

# 4031UY

Determinación de cianuro total en aguas  
y efluentes industriales



Método espectrofotométrico

---

**Elaborado** - G. Medina

---

**Modificado** - S. Andrade

---

**Revisado** - N. Barboza

---

**Aprobado** - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental

---





## 1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de cianuro en aguas y efluentes industriales, en concentraciones mayores de 0,005 mg/L. El límite de detección es de 0,002 mg/L.

## 2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos– Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Instructivo de uso de espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS 160 A (INE 39, 40)
- 2.6. Instructivo de uso de balanza Precisa de plato abierto (INE 06)
- 2.7. Ruta de análisis (RIN 04 A y B)

## 3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. El ión cianuro ( $\text{CN}^-$ ) puede encontrarse en agua como ión libre o formando complejos tanto orgánicos como inorgánicos de variada estabilidad. La determinación de cianuro total implica la destilación previa de la muestra en medio ácido para disociar los complejos y eliminar posibles interferencias
- 3.2. El ácido cianhídrico (HCN), liberado de la muestra acidificada por destilación, es arrastrado por una corriente de aire y recogido en una solución de hidróxido de sodio. El ión cianuro en el destilado alcalino es convertido a cloruro de cianógeno (CNCl) por reacción con cloramina T a pH entre 5 y 6. Este compuesto formado, en presencia del reactivo ácido barbitúrico - piridina desarrolla un complejo de coloración rosada que se determina espectrofotométricamente.

## 4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requieren túnica, guantes y anteojos de protección.
- 4.2. Se deberá trabajar en campana de extracción.
- 4.3. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud, la exposición a los mismos debe ser minimizada.
- 4.4. El ácido cianhídrico, forma molecular en la que se presenta el ion cianuro, es un gas muy tóxico. La relación  $\text{CN}^-$  - HCN depende del pH, por ello todas las soluciones de cianuro se deben mantener a pH básico. Manejar las muestras y estándares con sumo cuidado.
- 4.5. El cloruro de cianógeno es un gas altamente tóxico, evitar inhalación y trabajar en campana durante el desarrollo de color.
- 4.6. La piridina es un reactivo altamente inflamable. Es nocivo por inhalación, contacto con la piel o ingestión.
- 4.7. El ácido clorhídrico es altamente corrosivo, causa quemaduras, irrita el sistema respiratorio. Evitar inhalación y contacto con la piel.
- 4.8. El ácido sulfúrico es altamente corrosivo, causa quemaduras, irrita el sistema respiratorio. Evitar inhalación y contacto con la piel.
- 4.9. El proceso de destilación del ión cianuro se debe realizar en campana de extracción. Asegurarse previo al agregado de ácido al matraz de destilación, que el vacío esté operando correctamente arrastrando los gases que puedan formarse durante la destilación hacia los tubos recolectores.

## 5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Las interferencias posibles son eliminadas o reducidas al mínimo con la destilación.
- 5.2. Agentes oxidantes como el cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), pueden llegar a destruir la mayoría de los grupos  $\text{CN}^-$ , durante el almacenamiento y su posterior manipulación.
- 5.3. Para muestras que contengan concentraciones mayores a 0,5  $\mu\text{g/L}$  de formaldehído, solo podrá determinarse  $\text{CN}^-$  libre ya que en condiciones de destilación puede haber pérdidas de cianuro.
- 5.4. Sulfocianuro ( $\text{SCN}^-$ ) reacciona con cloramina-T, creando una interferencia positiva. Para verificar la presencia de sulfocianuro se enmascara al ión cianuro con formaldehído.

## 6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra en envase de vidrio o plástico (polietileno o equivalente) de 1 L de capacidad. Ajustar a  $\text{pH} > 12$  inmediatamente luego de extraída la muestra, con NaOH 10 M. Refrigerar a  $\leq 6^\circ\text{C}$  ( $> 0^\circ\text{C}$ ), mantener en la oscuridad.
- 6.2. Se recomienda analizar lo antes posible. Tiempo máximo recomendado para su análisis 14 días.

