



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

**ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE CIANUROS
TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES
Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA
A LA NMX-AA-058-1982)**

**WATERS ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL CYANIDE IN
NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND WASTEWATERS
TREATED - TEST METHOD**

0 INTRODUCCIÓN

Cianuros se refiere a todos los grupos CN^- en compuestos cianurados que pueden ser determinados como ion cianuro.

Los cianuros son compuestos potencialmente tóxicos ya que un cambio de pH en el medio puede liberar Ácido Cianhídrico, compuesto generalmente asociado con la máxima toxicidad de estos compuestos es por ello que es de suma importancia determinar como ion Cianuro (CN^-) la presencia de todos los compuestos cianurados en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece dos métodos de análisis para la determinación de cianuros en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

2.1 Método espectrofotométrico

El método espectrofotométrico es utilizado para determinar la concentración de cianuros inorgánicos en aguas residuales, potables y aguas naturales. Este método detecta cianuros inorgánicos que están presentes tanto en forma de sales simples solubles como de radicales complejos.

Los cianuros, como ácido cianhídrico (HCN), son liberados por el reflujó de la muestra con un ácido fuerte, el ácido cianhídrico se adsorbe en una disolución de hidróxido de sodio (NaOH). El ion cianuro en la disolución adsorbente se determina entonces por espectrofotometría.

En la medición espectrofotométrica, el cianuro se convierte en cloruro de cianógeno (CNCl) por reacción con cloramina-T a un pH menor de 8 evitando que se lleve a cabo la hidrólisis de los cianuros. Después de que la reacción termina, el color se forma por la adición del reactivo ácido piridin-arbitúrico. La concentración de hidróxido de sodio (NaOH) debe ser la misma en los estándares y la muestra para obtener colores comparables de intensidad.

2.2 Método potenciométrico

Los cianuros son determinados potenciométricamente en el destilado alcalino del tratamiento preliminar usando un electrodo selectivo de ion específico para cianuros, en combinación con un electrodo de referencia de doble junta y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios o un medidor específico de iones.

Ioduro, sulfuros y agentes reductores fuertes interfieren con la respuesta al ion cianuro. La membrana del electrodo se disuelve en disoluciones de alta concentración de CN^- , no usarlo en concentraciones por arriba de 25 $\mu g CN^-/mL$.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Aguas naturales

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

3.2 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos

municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

3.3 Análisis de blanco analítico

Es el someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Los laboratorios deben realizar los análisis de blancos para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se realizará en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

3.4 Aguas potables

Para uso y consumo humano: Aquella que no contiene contaminantes objetables ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos al ser humano.

3.5 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

3.6 Análisis de blanco analítico

Es el someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Los laboratorios deben realizar los análisis de blancos para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se realizará en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

3.7 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

3.8 Blanco

Agua reactivo o matriz equivalente a la que no se le aplica ninguna parte del procedimiento analítico y sirve para evaluar la señal de fondo.

3.9 Blanco analítico o de reactivos

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

3.10 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

3.11 Descarga

Acción de verter, infiltrar o depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

3.12 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

En donde x_i es el resultado de la i -ésima medición y \bar{x} es la media aritmética de los n resultados considerados.

3.13 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

3.14 Disolución madre

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.



3.15 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

3.16 Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en el que se lleva a cabo el método.

3.17 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en el que se lleva a cabo el método.

3.18 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o mas valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

3.19 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

3.20 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

3.21 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

3.22 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.23 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

3.24 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

3.25 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

3.26 Patrón nacional (de medición)

Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

3.27 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

3.28 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

3.29 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

3.30 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

3.31 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:

| | |
|----------------|--|
| \bar{x} | es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes; |
| $t_{\alpha/2}$ | es el valor de la t de Student para un nivel de significancia del 95 %; |
| s | es la desviación estándar de la muestra; |
| n | es el número de réplicas, y |
| x | es el resultado que incluye el intervalo de confianza. |

