

4067UY

Determinación de cianuro libre en aguas naturales y efluentes líquidos



Método potenciométrico

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 naturales y efluentes líquidos, en concentraciones mayores a 0,02 mg/L. El límite de detección es de 0,005 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 analizador de iones (INE 98)
- 2.6. Instructivo de uso de balanzas (INE 06, INE 16)
- 2.7. Ruta de análisis código (RIN 21)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. El ión cianuro libre es determinado electrométicamente con electrodo ión selectivo de cianuro.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requieren túnica, guantes y anteojos de protección.
- 4.2. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud, la exposición a los mismos debe ser minimizada.
- 4.3. 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.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. En la siguiente tabla se listan los iones y la relación máxima con respecto a la concentración de cianuro en la que pueden estar presentes sin perjudicar la medida potenciométrica.

Interferencias	Relación Máxima (moles/L)
Cloruro (Cl^-)	1 E + 6
Ioduro (I^-)	0,1
Bromuro (Br^-)	5,0 E + 3

- 5.2. El ión sulfuro debe estar ausente.
- 5.3. Agentes oxidantes como Cl^- , pueden llegar a destruir la mayoría de los grupos CN^- , durante el almacenamiento y su posterior manipulación.

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 $pH > 12$ inmediatamente luego de extraída la muestra, con NaOH 10 M. Refrigerar a $\leq 6^\circ C$ ($> 0^\circ C$), 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. Analizador de iones (Thermo Scientific Orion StarVersa o similar).
- 7.2. Electrodo ión selectivo de cianuro (Orión 9606), con su solución de relleno (Orión 900062).
- 7.3. Pipetas automáticas de volumen variable (10-100 μL , 100-1000 μL , 1-10 mL).
- 7.4. Vasos de Bohemia de 50, 100 y 150 mL.

- 7.5. Agitador magnético.
- 7.6. Barras magnéticas agitadoras, recubiertas de teflón.
- 7.7. 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 10 M (400 g/L): disolver 200 g de hidróxido de sodio en 500 mL de agua.
- 8.4. 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.
- 8.5. Solución stock de cianuro 100 mg/L: disolver 0,16 g de NaOH y 0,251 g de cianuro de sodio 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.
- 8.6. Solución estándar de cianuro 10 mg/L: tomar 1000 µL de la solución stock de cianuro, agregar 400 µL de NaOH 1 M y llevar a 10 mL con agua destilada en tubo de plástico descartable. Registrar en la ruta de análisis, tanto la toma en gramos del estándar, como el volumen final en gramos al que es llevado.

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. Los cambios de temperatura pueden provocar una deriva en el potencial medido. Durante la determinación tanto las muestras como los estándares deben estar a la misma temperatura.
- 9.2. Los agitadores magnéticos pueden generar calor suficiente como para cambiar la temperatura de la solución de medida. Colocar un trozo de material aislante entre el agitador y el recipiente de medida.
- 9.3. Muestras con concentraciones de cianuro superiores a 25 mg/L deben ser diluidas previo a la medida para no perjudicar la vida útil del electrodo.
- 9.4. Mantener la misma posición del electrodo (profundidad de inmersión) tanto en la preparación de la curva de calibración como en la medida de las muestras.

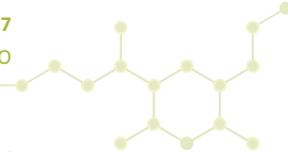
10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Chequeo del electrodo:

- 10.1. Se debe realizar siempre que sea necesario, electrodo en desuso durante tiempo prolongado, medidas erráticas, slope fuera de los límites de aceptación.
- 10.2. Si el electrodo ha sido preservado seco, preparar el electrodo como se describe en el manual, sección "Electrode Preparation".
- 10.3. Conectar el electrodo al analizador de iones, enjuagar con agua destilada y secar con papel absorbente. Colocar el analizador en el modo de medida mV.
- 10.4. Colocar en un vaso de Bohemia de 150 mL, 100 ml de agua destilada. Agregar 1 mL de NaOH 10 M, mezclar suavemente con agitación magnética. Agregar 100 µL de la solución control de 1000 mg/L de cianuro y continuar con la agitación. Colocar el electrodo en la muestra y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.