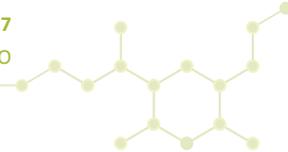
## 7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Equipo de destilación: matraz de destilación, tubo de vertido, refrigerante, 2 tubos receptores de vapores, 2 barboteadores, kitasato, trampa de agua.
- 7.2. Manta eléctrica (Electromante o similar).
- 7.3. Espectrofotómetro Shimadzu 160-A. Longitud de onda 575 - 582 nm (INE 39, 40).
- 7.4. Cubetas de vidrio o cuarzo de 1 cm de camino óptico.
- 7.5. Pipetas automáticas de volumen variable (10-100  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$ , 1-10 mL).
- 7.6. Probetas de 100, 250 y 500 mL.
- 7.7. Matraces aforados con tapa de 25, 50 y 100 mL.
- 7.8. Balanza de resolución 0,001 g.

## 8. REACTIVOS

- 8.1. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Hidróxido de sodio (NaOH Nro. CAS 1310-73-2) 1 M (40 g/L): disolver 20 g de hidróxido de sodio en 500 mL de agua.
- 8.3. Hidróxido de sodio 0,04 M: diluir 8 mL de hidróxido de sodio 1 M en 200 mL de agua destilada.
- 8.4. Solución de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Nro. CAS 7791-18-6): disolver 127,5 g de cloruro de magnesio hexahidratado en 250 mL de agua destilada.
- 8.5. Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  Nro. CAS 7664-93-9) (1+1): diluir al medio ácido sulfúrico concentrado (95-97%,  $d = 1,84 \text{ g/mL}$ ).
- 8.6. Ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  Nro. CAS 5329-14-6) PA en polvo.
- 8.7. Carbonato de plomo ( $\text{PbCO}_3$  Nro. CAS 598-63-0).
- 8.8. Cloramina-T ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNaNO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Nro. CAS 7080-50-4): disolver 1,0 g de cloramina-T en 100 mL de agua. Prepararla semanalmente y almacenar en el refrigerador.
- 8.9. Solución control de cianuro 1000 mg/L: disolver 1,6 g de NaOH y 2,51 g de cianuro de sodio (NaCN Nro. CAS 143-33-9) en 1 L de agua. Esta solución se valora semanalmente con nitrato de plata. Alternativamente utilizar una solución comercial Merck N° 1.19533 o similar.
- 8.10. Solución stock de cianuro 100 mg/L: disolver 0,16 g de NaOH y 0,251 g de cianuro de sodio (NaCN) en 1 L de agua. Esta solución se valora semanalmente con nitrato de plata. Alternativamente utilizar una solución comercial AccuStandard WC-CN-1X-5 o similar.
- 8.11. Solución estándar de cianuro 10 mg/L: tomar 1000  $\mu\text{L}$  de la solución stock de cianuro y llevar a 10 mL con hidróxido de sodio 0,04 M en tubo de plástico descartable.
- 8.12. Reactivo piridna-ácido barbitúrico: pesar 15 g de ácido barbitúrico ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$  Nro. CAS 67-52-7) en un Erlenmeyer de 250 mL y agregar suficiente agua como para mojar el ácido. Agregar 75 mL de piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  Nro. CAS 110-86-1) y mezclar. Agregar 15 mL de ácido clorhídrico conc. (HCl Nro. CAS 7647-01-0), mezclar y enfriar a temperatura ambiente. Diluir con agua a 250 mL. Este reactivo es estable por aproximadamente 6 meses si se conserva en frasco color ámbar y en refrigerador. Descartar si la solución se torna marrón oscuro o aparece precipitado.
- 8.13. Buffer de acetato: disolver 410 g de acetato de sodio trihidratado ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Nro. CAS 6131-90-4) en 500 mL de agua. Agregar ácido acético glacial ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  Nro. CAS 64-19-7) hasta ajustar el pH a 4,5, aproximadamente 500 mL.

*Nota 1: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.*



## 9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Para evitar pérdidas del HCN que afecten la recuperación del ión cianuro se debe controlar que el vacío funcione correctamente durante todo el proceso de destilación, aproximadamente 1 burbuja por segundo, en el recipiente de destilación.
- 9.2. Preparar la curva de calibración cada vez que se realice la determinación de las muestras ya que el reactivo piridina-barbitúrico es muy inestable.
- 9.3. Durante el desarrollo de color el pH de reacción debe estar comprendido entre 5 y 6, en caso contrario proseguir según lo especifica el punto 11.5.