3.32 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o

internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

3.33 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

4 EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

4.1 Equipo

4.1.1 Balanza granataria con precisión de 0,1 g

4.1.2 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

4.1.3 Método espectrofotométrico

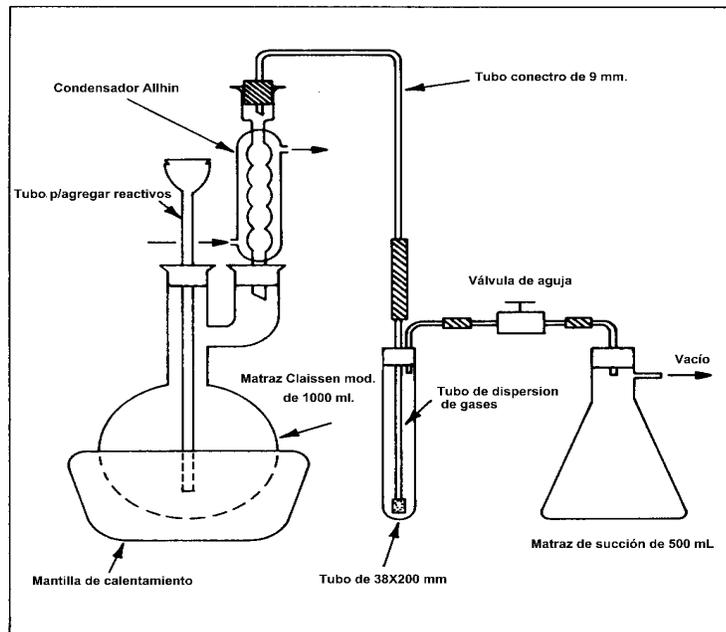
4.1.3.1 Espectrofotómetro. Disponible para utilizarse de 190 nm a 900 nm y equipado con celdas de 1 cm de paso óptico de luz.

4.1.3.2 Aparato de destilación por reflujo o equivalente (ver figura 1).



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-058-SCFI-2001
9/23



Equipo para destilación de Cianuros en aguas

Figura 1.- Aparato de destilación por reflujo

- 4.1.3.3 El matraz de destilación Claisen modificado debe ser de 1 L de capacidad con un tubo de entrada y un condensador. El adsorbedor de gas puede ser un frasco lavador de gases Fisher-Milligan o equivalente.
- 4.1.3.4 Equipo de vacío para el arrastre de gases en el destilador durante el pretratamiento de la muestra.
- 4.1.4 Método potenciométrico
 - 4.1.4.1 Electrodo selectivo para cianuros
 - 4.1.4.2 Electrodo de referencia
 - 4.1.4.3 Potenciómetro
 - 4.1.4.4 Parrilla de agitación magnética

4.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

5 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min; b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 Máx. y c) pH: 5,0 a 8,0.

Generales

- 5.1 Cromato de potasio (K_2CrO_4)
- 5.2 Cianuro de potasio (KCN)
- 5.3 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- 5.4 Ácido sulfámico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$)
- 5.5 Cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 5.6 Hidróxido de sodio (NaOH)
- 5.7 Nitrato de bismuto [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$]
- 5.8 Nitrato de plata (AgNO_3)
- 5.9 Carbonato de plomo (PbCO_3)
- 5.10 Papel indicador de sulfuros (nitrato de plomo, acetato de plomo, etc.)
- 5.11 Cloruro de sodio (NaCl), patrón primario

- 5.12 Disolución madre de cianuros. Pesar aproximadamente y con precisión 1,6 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.6) y 2,510 g de cianuro de potasio (ver inciso 5.2), disolverlos en 500 mL de agua y llevar a 1 L con agua.

NOTA 1.- El KCN es altamente tóxico, evite cualquier contacto o inhalación.

Valorar contra la disolución estándar normalizada de nitrato de plata (0,019N) (ver inciso 5.19) y titular usando la disolución de cianuros. Comprobar la normalidad semanalmente ya que la disolución estándar normalizada de Nitrato de Plata gradualmente se degrada (1 mL=1mg CN⁻ aproximadamente).

