

***PROY-NMX-AA-058-SCFI-2008***

**ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE CIANUROS  
TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES  
Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA  
A LA NMX-AA-058-SCFI-2001)**

**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:

- ANÁLISIS DE AGUA, S.A. DE C.V.
- ARVA, LABORATORIO DE ANÁLISIS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V.
- ATLATEC, S.A. DE C.V.
- CIATEC, A.C.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- COMISIÓN DEL AGUA DEL ESTADO DE MÉXICO
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- ECCACIV, S. A. DE C. V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- FASIQ INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- GRUPO ECOTEC, S.A. DE C.V.
- HACH COMPANY
- INDEX-LAB, Q.F.B. MARTHA ELENA IZAGUIRRE VILLANUEVA
- INTEMA, S.A. DE C.V.
- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.  
Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental (CITSA)
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA  
CENICA
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.
- LABORATORIO DE QUIMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.

- LABORATORIO FERMI, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO QUIMICO INDUSTRIAL.
- LABORATORIOS ABC QUIMICA, INVESTIGACION Y ANALISIS, S.A. DE C.V
- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO PAJARITOS
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- CÉSAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA / SERVICIOS AMBIENTALES
- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERIA Y CONSULTORIA AMBIENTAL
- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
Facultad de Química  
Instituto de Biología  
Instituto de Ingeniería

## ÍNDICE DEL CONTENIDO

### Número del capítulo

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

## 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 reflujo 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 piridina-pirazolona. La absorbancia del complejo ácido piridina-barbitúrico es leída a 620 nm (color azul). 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, o un electrodo combinado 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 mg  $CN^-/L$ .

## 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

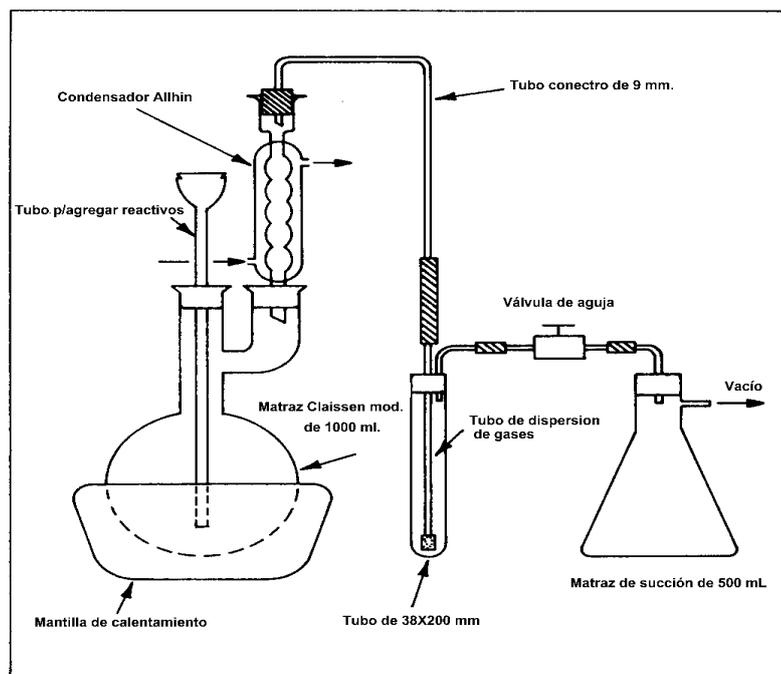
4.1.1 Balanza granataria con precisión de 0,1 g

4.1.2 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

4.1.3 Método espectrofotométrico

4.1.4 Espectrofotómetro. Disponible para utilizarse en el intervalo de las absorbancias de trabajo, equipado con celdas de 1 cm a 5 cm de paso óptico de luz.

4.2 Aparato de destilación por reflujo o equivalente (ver figura 1 y 2).



Equipo para destilación de Cianuros en aguas

Figura 1.- Aparato de destilación por reflujo

- 4.2.1 Matraz de ebullición de 1L con tubo de entrada y provisto de condensador. Con absorbedor de gas
- 4.2.2 Equipo de vacío para el arrastre de gases en el destilador durante el pre-tratamiento de la muestra.
- 4.2.3 Equipo de destilación para remover sulfuros (ver figura 3); provisto de un tubo adsorbedor para sulfuros, con matraz adsorbedor de tamaño similar al empleado para cianuros
- 4.3 Método potenciométrico
  - 4.3.1 Electrodo selectivo para cianuros
  - 4.3.2 Electrodo de referencia (si aplica)
  - 4.3.3 Electrodo combinado
  - 4.3.4 Potenciómetro
  - 4.3.5 Parrilla de agitación magnética
- 4.4 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A verificado.

