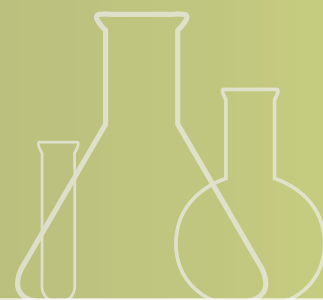


4068UY

Determinación de cianuro total en aguas naturales y efluentes líquidos



Método potenciométrico

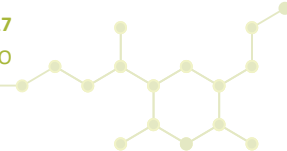
Elaborado - G. Medina

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 de 0,005 mg/L. Límite de detección 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 analizador de iones (INE 98).
- 2.6. Instructivo de uso de balanzas (INE 06, INE 16).
- 2.7. Ruta de análisis (RIN 04 A, RIN 21).

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. El ión cianuro (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, 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 determinado electrométricamente con electrodo ion selectivo de cianuro.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requieren túnica, guantes y anteojos de protección.
- 4.2. Se deberá trabajar en campana de extracción durante la destilación.
- 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 (HCN), es la forma molecular en la que se presenta el ion cianuro, siendo este 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 ácido sulfúrico es altamente corrosivo, causa quemaduras, irrita el sistema respiratorio. Evitar inhalación y contacto con la piel.
- 4.6. 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 cloruro (Cl^-), pueden llegar a destruir la mayoría de los grupos 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 CN^- libre ya que en condiciones de destilación puede haber pérdidas de cianuro.
- 5.4. En la siguiente tabla se listan los iones y la relación máxima con respecto a la concentración de cianuro en la que pueden estar sin perjudicar la medida.

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

El ión sulfuro debe estar ausente.

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 $\leq 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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. Equipo de destilación: matraz de destilación, tubo de vertido, refrigerante, 2 tubos recolectores de vapores, 2 barboteadores, kitasato, trampa de agua.
- 7.2. Manta eléctrica (Electromantle o similar).
- 7.3. Analizador de iones (Thermo Scientific Orion StarVersa o similar).
- 7.4. Electrodo ión selectivo de cianuro (Orión 9606), con su solución de relleno (Orión 900062).
- 7.5. Pipetas automáticas de volumen variable (10-100 μL , 100-1000 μL , 1-10 mL).
- 7.6. Probetas de 100 o 250 mL.
- 7.7. Vasos de Bohemia de 50, 100 y 150 mL.
- 7.8. Agitador magnético.
- 7.9. Barras magnéticas agitadoras, recubiertas de teflón. Balanza analítica de precisión 0,001 g.

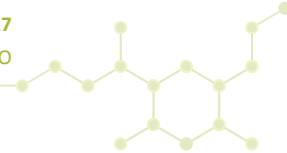
8. REACTIVOS

- 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 (NaOH) en 500 mL de agua.
- 8.4. Solución de cloruro de magnesio: disolver 127,5 g de cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 7791-18-6) en 250 mL de agua destilada.
- 8.5. Ácido sulfúrico (H_2SO_4 Nro. CAS 7667-93-9), (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 (PbCO_3 Nro. CAS 598-63-0) o acetato de plomo (PbAc_2 Nro. CAS 6080-56-4) grado reactivo en polvo.
- 8.8. 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 Nro. 1.19533 o similar.
- 8.9. 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.
- 8.10. 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. 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. 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.
- 9.3. 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.



- 9.4. 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.
- 9.5. 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 1,0 mL de la misma solución estándar de cianuro, agitar suavemente y registrar el voltaje una vez estable 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 del 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.

Asegurase 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 80 % de NaOH 1 M y 20 % de 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 80 mL de NaOH 1 M y 20 mL de agua destilada, registrar el peso de dicha solución (Pi).
- 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. 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⁻ 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. (P1)
- 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.
- 11.1.3. Armar el equipo de destilación según diagrama (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 de 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 de 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 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 se alcance la ebullición, mantener allí 1 hora controlando en todo momento el flujo de aire que atraviesa 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 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 5: 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.