- 5.13 Disolución diluida de hidróxido de sodio (0,04 N). Pesar aproximadamente 1,6 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.6), disolver y llevar a 1 L con agua previamente hervida por dos horas para eliminar la presencia de CO₂.
- 5.14 Disolución de hidróxido de sodio (1N). Pesar aproximadamente 40,0 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.6), disolver en 500 mL con agua previamente hervida por 2 h y llevar a 1 L.
- 5.15 Disolución de nitrato de bismuto. Pesar aproximadamente 30,0 g de nitrato de bismuto (ver inciso 5.7), disolver en 100 mL de agua, manteniéndose en agitación, adicionar 250 mL de ácido acético glacial (ver inciso 5.24). Agitar hasta que se disuelva el nitrato de bismuto y aforar a 1 L con agua.
- 5.16 Disolución de ácido sulfámico. Pesar aproximadamente y con precisión 40,0 g de ácido sulfámico (ver inciso 5.4), disolver en 500 mL agua y llevar 1 L de agua.
- 5.17 Ácido sulfúrico (1:1). Añadir lentamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.3) a 500 mL de agua.

NOTA 2.- Esta es una reacción exotérmica.

- 5.18 Disolución de cloruro de magnesio (II). Pesar aproximadamente y con precisión 510,0 g de cloruro de magnesio (ver inciso 5.5), disolver y llevar a 1 L con agua.
- 5.19 Disolución estándar normalizada de nitrato de plata (0,019 N). Pulverizar aproximadamente 5,0 g de cristales de nitrato de plata (ver inciso 5.8) y secar hasta peso constante a 40°C. Pesar aproximadamente y con precisión 3,270 g de nitrato de plata seco, disolver y llevar a 1 L con agua. Valorar contra la disolución de cloruro de sodio (0,01N) (ver inciso 5.20) por el método argentométrico utilizando cromato de potasio (ver inciso 5.1) como indicador.
- 5.20 Disolución patrón de cloruro de sodio (0,01N). Secar aproximadamente 10 g de cloruro de sodio (ver inciso 5.11) a 140°C. Pesar aproximadamente y con precisión 0,584 5 g de la sal seca disolver y aforar a 1 L con agua.



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-058-SCFI-2001
12/23

- 5.21 Disolución indicadora de cromato de potasio. Pesar aproximadamente 50,0 g de cromato de potasio (ver inciso 5.1) y disolver en la menor cantidad de agua. Adicionar una alícuota de la disolución estándar normalizada de nitrato de plata (ver inciso 5.19) suficiente para definir la formación de un precipitado rojo. Dejar reposar por 12 h filtrar y llevar a aforo en un matraz volumétrico de 1 L.
- Método espectrofotométrico
- 5.22 Cloramina-T soluble en polvo
- 5.23 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- 5.24 Ácido acético glacial (CH₃COOH)
- 5.25 Ácido barbitúrico (C₄H₄N₂O₃)
- 5.26 Acetato de sodio trihidratado (NaC₂H₃O₂•3H₂O)
- 5.27 Piridina (C₅H₅N)
- 5.28 Disolución de cloramina-T. Pesar aproximadamente 1,0 g de cloramina-T (ver inciso 5.22) y llevar a 100 mL. Preparar semanalmente y guardar en refrigeración.
- 5.29 Disolución estándar de cianuros. Basados en la concentración determinada para la disolución madre de cianuros (ver inciso 5.12), calcular el volumen requerido (aproximadamente 10 mL) para preparar 1 L de una disolución de 10,0 µg CN⁻/mL y aforar con la disolución diluída de hidróxido de sodio (ver inciso 5.13). Tomar una alícuota de 10 mL de la disolución de 10,0 µg CN⁻/mL y aforar a 100 mL con la disolución diluida de hidróxido de sodio (1,0 mL = 1,0 µg CN⁻). Preparar diariamente y mantener en una botella de vidrio cerrada.
- 5.30 Disolución de ácido piridín-barbitúrico. Pesar aproximadamente 15,0 g de ácido barbitúrico (ver inciso 5.25), colocar en un matraz, lavar los lados del matraz con máximo 5 mL de agua. Adicionar 75 mL de piridina (ver inciso 5.27) y mezclar. Adicionar 15 mL de ácido clorhídrico concentrado (ver inciso 5.23), mezclar y dejar enfriar a temperatura ambiente. Diluir a 250 mL con agua y mezclar hasta que el ácido barbitúrico se disuelva. La disolución es estable por aproximadamente seis meses si se guarda en frascos ámbar y en refrigeración; desecharse si se presentan precipitados.