## 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 mín; b) Conductividad,  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C: 5,0 Máx. y c) pH: 5,0 a 8,0.

- 5.1 Cromato de potasio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )
- 5.2 Cianuro de potasio (KCN)
- 5.3 Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- 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 Acetato de Plomo trihidratado [ $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]
- 5.8 Ácido Acético Glacial ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ )
- 5.9 Nitrato de bismuto [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ]

- 5.10 Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ )
- 5.11 Carbonato de plomo ( $\text{PbCO}_3$ )
- 5.12 Papel indicador de sulfuros (nitrato de plomo, acetato de plomo, etc.)
- 5.13 Cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ )
- 5.14 Acetona
- 5.15 Fosfato de Sodio Diácido Monohidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- 5.16 Hidróxido de Potasio ( $\text{KOH}$ )
- 5.17 Cloramina-T
- 5.18 Piridina
- 5.19 3-Metil-1-Fenil-2-Pirazolin-5-ona
- 5.20 3,3'-Dimetil-1,1'-difeníl-[4,4'-bi-2-pirazolin]-5,5'-diona (Bispirazolona)
- 5.21 Rodanina (p-Dimetil-amino-benzal-rodanina)
- 5.22 Cloruro de Magnesio Hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

- Método Colorimétrico

- 5.23 Disolución de Hidróxido de Sodio (1,25N). Disolver 50,0g de hidróxido de sodio en agua y diluir a 1L
- 5.24 Disolución de Acetato de Plomo. Disolver 30,0g de acetato de plomo trihidratado en 950 mL de agua. Ajustar el pH a 4,5 con ácido acético. Diluir a 1L.
- 5.25 Ácido sulfúrico (1:1). Lentamente añadir 500 mL de ácido sulfúrico concentrado a 500 mL de agua.
- 5.26 Disolución de Fosfato Diácido de Sodio (1M). Disolver 138,0 g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 1L de agua. Mantener en refrigeración.
- 5.27 Disolución madre de cianuros. Disolver 2,51g de KCN y 2,0g de KOH en aproximadamente 900 mL de agua. Estandarizar con Nitrato de Plata 0,019 2 N. Diluir al volumen apropiado para obtener una concentración de 1 000mg/L de  $\text{CN}^-$ .
- 5.28 Disolución estándar intermedia de cianuros (10mg/L). Tomar 100mL de la solución madre de 1 000 mg/L de  $\text{CN}^-$  y aforar a 1L con agua
- 5.29 Disolución estándar de trabajo de cianuro (1mg/L). Tomar 100 mL de la disolución intermedia de cianuros de 10 mg/L y aforar a 1L con agua
- 5.30 Disolución estándar de nitrato de plata (0, 019 2 N). Pulverizar

aproximadamente 5,0 g de cristales de  $\text{AgNO}_3$  y secar hasta peso constante a  $40^\circ\text{C}$ . Pesar 3,265 g de  $\text{AgNO}_3$  seco, disolver en agua y aforar a 1 L (1 mL = 1 mg  $\text{CN}^-$ )

- 5.31 Disolución indicadora de rodanina. Disolver 20,0 mg de la sal en 100 mL de acetona
- 5.32 Disolución de cloramina-T. Disolver 1,0 g de Cloramina T en 100 mL de agua. Mantener en refrigeración hasta su uso, preparar el día de su uso
- 5.33 Reactivo de Color (Disolución de Piridina-Pirazolona)
- 5.33.1 Añadir aproximadamente 0,25 g de 3-Metil-1-Fenil-2-Pirazolin-5-ona a 50 mL de agua, calentar a  $60^\circ\text{C}$  con agitación. Enfriar a temperatura ambiente.
- 5.33.2 Disolver 0,01 g de Bispirazolona (3,3'-Dimetil-1,1'-difeníl-[4,4'-bi-2-pirazolin]-5,5'-diona) en 10 mL de piridina
- 5.33.3 Filtrar la disolución 5.31.1 a través de un papel filtro. Colectar el filtrado. Filtrar en el mismo papel, la disolución 5.31.2, colectando el filtrado en el mismo recipiente de la disolución 5.31.1. Homogenizar los filtrados. La mezcla de reactivos desarrolla un color rosado. Esta solución es estable durante 24 h
- 5.34 Disolución de cloruro de magnesio. Pesar 510,0g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , disolver y aforar a 1L con agua
- 5.35 Disolución de hidróxido de sodio (0,25N). Pesar 10 g de  $\text{NaOH}$ , disolver y aforar a 1L con agua

