantillon de bain et titrer avec  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$  au-delà du premier point d'équivalence.

**Calcul**

1 mL de  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$  correspond à 2,6018 mg  $\text{CN}^-$  ou 6,5116 mg KCN ou 4,9007 mg NaCN

$$\text{g/L cyanure} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage jusqu'au premier EP en mL

C00 = 2,0 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 2,6018 ou 6,5116 ou 4,9007 (poids équivalent de  $\text{CN}^-$  ou KCN ou NaCN en mg/mL)

**2. Eaux usées pour décontamination (1 ... 100 mg/L  $\text{CN}^-$ )**

Placer 5 mL de  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  dans un bécher en verre. Ajouter 10 ... 100 mL de la solution d'échantillon (dépendant de la concentration de  $\text{CN}^-$  attendue) et titrer avec  $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$  au-delà du premier point d'équivalence.

**Calcul**

1 mL de  $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$  correspond à 0,2602 mg  $\text{CN}^-$

$$\text{mg/L } \text{CN}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage jusqu'au premier EP en mL

C00 = 10 ... 100 (volume d'échantillon en mL)

C02 = 0,2602 (poids équivalent de  $\text{CN}^-$  en mg/mL)

C03 = 1000 (facteur de conversion en mL/L)

**3. Traces de cyanure dans les eaux après préparation de l'échantillon**

La décomposition et la séparation des cyanures sont effectuées selon DIN 38405 D13/D14).

On fait une différence entre les cyanures volatiles et la teneur totale en cyanure.

**Appareil pour la décomposition et séparation des cyanures**

L'appareil est composé d'une bouteille de lavage, d'un ballon rond à trois cols, d'un condenseur et d'un vase d'absorption (voir fig. 1).

**3.1 Détermination des cyanures volatiles**

Ces derniers sont libérés de l'échantillon sous forme d'HCN à température ambiante et une valeur pH d'environ 4 à l'aide d'un courant d'air et absorbés dans de la soude caustique.

**Réactifs**

- Soude caustique  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  (pour le vase d'absorption et la bouteille de lavage)
- Acide chlorhydrique  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- Solution de  $\text{ZnSO}_4/\text{CdSO}_4$ :  
Dissoudre 100 g de  $\text{ZnSO}_4 * 7 \text{ H}_2\text{O}$  ainsi que 100 g de  $\text{CdSO}_4 * 8 \text{ H}_2\text{O}$  dans de l'eau distillée et compléter à 1 L.

- Solution d'EDTA:  
Dissoudre en chauffant 100 g de  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dans 940 mL d'eau distillée.
- Solution tampon pH = 4,0:  
Dissoudre en chauffant 80 g d'hydrogénéphthalate de potassium dans 920 mL d'eau distillée.
- Poudre de zinc, p.a.

### Séparation des cyanures volatiles

Placer 10 mL de  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  dans le vase d'absorption et le monter directement sur le ballon à trois cols, puis connecter au système d'aspiration. A l'aide de l'entonnoir de remplissage, ajouter 10 mL de la solution d'EDTA, 10 mL de la solution de  $\text{ZnSO}_4/\text{CdSO}_4$ , 50 mL de la solution tampon pH = 4 ainsi que 100 mL de l'échantillon d'eau, puis mélanger. Si nécessaire, ajuster la valeur pH du mélange à  $3,9 \pm 0,1$  en ajoutant goutte à goutte  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$  ou  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  à l'aide de l'entonnoir de remplissage. Puis on ajoute encore 0,3 g de poudre de zinc par le col du ballon situé sur le côté et on ferme de nouveau. La bouteille de lavage contenant environ 100 mL de  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  est connectée et la pompe d'aspiration est activée. Régler le débit d'air à 60 L/h et aspirer pendant 4 h.

Pour les eaux contenant moins de 0,1 mg/L de  $\text{CN}^-$ , utiliser un volume d'échantillon de 200 mL. Dans ce cas-là, les additions de solution d'EDTA, de solution de  $\text{ZnSO}_4/\text{CdSO}_4$  et de solution tampon doivent aussi être doublées.

Il est nécessaire de déterminer la valeur à blanc des réactifs utilisés. Pour ce faire, utiliser 100 mL d'eau distillée à la place de l'échantillon. La détermination à blanc doit être répétée, lorsque des réactifs nouveaux sont employés.

### Analyse

Le contenu du vase d'absorption est rincé dans un bécher en verre à l'aide d'environ 20 mL d'eau distillée.

