

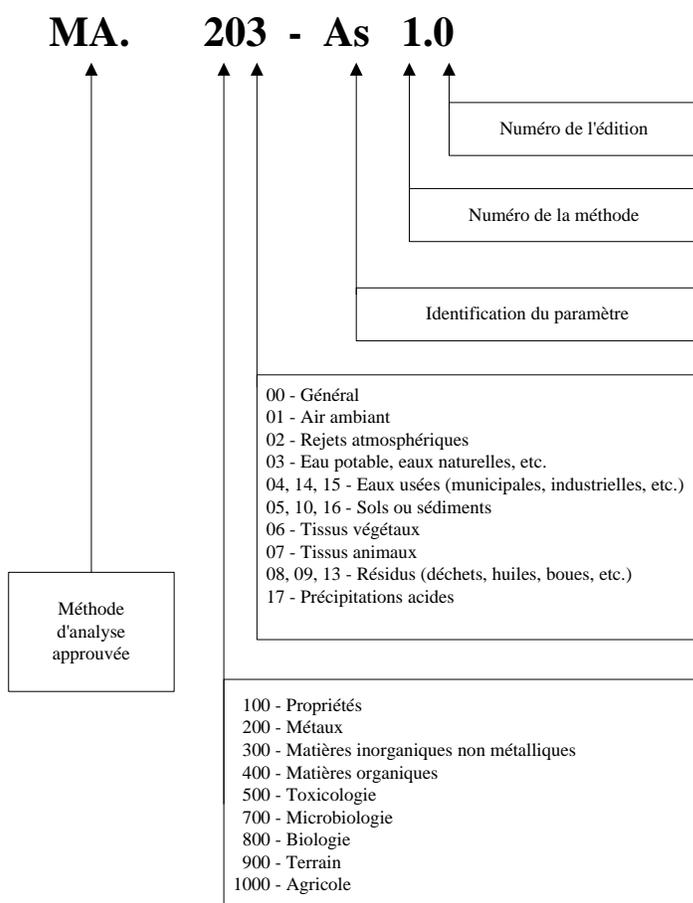
# Méthode d'analyse



## MA. 304 – Ions 1.1

Détermination des thiocyanates et des thiosulfates :  
méthode par chromatographie ionique

## Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

**CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.**  
*Détermination des thiocyanates et des thiosulfates : méthode par chromatographie ionique, MA. 304 – Ions 1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2012, 10 p.*

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec  
2700, rue Einstein, bureau E.2.220  
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301  
Télécopieur : 418 528-1091  
Courriel : ceaeq@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2012

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation des échantillons	8
7.2. Dosage	8
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	8
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	8
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	9
10. BIBLIOGRAPHIE	9



## INTRODUCTION

Les thiocyanates et les thiosulfates sont peu communs à l'état naturel. Ils sont utilisés principalement dans l'industrie de la photographie, dans les procédés de fabrication de papier et dans l'industrie minière. Les principales sources de rejet dans l'environnement sont les effluents industriels provenant des industries du papier et des industries minières.

La concentration des thiocyanates dans les effluents industriels est variable; elle est surtout fonction du type de minerai du gisement exploité et du procédé de traitement des effluents industriels (mine). En présence d'un minerai sulfuré, le cyanure peut réagir avec le soufre pour former des thiocyanates.

Une autre source est le traitement des eaux cyanurées par une réaction avec des polysulfures pour donner des thiocyanates, composé moins toxique que le cyanure. Dans le traitement des effluents industriels (mine) par cette méthode, le dosage des thiocyanates devient un moyen de vérifier l'efficacité du traitement des eaux.

Cette méthode est tirée de "Ion chromatography with chemical suppression of eluent conductivity" des *Standard Methods for the Evaluation of Water and Wastewater*.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les thiocyanates et les thiosulfates dans les échantillons liquides.

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Paramètre	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Thiocyanates	0,05 mg/l	0,05 à 10 mg/l
Thiosulfates	0,03 mg/l	0,03 à 10 mg/l

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les thiocyanates et les thiosulfates contenus dans l'échantillon sont séparés par une colonne échangeuse d'ions à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique et la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de thiocyanates et de thiosulfates dans l'échantillon.

### 3. INTERFÉRENCE

Une concentration élevée de n'importe quel ion provoque un étalement du pic au détriment du pic voisin. Tout anion qui a un temps de rétention voisin de l'anion déterminé provoque une interférence.

