

4032UY

Determinación de cianuro libre en aguas
y efluentes industriales



Método espectrofotométrico

Elaborado - G. Medina

Modificado - S. Andrade

Revisado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental

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 a 0,02 mg/L. El límite de detección es de 0,007 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, INE 40)
- 2.6. Instructivo de uso de balanza Precisa de plato abierto (INE 06)
- 2.7. Ruta de análisis código (RIN 04 B)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. El ión cianuro libre, 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 $CN^- - HCN$ 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.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Sulfocianuro (SCN^-) reacciona con cloramina-T, creando una interferencia positiva. Para verificar la presencia de sulfocianuro se enmascara al ión cianuro con formaldehído.
- 5.2. El ión sulfuro afecta adversamente la colorimetría.
- 5.3. Agentes oxidantes como Cl_2 , pueden llegar a destruir la mayoría de los grupos CN^- , durante el almacenamiento y su posterior manipulación.
- 5.4. Otras posibles interferencias incluyen todos aquellos compuestos que pueden contribuir a dar color o turbidez a las muestras. En dicho caso tratar la muestra por filtración o centrifugación previo al análisis.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra en envase de vidrio, polietileno o polipropileno de 1 L de capacidad. Ajustar a $pH > 12$ inmediatamente luego de extraída la muestra, con NaOH 10 M. Refrigerar a $\leq 6\text{ }^\circ\text{C}$ ($> 0\text{ }^\circ\text{C}$), 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. Espectrofotómetro Shimadzu 160-A. Longitud de onda 575 - 582 nm (INE 39, 40).
- 7.2. Cubetas de vidrio o cuarzo de 1 cm de camino óptico.
- 7.3. Pipetas automáticas de volumen variable (10-100 µL, 100-1000 µL, 1-10 mL).
- 7.4. Matraces aforados con tapa de 25 y 50 mL.
- 7.5. Balanza de resolución 0,001 g (Precisa 500M-2000C).

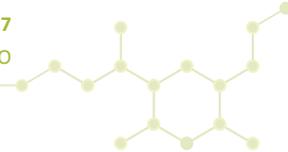
8. REACTIVOS

- 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. Cloramina-T ($C_7H_7ClNaNO_2 \cdot 3H_2O$ Nro. CAS 7080-50-4): disolver 1,0 g de cloramina-T en 100 mL de agua. Prepararla semanalmente y almacenar en el refrigerador.
- 8.5. 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 Nº 1.19533 o similar.
- 8.6. Solución stock de cianuro 100 mg/L: disolver 0,16 g de NaOH y 0,251 g de 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.
- 8.7. Solución estándar de cianuro 10 mg/L: tomar 1000 µL de la solución stock de cianuro y llevar a 10 mL con hidróxido de sodio 0,04 M en tubo de plástico descartable.
- 8.8. Reactivo piridina-ácido barbitúrico: pesar 15 g de ácido barbitúrico ($C_4H_4N_2O_3$ 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 (C_5H_5N 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.
- 8.9. Buffer de acetato: Disolver 410 g de acetato de sodio trihidratado ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ Nro. CAS 6131-90-4) en 500 mL de agua. Agregar ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$ 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. Preparar la curva de calibración cada vez que se realice la determinación de las muestras ya que el reactivo piridina-barbitúrico es inestable.
- 9.2. 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 11.2.



10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Curva de calibración:

- 10.1. En matraces aforados de 25 mL pipetear 25, 50, 75, 100 y 250 μL 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 μL 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. 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 μL y 19 mL.
- 11.2. Adicionar 2 mL del buffer de acetato y 1 mL de cloramina-T, mezclar por inversión 2 veces y dejar reposar exactamente 2 minutos.
- 11.3. 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.
- 11.4. 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 3: 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:

$$\text{Cianuro, mg CN}^{\cdot}/\text{L} = (\text{Abs.} - b)/a \times V_f/T$$

donde:

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

V_f: corresponde al volumen en mL del matraz donde se realizó el desarrollo de color.

T: corresponde a toma de muestra en mL.

Nota 4: En caso de realizar tomas en peso, se asume densidad de la muestra de 1 g/mL. Si esto no llegara a cumplirse, deberán corregirse los pesos, según densidades correspondientes.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de exactitud:** Se debe realizar el análisis de una solución control o material de referencia. Se compara el resultado con su valor de referencia y límites de aceptación que surgen a partir del 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). En caso de detectar comportamientos anormales en la muestra, se deberá fortificar la muestra y calcular el porcentaje de recuperación según manual de control de calidad analítico.
- 13.2. **Control de precisión:** Se debe realizar un análisis por duplicado cada tres muestras, mínimo una serie por muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites del gráfico de control correspondiente (ver Manual de Control de Calidad Analítico).

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- E Colorimetric method pp. 4-41 a 4-43.