Nota 2: No cambiar la posición del electrodo durante todo el procedimiento.

- 10.5. Agregar 1 mL de la misma solución estándar de cianuro, agitar suavemente y registrar el voltaje una vez se establezca la medida.
- 10.6. Si la temperatura de medida está entre 20 y 25 °C, la diferencia de voltaje entre ambos agregados se debe



encontrar en el rango de (-) 54-60 mV. En caso contrario repetir la operación, si el error persiste referirse al manual de instrucciones del electrodo.

Nota 3: Para el chequeo de electrodo se puede utilizar otra concentración del estándar de cianuro así como otros volúmenes de toma, pero las concentraciones finales entre ambos agregados deben diferir en un factor de 10, y estar ambas concentraciones por encima de 1 mg/L de CN⁻. Asegurarse que las relaciones de los reactivos sea la misma en todas las soluciones.

Curva de calibración:

- 10.7. La curva de calibración se prepara por agregados sucesivos de la solución estándar de cianuro a una solución conteniendo NaOH 10 M y agua destilada. Se recomienda medir el voltaje de las muestras previo a la preparación de la curva de calibración para estimar los rangos entre los cuales ésta debe ser preparada.
- 10.8. Colocar un vaso de Bohemia de 150 mL sobre la balanza y tarar la misma. Agregar 100 mL de agua destilada, y 1 mL de NaOH 10 M. Registrar el peso de dicha solución (Pi). Tomar la densidad para el cálculo de volumen.
- 10.9. Sumergir el electrodo en la solución y proceder a mezclar mediante agitación magnética, dejar estabilizar aproximadamente 5 minutos previo al agregado del primer punto de la curva debido a que el electrodo deriva continuamente a bajas concentraciones de cianuro.

Nota 4: No cambiar la posición del electrodo durante todo el procedimiento, la misma posición se debe mantener durante la medida de las muestras.

- 10.10. Agregar con pipeta automática un volumen adecuado de la solución estándar de 10 o 100 mg/L de cianuro, según el fin perseguido. Registrar en la ruta de análisis correspondiente el volumen agregado. Verificar que no se produzcan burbujas de aire que se interpongan entre la solución de medida y el sensor del electrodo. Medir el voltaje cuando se estabilice la medida.
- 10.11. Repetir el paso anterior, agregando a la solución de medida otros volúmenes de concentración exactamente conocidos de la solución estándar y medir el voltaje. Registrar tanto los incrementos de volumen como el potencial obtenido.
- 10.12. Los incrementos de volumen deberán ser evaluados por el analista con el fin de cubrir el rango de concentraciones de la muestra. La curva de calibración debe contener al menos cinco puntos.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Colocar un vaso de Bohemia sobre la balanza y tarar la misma. Agregar una cantidad de la muestra a medir tal que permita una correcta inmersión del electrodo. Registrar el peso (Pm).
- 11.2. Agregar un volumen de NaOH 10 M tal que su concentración final en solución sea del 1 %. Colocar una barra magnética y agitar suavemente. Sumergir el electrodo y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.

Nota 5: En caso de tener que diluir la muestra, tener en cuenta el volumen tomado y volumen final para los cálculos correspondientes.

- 11.3. En caso de detectar comportamientos anormales en la muestra, será necesario realizar una fortificación de la misma y calcular el porcentaje de recuperación, registrando la toma de muestra (Pm) anterior y registrar el voltaje una vez estabilizada la lectura.

12. ANÁLISIS DE DATOS

- 12.1. Graficar el logaritmo decimal de la concentración de cianuro en función del potencial registrado en mV.
- 12.2. La concentración de cianuro en cada punto de la curva de calibración se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Cianuro, mg/L} = \frac{V \text{ agregado} \times C \text{ estándar}}{(V \text{ agregado} + P_i/d)}$$

donde:

V: agregado corresponde a la suma de todos los volúmenes agregados del o los estándares de cianuro en mL.

C: estándar corresponde a la concentración del estándar de cianuro en mg/L que se adiciona.