### 4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* accessible sur le site Internet du CEAEQ.

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre et conserver à 4 °C. Pour les thiocyanates, ajouter de l'acide nitrique jusqu'à pH < 2. Pour les thiosulfates, aucun agent de préservation n'est nécessaire.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse des thiocyanates et des thiosulfates ne doit pas excéder 14 jours.

### 5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Chromatographe ionique incluant une boucle d'injection de 50 µl, une colonne, une précolonne, un supprimeur, un échantillonneur et un détecteur conductivimétrique.

### 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent être conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

- 6.1. Bicarbonate de sodium, NaHCO<sub>3</sub> (CAS n° 144-55-8)
- 6.2. Carbonate de sodium, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (CAS n° 497-19-8)
- 6.3. Thiocyanate de potassium, KSCN (CAS n° 333-20-0)
- 6.4. Thiosulfate de sodium, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **anhydre** (CAS n° 7772-98-7)

6.5. Solution de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M

Peser exactement environ 52,98 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (cf. 6.2) et 4,667 g de  $\text{NaHCO}_3$  (cf. 6.1) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.6. Solution d'éluant de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M

Diluer 10,8 ml de la solution de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M (cf. 6.5) dans environ 1 600 ml d'eau et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

6.7. Solution mère de thiocyanate de 1 000 mg/l  $\text{SCN}^-$

Peser exactement environ 0,1673 g de KSCN (cf. 6.3) préalablement séché une nuit à 105 °C et dissoudre dans environ 50 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an à 4 °C.

6.8. Solution mère de thiosulfate de 1 000 mg/l  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Peser exactement environ 0,1408 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  anhydre (cf. 6.4) et dissoudre dans environ 50 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

**NOTE – Conserver le thiosulfate de sodium au dessiccateur.**

Cette solution se conserve 1 an à 4 °C.

6.9. Solutions étalons de thiocyanate de 0,5, 2, 4, 6 et 10 mg/l  $\text{SCN}^-$  et de thiosulfate de 0,5, 2, 4, 6 et 10 mg/l  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes les volumes de la solution mère de thiocyanate de 1 000 mg/l  $\text{SCN}^-$  (cf. 6.7) et de thiosulfate de 1 000 mg/l  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (cf. 6.8) selon le tableau suivant, et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Étalon	Volume de la solution de thiocyanate de 1 000 mg/l $\text{SCN}^-$ (cf. 6.7) (ml)	Volume de la solution de thiosulfate de 1 000 mg/l $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (cf. 6.8) (ml)
1	0,05	0,05
2	0,20	0,20
3	0,40	0,40
4	0,60	0,60
5	1,00	1,00

Ces solutions se conservent 1 semaine à 4 °C.

## 7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

### 7.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Si l'échantillon contient des particules en suspension, filtrer sur membrane 0,8 µm.

### 7.2. DOSAGE

L'étalonnage de l'instrument est réalisé en insérant les solutions étalons à chaque séquence d'analyse créée avec le logiciel Chromeleon.

Les échantillons sont dosés par chromatographie ionique selon les conditions suivantes :

Boucle d'injection	: 50 µl
Précolonne	: HPIC AG4A-SC
Colonne	: HPIC AS4A-SC
Surpresseur	: Dionex ASRS
Éluant	: Solution de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M
Débit de l'éluant	: 1,5 ml/minute
Détecteur	: Conductivité

**NOTE – Les thiosulfates doivent être dosés dans les échantillons non préservés avant de doser les thiocyanates pour éviter une surévaluation provenant de l'acide qui est ajouté à ces derniers comme agent de préservation.**

### 7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des thiocyanates et des thiosulfates.

## 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les courbes d'étalonnages (courbes quadratiques) sont tracées à partir des surfaces des pics et des concentrations des solutions étalons.

La concentration des thiosulfates en mg/l  $S_2O_3^{-2}$  est déterminée d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration des thiosulfates contenus dans l'échantillon (mg/l  $S_2O_3^{-2}$ );
- A : concentration des thiosulfates contenus dans l'échantillon traité (mg/l  $S_2O_3^{-2}$ );
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

La concentration des thiocyanates en mg/l  $SCN^-$  est déterminée d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration des thiocyanates contenus dans l'échantillon (mg/l  $SCN^-$ );
- A : concentration des thiocyanates contenus dans l'échantillon traité (mg/l  $SCN^-$ );
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.
- Pour les liquides, les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de réplicats ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement de 80 % et de 120 % pour les liquides.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22th Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.  
[<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01\\_lignes\\_dir\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf)]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC\\_protocole\\_val\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf)]