En cas de concentrations de  $\text{CN}^-$  de l'ordre de 0,2 à 10 mg/L, on titre avec  $c(\text{AgNO}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$ , en cas de concentrations de  $\text{CN}^-$  de l'ordre de 0,01 à 0,5 mg/L, on titre avec  $c(\text{AgNO}_3) = 0,0002 \text{ mol/L}$  utilisant les paramètres suivants:

densité pt.mes.	6
incrément mini.	10.0 $\mu\text{L}$
débit titr.	max.
dérive du sig.	20.0 mV/min
temps d'attente	20 s
pause	60 s
critère d'EP	20

Pour conditionner l'électrode, celle-ci est placée avant la première analyse pendant 20 min dans de la soude caustique d'une concentration de  $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol/L}$ , contenant en plus 0,3 mg/L de  $\text{CN}^-$ .

### Calcul

1 mL de  $c(\text{AgNO}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$  correspond à 0,052 mg  $\text{CN}^-$

1 mL de  $c(\text{AgNO}_3) = 0,0002 \text{ mol/L}$  correspond à 0,0052 mg  $\text{CN}^-$

$$\text{mg/L } \text{CN}^- = (\text{EP1} - \text{C31}) \cdot \text{C01} \cdot \text{C02} \cdot \text{C30} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 100 ... 200 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 0,052 ou 0,0052 (poids équivalent de  $\text{CN}^-$  en mg/mL)

- C02 = 1000 (facteur de conversion en mL/L)  
C30 = titre du réactif de titrage  
C31 = consommation du réactif de titrage lors de la détermination à blanc en mL

### Remarques

- Le titre du réactif de titrage est déterminé avec 0,1 mg [si l'on utilise  $c(\text{AgNO}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$ ] ou 0,05 mg du standard  $\text{CN}^-$  [si l'on utilise  $c(\text{AgNO}_3) = 0,0002 \text{ mol/L}$ ] dans 30 mL de  $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol/L}$ :  
titre = 1,923 / EP1 ou titre = 9,615 / EP1
- Lors de concentrations de  $\text{CN}^-$  faibles, il est possible que l'électrode répond lentement au début. C'est la raison pour laquelle une pause de 60 s est programmée sur le titreur.

### 3.2 Détermination de la teneur totale en cyanure

Les composés cyanure sont décomposés à l'aide d'HCl à température d'ébullition, en présence d'ions Cu(I). L'HCN formé est expulsé à l'aide d'un courant d'air et absorbé dans de la soude caustique.

### Réactifs

- Soude caustique  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  (pour le vase d'absorption et la bouteille de lavage)
- Acide chlorhydrique concentré  $w(\text{HCl}) = 35 \dots 37\%$
- Solution de  $\text{CuSO}_4$ :  
Dissoudre 200 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  dans de l'eau distillée et compléter à 1 L.
- Solution de Sn(II):  
Dissoudre 50 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  ainsi que 40 mL de  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$  dans de l'eau distillée et compléter à 100 mL. La solution est stable pour environ une semaine.

### Décomposition et séparation du cyanure total

Placer 10 mL de  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  dans le vase d'absorption et le monter sur le condenseur à reflux, puis connecter au système d'aspiration. A l'aide de l'entonnoir de remplissage, ajouter dans l'ordre suivant: environ 30 mL d'eau distillée, 10 mL de la solution de  $\text{CuSO}_4$ , 2 mL de la solution de Sn(II) ainsi que 100 mL de l'échantillon d'eau. Après l'addition de 10 mL d'HCl concentré, connecter la bouteille de lavage contenant environ 100 mL de  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  à l'entonnoir de remplissage et chauffer le contenu du ballon à ébullition. Le débit d'air est réglé à environ 20 L/h; le reflux doit être de l'ordre d'environ 1 ... 2 gouttes/s. Après 1 h, la décomposition est terminée.