## 10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

### Curva de calibración:

- 10.1. En matraces aforados de 25 mL pipetear 25, 50, 75, 100 y 250  $\mu$ L de la solución estándar de cianuro de 10 mg/L. Las concentraciones de los estándares quedarán comprendidas en el rango de 0,01 a 0,1 mg/L de CN. Realizar un blanco de reactivos.
- 10.2. Agregar 400  $\mu$ L de hidróxido de sodio 1 M y aproximadamente 10 mL de agua. Agitar para mezclar. Adicionar luego 2 mL del buffer de acetato y 1 mL de cloramina T, mezclar por inversión 2 veces y dejar reposar exactamente 2 minutos.
- 10.3. Agregar 2,5 mL del reactivo ácido barbitúrico-piridina. Llevar a 25 mL con agua, mezclar por inversión y dejar reposar 10 minutos previo a la determinación espectrofotométrica. Esta última se realiza a 580 nm contra el blanco de reactivos preparado.
- 10.4. Graficar absorbancia vs. concentración de ión cianuro en mg/L.

*Nota 2: Previo a la determinación espectrofotométrica se puede correr el espectro del estándar de mayor concentración y realizar las medidas en el pico exacto de máxima absorción, el mismo estará comprendido entre 575 - 582 nm.*

## 11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

### 11.1. Destilación de la muestra.

- 11.1.1. Homogeneizar adecuadamente la muestra. Tomar 500 mL o una alícuota de la misma, tal que el contenido de CN<sub>2</sub> en la solución final donde se recoge el destilado esté en el rango de la curva de calibración (0,01 a 25 mg/L). La toma se coloca en el matraz de destilación y si es menor de 500 mL se lleva a dicho volumen con agua destilada.
- 11.1.2. Colocar en los tubos de recolección aproximadamente 40 mL de hidróxido de sodio 1 M, dicho volumen se alcanza en el cambio de diámetro del tubo. Si se sospecha generación de ácido sulfhídrico desde el matraz de destilación, agregar a cada tubo recolector 50 mg de carbonato de plomo (PbCO<sub>3</sub>) para precipitar el sulfuro.
- 11.1.3. Armar el equipo de destilación (ver anexo I), suministrar agua al refrigerante y proceder a hacer vacío. Ajustar el burbujeo en el matraz de destilación tal que entre 1 burbuja de aire por segundo. Mantener dicho flujo de aire durante toda la destilación.
- 11.1.4. Agregar 2 g de ácido sulfámico en el matraz de destilación a través del tubo de entrada de aire. Enjuagar con agua destilada.
- 11.1.5. Agregar 50 mL de ácido sulfúrico (1+1) en el matraz de destilación a través del tubo de entrada de aire. Enjuagar con agua destilada. Dejar mezclar por acción del burbujeo aproximadamente 2 minutos.
- 11.1.6. Agregar 20 mL de solución de cloruro de magnesio en el matraz de destilación a través de del tubo de entrada de aire. Enjuagar con agua destilada. Dejar mezclar por acción del burbujeo aproximadamente 2 minutos.
- 11.1.7. Encender la manta calefactora. Esperar que alcance la ebullición, mantener 1 hora controlando en todo momento el flujo de aire que recorre el sistema. Este punto es crítico para que no se produzcan pérdidas por el sistema, si la ebullición es demasiado violenta se puede aumentar el vacío a 2 burbujas de aire por segundo, para evitar que se reabsorba la muestra por el tubo de entrada de aire.
- 11.1.8. Finalizada la destilación apagar la manta calefactora y dejar el sistema con arrastre de aire hasta alcanzar la temperatura ambiente.

- 11.1.9. Retirar los tubos de recolección de cianuro, y transvasar cuantitativamente ambos contenidos a un matraz de 100 mL, enjuagar al menos una vez con agua y recogerla en el matraz junto con la muestra. Registrar el volumen final obtenido. El destilado está listo para proseguir con la determinación.