- Método potenciométrico

- 5.36 Nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ )
- 5.37 Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ )
- 5.38 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 mg  $\text{CN}^-/\text{L}$  y aforar con la disolución diluida de hidróxido de sodio (ver inciso 5.13).
- 5.39 Disolución de trabajo. Tomar una alícuota 100 mL de la disolución de 25,0 mg  $\text{CN}^-/\text{L}$  (5.36) y aforar a 1 L con la disolución diluida de hidróxido de sodio (5.39) (2,5 mg  $\text{CN}^-/\text{L}$ ), preparar el día de su uso.
- 5.40 Disolución de nitrato de potasio. Pesar aproximadamente 100 g de nitrato de potasio (ver inciso 5.34) y disolver en 1 L con agua, ajustar a pH 12 con hidróxido de potasio (ver inciso 5.35). Esta disolución se utiliza para llenar el electrodo de referencia. Esta solución de relleno se encuentra disponible comercialmente
- 5.41 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.

## **6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS**

6.1 Debe colectarse en recipientes de plástico o vidrio apropiados al volumen de la muestra

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 2 °C - 8 °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:

7.2.1 Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis.

7.2.2 Las bitácoras 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;

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 dispositivos electrónicos, si aplica.

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**

La Curva de calibración mostrada es un ejemplo, se puede modificar el intervalo de cuantificación según se requiera:

8.1 Método colorimétrico

- 8.1.1 Curva de Piridina-Pirazolona: Tomar 4 alícuotas diferentes de la disolución de trabajo que cubran el intervalo de concentraciones de trabajo y llevar a matraces volumétricos de 250 mL (0,04 a 0,8 mg CN<sup>-</sup>/L). Añadir a cada matraz 50mL de disolución de hidróxido de sodio (1,25N) (ver 5.23) y diluir a 250mL con agua. Utilizar 50 mL de la disolución de hidróxido de sodio (1,25N) (5.23) como blanco. Desarrollar el color de las disoluciones estándares y el blanco como se indica en la sección 9.7, medir la absorbancia a 620 nm, en celdas de 1 cm a 5 cm de paso óptico de luz
- 8.1.2 Graficar los valores de absorbancia obtenidos contra la concentración de las disoluciones estándar, evaluar la calidad de la curva obteniendo el coeficiente de correlación.

8.2 Método potenciométrico

8.2.1 Potenciómetro.

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

- 8.2.2 Curva de calibración para un intervalo de trabajo (0,025 a 2,5 mg CN<sup>-</sup>/L). Preparar una serie de 4 estándares de CN<sup>-</sup> que contengan de 0,025 mg CN<sup>-</sup>/L a 2,5 mg CN<sup>-</sup>/L, aforados a 100 mL con disolución diluida de hidróxido de sodio (ver inciso 5.41), y preparar en blanco con la misma disolución de hidróxido de sodio. Esta curva es un ejemplo, puede emplearse otro intervalo de concentraciones, según se requiera.

- 8.2.3 Transferir 100 mL de cada disolución estándar de cianuros en vasos de 250 mL, mezclar usando un agitador magnético.

- 8.2.4 Sumergir el electrodo disponible en cada disolución estándar, la cual debe estar en permanente agitación; iniciar con la de menor concentración (p.e. 0,025 mg CN<sup>-</sup>/L).

- 8.2.5 El electrodo empleado debe permanecer en la disolución estándar hasta que la lectura se estabilice. Después de la lectura lavar el electrodo con agua.

- 8.2.6 Graficar el potencial medido (mV) contra el logaritmo negativo de la concentración de cianuros. (-log |CN<sup>-</sup>|)

**9 PROCEDIMIENTO**

9.1 Procedimiento de destilación para muestras sin sulfuros

- 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 50mL de hidróxido de sodio (1,25N) (5.23) colocarla dentro del tubo de adsorción y añadir agua hasta que la espiral esté cubierta.

Montar el equipo de destilación tal como se muestra en la figura 1 o similar.