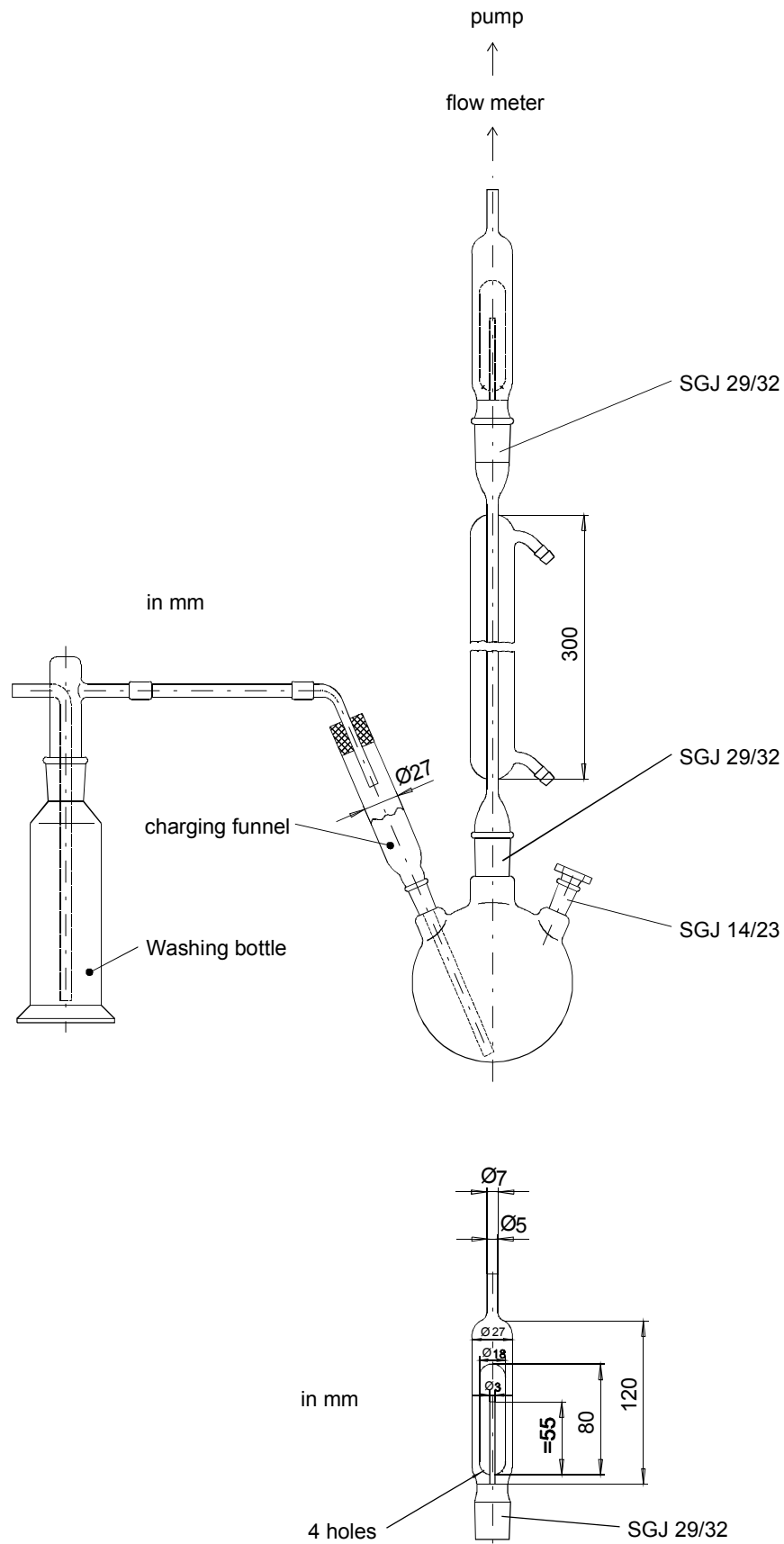
Pour les eaux contenant moins de 0,1 mg/L de  $\text{CN}^-$ , utiliser un volume d'échantillon de 200 mL. Dans ce cas-là, les additions de solution de  $\text{CdSO}_4$ , de solution de Sn(II) et d'HCl concentré doivent aussi être doublées.

Il est nécessaire de déterminer la valeur à blanc des réactifs utilisés. Pour ce faire, utiliser 100 mL d'eau distillée à la place de l'échantillon. La détermination à blanc doit être répétée, lorsque des réactifs nouveaux sont employés.

### Analyse

Le contenu du vase d'absorption est rincé dans un bécher en verre à l'aide d'environ 20 mL d'eau distillée. L'analyse est ensuite effectuée comme indiqué auparavant sous «3.1 Détermination des cyanures volatiles».