- 5.31 Disolución amortiguadora de acetato de sodio. Pesar aproximadamente y con precisión 410,0 g de acetato de sodio trihidratado (ver inciso 5.26), disolver en 500 mL de agua. Adicionar ácido acético glacial (ver inciso 5.24) para ajustar a un pH de 4,5 (aproximadamente 500 mL).
- Método potenciométrico
- 5.32 Nitrato de potasio (KNO_3)
- 5.33 Hidróxido de potasio (KOH)
- 5.34 Disolución estándar de cianuros. Basados en la concentración determinada para la disolución madre de cianuros (ver inciso 5.12), calcular el volumen requerido (aproximadamente 25 mL) para preparar 1 L de una disolución de $25,0 \mu\text{g CN}^-/\text{mL}$ y aforar con la disolución diluída de hidróxido de sodio (ver inciso 5.13). Tomar una alícuota 100 mL de la disolución de $25,0 \mu\text{g CN}^-/\text{mL}$ y aforar a 1 L con la disolución diluida de hidróxido de sodio ($1,0 \text{ mL} = 2,5 \mu\text{g CN}^-$). Preparar diariamente y mantener en una botella de vidrio cerrada.
- 5.35 Disolución de nitrato de potasio. Pesar aproximadamente y con precisión 100 g de nitrato de potasio (ver inciso 5.32) y disolver en 1 L con agua, ajustar a pH 12 con hidróxido de potasio (ver inciso 5.33). Esta disolución se utiliza para llenar el electrodo de referencia.

6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 6.1 Debe colectarse un mínimo de 1 L de muestra en recipientes de plástico o vidrio.
- 6.2 Las muestras deben preservarse por adición de disolución de hidróxido de sodio hasta que el pH de la muestra sea mayor o igual a 12 en el momento de la colecta. Las muestras deben refrigerarse a 4°C hasta el análisis.
- 6.3 El Tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 14 días.

7 CONTROL DE CALIDAD

7.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.

7.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:

- Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis.
- Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
 - a) Identificación de la muestra;
 - b) Fecha del análisis;
 - c) Procedimiento cronológico utilizado;
 - d) Cantidad de muestra utilizada;
 - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
 - f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;
 - g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
 - h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

7.3 Cada vez que se adquiera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

8 CALIBRACIÓN

Se debe contar con un registro de verificación de la calibración de los equipos y materiales siguientes:

- 8.1 Material volumétrico
- 8.2 Balanza analítica.
- 8.3 Balanza granataria
- 8.4 Método Espectrofotométrico

- 8.4.1 Espectrofotómetro. Calibrar el equipo de acuerdo con las instrucciones específicas del fabricante.
- 8.4.2 Curva de calibración para un intervalo de trabajo de 0,02 µg CN⁻/mL a 0,20 µg CN⁻/mL:
 - 8.4.2.1 Tomar 4 alícuotas diferentes de la disolución de trabajo que contengan de 1 µg CN⁻ a 10 µg CN⁻ y llevar a matraces volumétricos de 50 mL (0,02 a 0,20 µg CN⁻/mL). Diluir a 40 mL con la disolución diluída de hidróxido de sodio (0,04N) (ver inciso 5.13). Utilizar 40 mL de la disolución de hidróxido de sodio como blanco. Desarrollar el color de las disoluciones estándares y el blanco como se indica en la sección 10.2.1, medir la absorbancia a 578 nm, en celdas de 1 cm de paso óptico de luz
 - 8.4.2.2 Graficar los valores de absorbancia obtenidos contra la concentración de las disoluciones estándar, evaluar la calidad de la curva obteniendo el coeficiente de correlación.
- 8.5 Método potenciométrico
 - 8.5.1 Potenciómetro.