Pi: corresponde al peso de la solución de agua destilada y NaOH 10 M.

d: corresponde a la densidad del agua destilada con NaOH 10 M.

12.3. Para concentraciones de cianuro mayores a 0,03 mg/L la curva de calibración del logaritmo decimal de la concentración de cianuro en función del potencial es una recta, en concentraciones menores a 0,03 mg/L la curva de mejor ajuste es cuadrática:

$$\text{Curva de calibración lineal: } \text{Log (mg CN}^-/\text{L)} = a \times \text{mV} + b$$

$$\text{Curva de calibración cuadrática: } \text{Log (mg CN}^-/\text{L)} = a \times (\text{mV})^2 + b \times (\text{mV}) + c$$

donde:

a, b y c: corresponde a los coeficientes de la curva.

12.4. La concentración de cianuro en muestras de concentraciones menores a 0,03 mg/L se calcula:

$$\text{Cianuro, mg CN}^-/\text{L} = 10\text{EXP}[a \times (\text{mV})^2 + b (\text{mV}) + c] \times (\text{Vf1 l}) / \text{Pm}$$

donde:

mV: corresponde al potencial de la muestra en mV.

a, b y c: corresponde a los coeficientes de la recta.

Vf1: corresponde al volumen final (Pm mas NaOH 10 M más agua destilada)

Pm: corresponde a la toma de muestra en mL.

Nota 6: se asume densidad de la muestra de 1 g/mL. En caso contrario, incluir el valor de la densidad en el cálculo.

12.5. La concentración de cianuro en muestras de concentraciones mayores a 0,03 mg/L se calcula:

$$\text{Cianuro, mg CN}^-/\text{L} = 10\text{EXP}[a \times \text{mV} + b] \times (\text{Vf1}) / \text{Pm}$$

donde:

mV: corresponde al potencial de la muestra en mV.

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

Vf1: corresponde al volumen final (Pm mas NaOH 10 M más agua destilada)

Pm: corresponde a la toma de muestra en mL

Nota 7: se asume densidad de la muestra de 1g/mL. En caso contrario, incluir el valor de la densidad en el cálculo.

12.6. Calcular el porcentaje de recuperación de la siguiente forma:

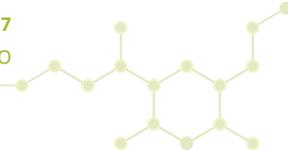
$$\% \text{ rec} = \{ [C_f \times (\text{Pm} + \text{I} + \text{Vfort}) - (\text{Cm} \times \text{Pm})] / (\text{Vfort} \times \text{Cstd}) \} \times 100$$

donde:

Cf: corresponde a la concentración final de cianuro en la muestra fortificada en mg/L.

Pm: corresponde al peso de muestra tomada para la fortificación en g.

I: corresponde a volumen de NaOH 10 M agregados a la muestra.



Vfort: corresponde al volumen del estándar usado para la fortificación en mL.

Cm: corresponde a la concentración de cianuro en la muestra original en mg/L.

Cstd: corresponde a la concentración del estándar de cianuro en mg/L usado para la fortificación.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de exactitud:** Se debe realizar el análisis 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. Cuando el resultado no se encuentre dentro de los límites de tolerancia, evaluar la repetición del análisis (Manual de Control de Calidad Analítico).
- 13.2. **Control de recuperación en la medida:** Se debe realizar por lo menos una fortificación durante la determinación de las muestras con una solución de concentración conocida. Analizar tal cual las muestras y luego calcular el porcentaje de recuperación. Este porcentaje debe estar entre los límites establecidos por el gráfico de control correspondiente. Cuando el resultado no se encuentre dentro de los límites de tolerancia, se deben estudiar las posibles causas que pueden haber perjudicado la recuperación, en caso que la causa asignable pueda perjudicar la recuperación de las muestras se debe repetir el análisis (según Manual de Control de Calidad Analítico).
- 13.3. **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. Washington. APHA, AWWA, WEF, Washington DC. Método 4500 CN⁻ - F Cyanide-selective electrode method pp. 4-45 a 4-46.
- 14.2. ORION RESEARCH INCORPORATED. Instruction Manual Cyanide ion electrode, Model 9606, Combination electrode. 1997.