**Figures**



**Fig. 1:** Appareil pour la décomposition et séparation des cyanures.

```

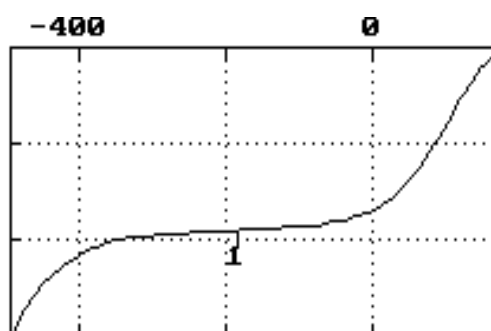
'pa
785 DMP Titrino          02287  785.0010
date 1999-07-16      time 11:07      5
DET U          *****
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.           10.0 µl
  dos.rate             max. ml/min
  signal drift        50 mV/min
  equilibr.time       26 s
  start V:            OFF
  pause               0 s
  meas.input:         1
  temperature         25.0 °C
>stop conditions
  stop V:             abs.
  stop V              3 ml
  stop U              OFF mV
  stop EP             9
  filling rate       max. ml/min
>statistics
  status:            OFF
>evaluation
  EPC                30
  EP recognition:    all
  fix EP1 at U      OFF mV
  pK/HNP:           OFF
>preselections
  req.ident:         OFF
  req.smpl size:     OFF
  limit smpl size:  OFF
  activate pulse:   OFF
    
```

-----

```

'fr
785 DMP Titrino          02287  785.0010
date 1999-07-16      time 13:29      6
card label:Appl.751
U(init)                177 mV DET U      *****
smpl size              10 ml
EP1                    1.906 ml          -182 mV
Cyanid                 49.59 mg/L
stop V reached
=====

'cu
785 DMP Titrino          02287  785.0010
date 1999-07-16      time 13:29      6
start V                0.000 ml DET U    *****
1.0 ml/div             dU=200.0 mV/div
    
```



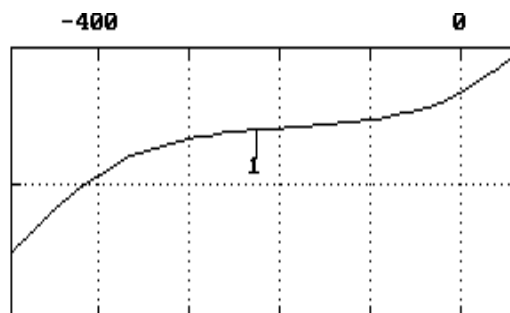
**Fig. 2:** Réglage des paramètres au Titrino DMP 785 pour la détermination du cyanure dans l'eau usée avant la décontamination.

**Fig. 3:** Bloc des résultats et courbe de titrage.

```
'pa
785 DMP Titrino      02287  785.0010
date 1999-07-19    time 15:03      9
DET U              *****
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      6
  min.incr.           10.0 µl
  dos.rate            max. ml/min
  signal drift        20.0 mV/min
  equilibr.time       20 s
  start V:            OFF
  pause              60 s
  meas.input:         1
  temperature         25.0 °C
>stop conditions
  stop V:             abs.
  stop V              3 ml
  stop U              OFF mV
  stop EP             9
  filling rate        max. ml/min
>statistics
  status:             OFF
>evaluation
  EPC                 73
  EP recognition:     all
  fix EP1 at U       OFF mV
  pK/HNP:            OFF
>preselections
  req.ident:          OFF
  req.smpl size:      OFF
  limit smpl size:   OFF
  activate pulse:     OFF
-----
```

```
'fr
785 DMP Titrino      02287  785.0010
date 1999-07-19    time 14:30      9
card label:Appl.751
U(init)             48 mV DET U      *****
smpl size           100 ml
EP1                 1.208 ml         -225 mV
CN-                 0.63 mg/L
stop V reached
-----

'cu
785 DMP Titrino      02287  785.0010
date 1999-07-19    time 14:30      9
start V             0.000 ml DET U   *****
2.0 ml/div          dU=100.0 mV/div
```



**Fig. 4:** Réglage des paramètres au Titrino DMP 785 pour la détermination du cyanure dans l'eau de surface après décomposition selon DIN 38405 partie 14.

**Fig. 5:** Bloc des résultats et courbe de titrage.

## Littérature

- Metrohm Application Note T-22  
Cyanide in alkaline plating baths for cadmium, copper, lead or zinc  
Metrohm SA, Herisau.
- DIN 38405, partie 13  
Anionen (Gruppe D). Bestimmung von Cyaniden.
- DIN 38405, partie 14  
Anionen (Gruppe D). Bestimmung von Cyaniden in Trinkwasser, gering belastetem Grund- und Oberflächenwasser.