El equipo debe calibrarse de acuerdo a las instrucciones específicas del fabricante

- 8.5.1.1 Curva de calibración para un intervalo de trabajo (0,025 a 2,5 µg CN⁻/mL). Preparar una serie de 4 estándares de CN⁻ que contengan de 0,025 µg CN⁻/mL a 2,5 µg CN⁻/mL, aforados a 100 mL con disolución diluida de hidróxido de sodio (ver inciso 5.13), y preparar en blanco.
- 8.5.1.2 Transferir 100 mL de cada disolución estándar de cianuros en vasos de 250 mL, mezclar usando un agitador magnético.
- 8.5.1.3 Sumergir el electrodo de ion selectivo y el electrodo de referencia en cada disolución patrón la cual debe estar en permanente agitación, iniciar con la de menor concentración (0,025 µg CN⁻/mL).
- 8.5.1.4 Los electrodos deben permanecer en la disolución estándar hasta que la lectura se estabilice. Después de la lectura lavar el electrodo con agua.
- 8.5.1.5 Graficar el potencial medido (MV) contra el logaritmo negativo de la concentración de cianuros. (-log [CN⁻])



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

9 PROCEDIMIENTO

9.1 Procedimiento de destilación

9.1.1 Colocar 500 mL de muestra o una alícuota (o una cantidad de muestra que no contenga más de 10 mg/L de cianuro), en un matraz de ebullición de 1 L. Tomar una alícuota de 10 mL de hidróxido de sodio (1N) (ver inciso 5.14), colocarla dentro del tubo de adsorción, añadir agua hasta que la espiral esté cubierta. No utilizar un volumen total de la disolución de adsorción mayor de 225 mL. Montar el equipo de destilación tal como se muestra en la figura 1.

9.1.2 Ajustar la bomba de vacío, empezar con un flujo de aire lento que entre por el matraz tipo Claissen y dejar que se estabilice en dos burbujas de aire por segundo desde el tubo de entrada.

9.1.3 Utilizar papel de nitrato de plomo (ver inciso 5.10) para revisar que la muestra no contenga sulfuros. Si el papel se torna negro, la prueba es positiva; en este caso, tratar la muestra por adición de 50 mL de la disolución de nitrato de bismuto (ver inciso 5.15) a través del tubo de entrada de aire después de que la tasa de entrada de aire esté estable. Mezclar por 3 min antes de la adición de ácido sulfúrico (ver inciso 5.17). Otra forma de eliminar los sulfuros es colocar una trampa con una disolución de acetato de plomo (PbOAc) al 3 % para capturar a los sulfuros previo a la disolución alcalina, o bien adicionando 50 mg de carbonato de plomo (PbCO₃) (ver inciso 5.9) a la disolución alcalina para precipitar el sulfuro.

9.1.4 Si se sospecha que las muestras contienen NO₃⁻ y/o NO₂⁻ adicionar 2 g de ácido sulfámico (ver inciso 5.4) ó 50 mL de disolución de ácido sulfámico (ver inciso 5.16) después de que la tasa de entrada de aire se ha estabilizado. Mezclar por 3 min antes de la adición de ácido sulfúrico.

9.1.5 Lentamente añadir 50 mL de ácido sulfúrico (1:1) (ver inciso 5.17) a través del tubo para agregar reactivos. Lavar el tubo con agua y dejar el flujo de aire para que mezcle el contenido del matraz por 3 min. Verter 20 mL de la disolución de cloruro de magnesio (II) (ver inciso 5.18) dentro del tubo de entrada de aire y lavar con vapor de agua.

9.1.6 Calentar la disolución hasta hervir. Permitir el reflujo por lo menos 1 h apagar la fuente de calor y continuar con el flujo de aire por lo menos durante 15 min más. Después enfriar el matraz de ebullición, desconectar el adsorbedor y cerrar la bomba de vacío.

- 9.1.7 Drenar la disolución del adsorbedor dentro de un matraz volumétrico de 250 mL. Lavar el adsorbedor con agua y añadir el agua del lavado al matraz. Aforar con agua y homogeneizar.