- 9.1.2 Ajustar la fuente de vacío, empezar con un flujo de aire lento que entre por el matraz de ebullición y dejar que se estabilice en dos burbujas de aire por segundo desde el tubo de entrada, y continuar a partir de 9.4
- 9.2 Procedimiento de destilación para muestras conteniendo sulfuros
- 9.2.1 Colocar 500 mL de muestra o una alícuota en un matraz de ebullición de 1 L. Colocar 50 mL de hidróxido de sodio (1,25N) (5.23), dentro del tubo de adsorción. Añadir 25 mL de la disolución de acetato de plomo (5.24) al tubo de adsorción de sulfuros.
- Montar el equipo de destilación tal como se muestra en la figura 2 o similar.
- 9.2.2 Ajustar la fuente de vacío, empezar con un flujo de aire lento que entre por el matraz de ebullición y dejar que se estabilice en dos burbujas de aire por segundo desde el tubo de entrada, el burbujeo debe mantenerse estable durante todo el tiempo de la ebullición (puede ser necesario ajustar el flujo de aire). Continuar como se indica a partir de 9.4
- 9.3 Si se sospecha que las muestras contienen  $\text{NO}_3^-$  y/o  $\text{NO}_2^-$  adicionar 2 g de ácido sulfámico (5.4) después de que la tasa de entrada de aire se ha estabilizado. Mezclar por 3 min antes de la adición de ácido sulfúrico (5.25), como se indica en 9.4
- 9.4 Lentamente añadir 50 mL de ácido sulfúrico (1:1) (5.25) 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. Verter 20 mL de la disolución de cloruro de magnesio (II) (ver inciso 5.34) dentro del tubo de entrada de aire y lavar con agua.
- 9.5 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 fuente de vacío.
- 9.6 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.
- 9.7 Procedimiento de análisis
- 9.7.1 Método espectrofotométrico Piridin-Pirazolona.
- 9.7.2 Tomar una alícuota de 50 mL o menor de la disolución de adsorción y transferir a un matraz volumétrico de 100 mL; si se toman menos de 50 mL, diluir a 50 mL con disolución de NaOH 0,25N (5.35), añadir 15 mL de solución de fosfato de sodio (5.26) y mezclar. Añadir 0,5 mL de cloramina-T (5.32) y mezclar. Ver nota 1 y 2. Después de 1 a 2 min añadir 5 mL de disolución piridina-pirazolona (5.33) y mezclar. Aforar agua y mezclar
- 9.7.3 Leer la absorbancia a 620 nm después de 40 min.

NOTA 1 – Algunos destilados pueden contener compuestos que tengan

demanda de cloro. Aproximadamente 1 min después de la adición de la disolución de cloramina-T verificar la presencia de cloro residual, con papel indicador de KI-Almidón. Si la prueba es negativa, añadir 0,5 mL adicionales de disolución de cloramina-T. Verificar nuevamente la presencia de cloro residual.

NOTA 2 – Más de 0,5 mL de la disolución de cloramina-T, impedirá el desarrollo del color.

- 9.7.4 Utilizar un blanco preparado de igual forma que las muestras, sustituyendo la muestra por agua.
- 9.8 Método potenciométrico. Ion selectivo
  - 9.8.1 Encender el potenciómetro y permitir que se estabilice durante 30 min.
  - 9.8.2 Calibrar el potenciómetro.
  - 9.8.3 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 diluida de hidróxido de sodio (5.41) en un vaso de 250 mL.
  - 9.8.4 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.
  - 9.8.5 Mezclar cada disolución usando un agitador magnético.
  - 9.8.6 Sumergir los electrodos en la muestra.
  - 9.8.7 Los electrodos deben permanecer en la disolución hasta que la lectura se estabilice
  - 9.8.9 Retirar los electrodos, lavarlos con agua y secarlos, realizar esta operación entre cada lectura

## 10 CÁLCULOS

### 10.1 Método espectrofotométrico

10.1.1 Calcular la concentración de  $\text{CN}^-$  utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{mg CN}^- / \text{L} = \frac{y - b}{m} * F1 * F2$$

donde:

- y absorbancia leída de la curva
- b intercepción de la curva (con el signo que corresponda)
- m pendiente de la curva
- F1 factor de concentración de la destilación
- F2 factor de dilución en la determinación

10.1.2 Reportar los resultados en mg de  $\text{CN}^-$  /L con la precisión correspondiente.

## 10.2 Método potenciométrico

10.2.1 Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y obtener el coeficiente de correlación

10.2.2 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 $\text{CN}^-$ (expresada en mg/L).

## 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 destilarse por el procedimiento opcional descrito en 9.2

11.3 Se pueden obtener resultados altos en muestras que contienen nitratos y/o nitritos. Durante la destilación el nitrato y el nitrito, pueden ácido nitroso el cual reacciona con algunos compuestos orgánicos para formar oximas. Estos compuestos se descomponen bajo las condiciones de la prueba y forman HCN. La interferencia de nitratos y nitritos es eliminada con el pretratamiento con ácido sulfámico (ver 9.3)

## 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-SEMARNAT	Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales
NOM-008-SCFI	Sistema General de Unidades de Medida,
NMX-AA-003-SCFI	Aguas residuales - Muestreo.
NMX-AA-014-SCFI	Cuerpos receptores - Muestreo.
NMX-AA-089/1	Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario – Parte 1
NMX-AA-115-SCFI	Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos.
NMX-AA-116-SCFI	Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos.

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,

Método 335.2 "Cyanide, Total", Environmental Protection Agency, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 1980, pp 1-8

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 es equivalente a la EPA 335.2-1980

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

**FRANCISCO RAMOS GÓMEZ**