- 11.2. Colocar en un vaso de Bohemia una cantidad de la muestra a medir tal que permita una correcta inmersión del electrodo. Anotar en la ruta de análisis la toma realizada (P2). Puede requerirse de una dilución previa, debiendo dejar registrado la toma de muestra (P2) y el volumen final (V_{f2}). Agregar una barra magnética y agitar suavemente. Sumergir el electrodo y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida.
- 11.3. En caso de hacer una fortificación, registrar el volumen agregado a 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:

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

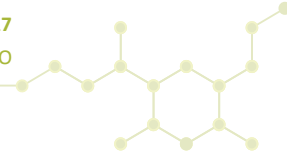
donde:

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.

P_i: corresponde al peso de la solución de agua destilada y NaOH 1 M.

d: corresponde a la densidad en g/mL de la solución de agua destilada y NaOH 1 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: corresponden a los coeficientes de la curva correspondiente.

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

$$\text{Cianuro, mg CN}^-/\text{L} = 10\text{EXP}[a \times (\text{mV})^2 + b (\text{mV})+c] \times \text{FD1} \times \text{FD2}$$

donde:

mV: corresponde a potencial de la muestra en mV.

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

$$\text{FD 1} = \text{Vf}_1 / \text{P1}$$

donde:

Vf₁: corresponde al volumen en mL del matraz donde se recogió el destilado.

P1: corresponde a la toma de muestra en mL utilizada para la destilación.

$$\text{FD 2} = \text{Vf}_2 / \text{P2}$$

donde:

Vf₂: corresponde al volumen en mL de la dilución de la muestra para lectura con el electrodo

P2: corresponde a la toma de muestra para la lectura con el electrodo

Nota 5: se asume densidad de la muestra 1 g/ml, en caso contrario, considerar el valor real en el cálculo.

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

$$\text{Cianuro, mg CN}^-/\text{L} = 10\text{EXP}(a \times \text{mV} + b) \times \text{FD1} \times \text{FD2}$$

donde:

mV: corresponde al potencial de la muestra en mV.

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

$$\text{FD 1} = \text{Vf}_1 / \text{P1}$$

donde:

Vf₁: corresponde al volumen en mL del matraz donde se recogió el destilado.

P1: corresponde a la toma de muestra en mL utilizada para la destilación.

$$\text{FD 2} = \text{Vf}_2 / \text{P2}$$

donde:

Vf₂: corresponde al volumen en mL de la dilución de la muestra para lectura con el electrodo.

P2: corresponde a la toma de muestra para la lectura con el electrodo.

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

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

$$\% \text{rec} = \{[C_f \times (P_m + V_{\text{fort}}) - (C_m \times P_m)] / (V_{\text{fort}} \times C_{\text{std}})\} \times 100$$

donde:

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

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

V_{fort}: corresponde al volumen del estándar usado para la fortificación en mL.

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

C_{std}: corresponde a la concentración del estándar de cianuro en mg/L usado para la fortificación.

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

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de recuperación en la destilación:** 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.

Para muestras que presenten comportamiento anormal, se deberá fortificar la muestra y realizar el destilado. Calcular el % de recuperación según control de calidad analítico.

Cuando 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).

13.2. **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, se deberá evaluar la repetición del análisis (ver Manual de Control de Calidad Analítico).

13.3. **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. El porcentaje de recuperación 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 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).

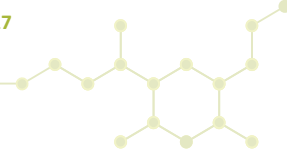
13.4. **Control de precisión:** Se debe realizar un análisis por duplicado cada tres muestras, mínimo una serie por muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites del gráfico de control correspondiente (ver Manual de Control de Calidad Analítico).

13.5. **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. Métodos 4500 - CN⁻ C Total cyanide after distillation y 4500 CN⁻ F Cyanide-selective electrode method pp. 4-39 a 4-40 y pp.4-43 a 4-44.

14.2. ORION RESEARCH INCORPORATED. Instruction Manual Cyanide Ion Electrode, Model 9606, Combination electrode. 1997.



ANEXO I

Diagrama del Equipo de Destilación