- 9.2 Procedimiento de análisis
 - 9.2.1 Método espectrofotométrico. Desarrollo de color
 - 9.2.1.1 Tomar una alícuota de la disolución de adsorción en un matraz volumétrico de 50 mL y diluir a 40 mL con la disolución diluída de hidróxido de sodio (ver inciso 5.13), añadir 1 mL de la disolución amortiguadora de acetato de sodio (ver inciso 5.31) y 2 mL de la disolución de cloramina-T (ver inciso 5.28), mezclar por inversión un par de veces. Permitir que la disolución se estabilice durante 2 min.
 - 9.2.1.2 Adicionar 5 mL del reactivo de ácido piridín-barbitúrico (ver inciso 5.30), y aforar con agua, mezclar perfectamente y permitir que la muestra se estabilice durante 8 min y no más de 15 min y medir la absorbancia a 578 nm.
 - 9.2.1.3 Utilizar el mismo blanco que el utilizado en la calibración con estándares.
 - 9.2.2 Método potenciométrico. Ion selectivo
 - 9.2.2.1 Encender el potenciómetro y permitir que se estabilice durante 30 min.
 - 9.2.2.2 Calibrar el potenciómetro.
 - 9.2.2.3 Una vez que se realizó la curva de calibración, tomar 100 mL de la muestra destilada (disolución del adsorbedor) o porciones diluidas a 100 mL con disolución diluída de hidróxido de sodio (ver inciso 5.13) en un vaso de 250 mL.
 - 9.2.2.4 Ajustar la temperatura de la muestra y la de los estándares, de preferencia a temperatura ambiente. Cuando se midan lecturas de concentraciones bajas, primero lavar el vaso y el electrodo con volúmenes pequeños de muestra.
 - 9.2.2.5 Mezclar cada disolución usando un agitador magnético.

- 9.2.2.6 Sumergir los electrodos en la muestra.
- 9.2.2.7 Los electrodos deben permanecer en la disolución hasta que la lectura se estabilice
- 9.2.2.8 Retirar los electrodos, lavarlos con agua y secarlos, realizar esta operación entre cada lectura

10 CÁLCULOS

- Método espectrofotométrico

- 10.1 Calcular la concentración de CN^- utilizando la siguiente ecuación:

$$CN^- (\mu g / mL) = \frac{Ax B}{Cx D}$$

donde:

- A son los μg CN^- obtenidos (50 mL de volumen final), calculados con la ecuación de la recta de la curva de calibración;
- B es el volumen de la disolución adsorbente en la destilación, en mL;
- C es el volumen original de la muestra usado en la destilación, en mL, y
- D es el volumen de la disolución adsorbente usada para realizar el desarrollo de color, mL.

- 10.1.1 Reportar los resultados en mg de CN^- /L con la precisión correspondiente.

- Método potenciométrico

- 10.2 Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y obtener el coeficiente de correlación el cual debe ser mayor a 0,997.

- 10.3 Calcular la concentración de la muestra a partir de la ecuación de la recta:

$$y = mX + b$$

donde:

- m es la pendiente;
B es la ordenada al origen;
Y es el potencial (mV), y
X es el log de la concentración de CN^- (expresada en mg/L).

Una línea recta con pendiente de 59 a 59,2 mV indican una buena operación del instrumento y del electrodo.

11 INTERFERENCIAS

- 11.1 Todas las interferencias conocidas son eliminadas o reducidas a un mínimo por la destilación salvo las que se mencionan a continuación.
- 11.2 Los sulfuros interfieren. Las muestras que contengan ácido sulfhídrico o sulfuros metálicos u otros compuestos que puedan producirlo durante la destilación, deben tratarse mediante la adición de nitrato de bismuto antes de la destilación.
- 11.3 Si las muestras contienen nitratos y/o nitritos, pueden interferir en los resultados. Durante la destilación, los nitratos y nitritos formarán ácido nitroso, el cual reaccionará con algunos compuestos orgánicos para formar óxidos. Estos compuestos se descompondrán bajo las condiciones de la prueba en ácido cianhídrico. La interferencia con nitratos y nitritos se elimina por medio de un pretratamiento con ácido sulfámico.

12 SEGURIDAD

- 12.1 No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión. Por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.
- 12.2 Este método puede no mencionar todas las normas de seguridad

asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en este método. Debe tenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

- 12.3 Los ácidos y bases concentradas empleados en este método pueden causar severas quemaduras e irritaciones en la piel, por lo que debe utilizarse ropa protectora tal como: batas, guantes y lentes de seguridad cuando se manejan estos compuestos químicos.
- 12.4 Este método requiere el uso de cianuro de potasio, este producto es altamente tóxico, evitar cualquier contacto o inhalación. Asimismo, los vapores generados de cloruro de cianuro y ácido cianhídrico son gases tóxicos, evitar su inhalación.