*Nota 3: Las tomas de volumen de muestra, pueden realizarse al peso, si se asume densidad de 1 g/mL. En caso de no cumplimiento, se deberá tener en cuenta para el cálculo correspondiente. En caso de fortificar muestras, registrar la toma y el volumen final para el cálculo correspondiente.*

- 11.2. Colocar en un matraz aforado de 25 mL una alícuota de la muestra tal que la concentración resultante esté en el rango de medida. La toma puede estar comprendida entre 25  $\mu$ L y 19 mL.
- 11.3. Adicionar 2 mL del buffer de acetato y 1 mL de cloramina T, mezclar por inversión 2 veces y dejar reposar exactamente 2 minutos.
- 11.4. Agregar 2,5 mL del reactivo ácido barbitúrico-piridina. Llevar a 25 mL con agua, mezclar por inversión y dejar reposar 10 minutos previo a la determinación espectrofotométrica. Esta última se realiza a 580 nm contra el blanco de reactivos preparado.
- 11.5. Corroborar que el pH resultante esté comprendido entre 5 y 6. En caso contrario ajustarlo con hidróxido de sodio 1 M o ácido clorhídrico luego del agregado del buffer.

*Nota 4: Si es necesario llegar a límites inferiores de 0,01 mg/L de cianuro, se puede realizar la determinación de las muestras en matraces de 50 mL, donde la toma de la misma puede llegar a 38 mL.*

## 12. ANÁLISIS DE DATOS

- 12.1. La curva de mejor ajuste al graficar absorbancia en función de la concentración de cianuro en mg/L es una recta.

$$\text{Curva de calibración: Abs.} = a \times \text{mg CN}^{\cdot}/\text{L} + b$$

donde:

a y b: corresponden a los coeficientes de la recta.

- 12.2. La concentración de cianuro en la muestra se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{Cianuro, mg CN}^{\cdot}/\text{L} = (\text{Abs.} - b)/a \times V_{f_1}/T_1 \times V_{f_2}/T_2$$

donde:

a y b: corresponden a los coeficientes de la recta.

$V_{f_1}$ : corresponde al volumen en mL del matraz donde se realizó el desarrollo de color.

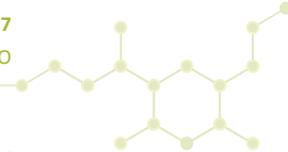
$T_1$ : corresponde a la toma de muestra en mL ensayada en el desarrollo de color.

$V_{f_2}$ : corresponde al volumen en mL del matraz donde se recogió el destilado.

$T_2$ : corresponde a la toma de muestra en mL ensayada en la destilación.

## 13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de recuperación:** Se debe realizar la destilación y determinación de una solución control o material de referencia de la matriz correspondiente a la muestra analizada. Se compara el resultado con su valor de referencia y límites de aceptación, según gráfico de control correspondiente.
- 13.2. Para muestras que presenten comportamiento anormal, se deberá fortificar la muestra y realizar el destilado. Calcular el % de recuperación según control de calidad analítico.
- 13.3. Cuando el resultado de 13.1 y 13.2 no se encuentren dentro de los límites de tolerancia, se deben estudiar las posibles causas que pueden haber perjudicado la recuperación del control. En caso que la causa asignable pueda perjudicar la recuperación de las muestras se debe repetir el análisis (ver Manual de Control de Calidad Analítico).



- 13.4. **Control de exactitud:** Se debe realizar la determinación de una solución control o material de referencia. Se compara el resultado con su valor de referencia y límites de aceptación, según gráfico de control correspondiente. Cuando el resultado no se encuentre dentro de los límites de tolerancia, evaluar la repetición del análisis (ver Manual de Control de Calidad Analítico).
- 13.5. **Control de precisión:** Se debe realizar un análisis completo por duplicado cada tres muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites según gráfico de control correspondiente. (Ver Manual de Control de Calidad Analítico).
- 13.6. **Blanco de destilado:** se deberá analizar un blanco que incluya toda las etapas analíticas (destilación y desarrollo de color). Se realiza 1 cada 10 muestras, mínimo 1 por corrida. En caso de contar con grafico de blancos, registrar los valores obtenidos, según fecha de análisis.

## 14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. American Public Health Association (APHA) (2005) Standard Methods for the Examination de Water and Wastewater. 21th edition. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 4500 CN- C Total cyanide after distillation y 4500 CN- E Colorimetric Method pp. 4-39 a 4-40 y pp. 4-41 a 4-43.

## ANEXO I

### Diagrama del Equipo de Destilación