13 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

- 13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de control de calidad el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 13.2 Los desechos ácidos y alcalinos se deben neutralizar para su posterior desecho.
- 13.3 Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga a alcantarillado pueden descargarse en el mismo sistema.
- 13.4 Las muestras líquidas que contengan cianuros deben envasarse en recipientes herméticos, almacenarse temporalmente tomando todas las precauciones necesarias y después enviarlas al confinamiento de residuos peligrosos o tratarlas con hipoclorito de sodio en medio neutro para destruir los cianuros y poder desecharlos al drenaje después de probar si la

destrucción ha sido adecuada y documentada.

14 BIBLIOGRAFÍA

- NOM-001-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997.
- NOM-008-SCFI-1993 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.
- NMX-AA-003-1980 Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.
- NMX-AA-014-1980 Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.
- NMX-AA-089/1-1986 Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.
- NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.



Método 4500-CN-E "Colorimetric Method", American Public Health Association, "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, pp. 4-18 - 4-24.

Método 9010A "Total and Amenable Cyanide" Environmental Protection Agency, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 1992, 1-12 pp.

Criterios Ecológicos de Calidad del Agua publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989.

15 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

**MÉXICO D.F., A
EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS.**

MIGUEL AGUILAR ROMO



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-058-SCFI-2001
23/23

JADS/AFO/DLR/LLE/MRG.

NMX-AA-058-SCFI-2001

**ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE CIANUROS
TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES
Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA
A LA NMX-AA-058-1982)**

**WATERS ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL CYANIDE IN
NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND WASTEWATERS
TREATED - TEST METHOD**

P R E F A C I O

En la elaboración de la presente norma mexicana participaron las siguientes empresas e instituciones:

- CASA ROCAS, S.A. DE C.V.
- CENTRO DE SERVICIOS QUÍMICOS DE AGUASCALIENTES
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- COMISIÓN ESTATAL DE AGUA Y SANEAMIENTO
- COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
- FISHER SCIENTIFIC MEXICANA, S.A. DE C.V.
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica;
Dirección General de Normatividad y Apoyo Técnico.
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA



- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES
Campus Monterrey.
- LABORATORIO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO DE PEMEX PERFORACIÓN Y MANTENIMIENTO DE
POZOS
- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO QUÍMICO INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE
C.V.
- MERCK- MÉXICO, S.A. DE C.V.
- NOVAMANN, S.A. DE C.V.
Laboratorio Control Químico.
- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA CANGREJERA, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA MORELOS, S.A. DE C.V.

- PETROQUÍMICA PAJARITOS, S.A. DE C.V.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- SECRETARÍA DE SALUD
- SERVICIOS AMBIENTALES MULTIPLES E INGENIERÍA, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERÍA Y CONSULTORÍA AMBIENTAL, S.A. DE
C.V.
- SISTEMA INTERMUNICIPAL DE AGUA POTABLE Y ALCANTARILLADO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Azcapotzalco.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química;
Instituto de Geofísica;
Instituto de Ingeniería.
- VARIAN, S.A. DE C.V.

ÍNDICE DEL CONTENIDO



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-058-SCFI-2001

| | | |
|----|--|----|
| 0 | Introducción | 1 |
| 1 | Objetivo y campo de aplicación | 1 |
| 2 | Principio del método | 2 |
| 3 | Definiciones | 2 |
| 4 | Equipo y materiales | 8 |
| 5 | Reactivos y patrones | 10 |
| 6 | Recolección, preservación y almacenamiento de muestras | 13 |
| 7 | Control de calidad | 14 |
| 8 | Calibración | 15 |
| 9 | Procedimiento | 16 |
| 10 | Cálculos | 18 |
| 11 | Interferencias | 19 |
| 12 | Seguridad | 20 |
| 13 | Manejo de residuos | 21 |
| 14 | Bibliografía | 21 |
| 15 | Concordancia con normas internacionales | 23 |