

NORMA MEXICANA NMX-AA-95-1986**CONTAMINACION ATMOSFERICA FUENTES FIJAS -
DETERMINACION DE CIANUROS EN GASES QUE FLUYEN POR UN
CONDUCTO- ETODO DE PIRAZOLONA****PREFACIO**

En la elaboración de la presente Norma participaron las siguientes Instituciones:

- SECRETARIA DE DESARROLLO URBANO Y ECOLOGIA
Subsecretaría de Ecología.
- PROCTER & GAMBLE
- MEXALIT, S.A.
- CAMARA NACIONAL DEL CEMENTO
Cementos Tolteca.
- CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE TRANSFORMACION.

**CONTAMINACION ATMOSFERICA - FUENTES FIJAS - DETERMINACION DE CIANUROS
EN GASES QUE FLUYEN POR UN CONDUCTO - METODO DE PIRAZOLONA.****1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION**

Esta Norma Mexicana establece el procedimiento para la determinación de la concentración y la emisión de cianuros en gases que fluyen a través de un conducto.

2.- REFERENCIAS

Esta Norma se complementa con las siguientes Normas Mexicanas vigentes:

NMX-AA-9 Determinación del flujo de gases en un conducto por medio del tubo pitot.

NMX-AA-10 Determinación de la emisión de partículas sólidas contenidas en los gases que se descargan por un conducto.

NMX-B-231 Industria Siderúrgica-Cribas de laboratorio para clasificación de materiales granulares-Especificaciones.

3.- RESUMEN

Se extrae una muestra representativa de los gases, los cianuros se absorben en una solución de acetato de zinc y se transforman en cloruro de cianógeno.

El cianógeno adquiere coloración azul al agregarle Piridina-Pirazolona. La intensidad se determina mediante espectrofotómetro.

4.- REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico, a menos que se indique otra cosa. Cuando se hable de agua, debe entenderse agua destilada o desmineralizada.

4.1 Solución de Cloramina "T".

Disolver 1.0 g de cloramina "T" en 100 cm³ de agua. Utilizar la solución preparada el mismo día de la cuantificación.

4.2 Piridina.

El manejo de la piridina y sus soluciones deben realizarse mediante Pipeta provista de perilla de succión y dentro de campana con ventilación mecánica local.

4.3 Bis-pirazolona (3.3 Dimetil - 1,1 - Difenil - 4,4 - Bi - 2 Pirazolona).

Disolver 0.05 g de Bis-pirazolona en 50 cm³ de piridina.

4.4 Pirazolona (3 metil - 1 fenil - 2 pirazolín - 5 ona).

Disolver 0.75 g de pirazolona en 250 cm³ de agua, agitando y calentando simultáneamente hasta 353 K (80 C).

4.5 Mezcla de Piridina - Pirazolona.

Mezclar 50 cm³ de bis-pirazolona (4.3) con 250 cm³ de pirazolona (4.4); almacenarla en recipientes como ámbar. Preparar la solución nueva, cada tres días.

4.6 Acido acético Glacial.

4.7 Solución Absorbadora de Acetato de Zinc.

Disolver 20 g de acetato de zinc en 1000 cm³ de agua.

4.8 Hidróxido de Sodio (NaOH) 0.2 M.

Disolver 8 g de NaOH en 1000 cm³ de agua.

4.9 Solución reguladora de pH.

Disolver 3.1 g de ácido bórico en 100 cm³ de agua. Agregar 10 cm³ de NaOH 0.2 M y agitar. El pH de esta solución debe ser de 7.8.

4.10 Solución de K₂CrO₄.

Disolver 25 g de la sal en 500 cm³ de agua. Esta solución contiene 50 g/dm³.

4.11 Solución de Rodamina.

Disolver 0.02 g de (p-dimetilamino-benzal rodamina) en 1000 cm³ de acetona y agitar hasta disolución total.

4.12 Solución patrón de CN.-

4.12.1 Disolver 2.51 g de KCN en 1000 cm³ de agua. esta solución contiene 1000 g de CN /cm³.

4.12.2 Valoración volumétrica.

La concentración real de la solución de cianuros debe hacerse por titulación con AgNO_3 0.0192 N que es equivalente a $1000 \mu\text{g}$ de CN^-/cm^3 .

4.12.3 Solución normalizada de cloruros.

Tomar exactamente 1.6485 g de cloruro de sodio (NaCl) previamente secado en la estufa a 413 K (140C) durante 1 h; transferir a un matraz volumétrico de 1000 cm^3 , disolver en agua y aforar. Esta solución contiene $1000 \mu\text{g}$ de Cl^-/cm^3 .

4.12.4 Solución normalizada de AgNO_3 , 0.0192 N. Tomar 5 g aproximadamente de cristales de nitrato de plata (AgNO_3), pulverizar en un mortero y llevar a masa constante en la estufa a 313 K (40C). De la sal seca, pesar 3.1265 g, transferir a un matraz volumétrico de 1000 cm^3 , disolver en agua, aforar y homogeneizar. Esta solución debe preservarse de la luz y almacenarse en un frasco de vidrio ámbar con tapón esmerilado.

4.12.5 Normalización de la solución de AgNO_3 .

De la solución normalizada de NaCl tomar una alícuota de 25 cm^3 ; transferirla a un matraz Erlenmeyer de 250 cm^3 ; agregar 1 cm^3 de solución indicadora de cromato de potasio y determinar la normalidad de la solución de nitrato de plata hasta la aparición de un precipitado color café rojizo pálido.

La normalidad de la solución se calcula por la fórmula siguiente:

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{\text{gNaCl (en alícuota)} \times 1000}{\text{cm}^3 \text{ de AgNO}_3 \times 58.5}$$

4.12.6 Método de Mohr (alternativo).

4.12.6.1 Solución de KCl .

Recristalizar la sal tres veces con agua; secar a 383 K (110 C) y luego calentar hasta cerca de 773 K (500 C) hasta peso constante. El peso equivalente de KCl es igual a 74.555.

4.12.6.2 Valoración de la solución de AgNO_3 .

Pesar exactamente suficiente cantidad de KCl para gastar en la valoración cerca de 40 cm^3 (aproximadamente 0.3 g para solución 0.1 N) y transferir a un matraz Erlenmeyer con tapón esmerilado de 250 cm^3 con 40 cm^3 de agua.

Añadir 1 cm^3 de la solución de K_2CrO_4 (4.10) determinar la normalidad del nitrato de plata hasta que aparezca un color café rojizo pálido; anotar el volumen de solución de AgNO_3 requerida para producir el punto final. Del valor de este volumen restar el que corresponda para producir el punto final de una dilución de un cm^3 del indicador K_2CrO_4 en 75 cm^3 de agua.

Del volumen de la solución de AgNO_3 , calcular su normalidad con la fórmula siguiente:

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{\text{g KCl} \times 1000}{\text{cm}^3 \text{ AgNO}_3 \times 74.555}$$

3

4.12.7 Valoración de la solución inicial de cianuro (4.12).

Tomar una alícuota de 10 cm³ de esta solución; transferirla a un matraz Erlenmeyer de 500 cm³; agregar 240 cm³ de agua y 0.5 cm³ de solución indicadora de rodamina (4.11); transferir a un vaso de precipitado de 200 cm³; agregar 1000 cm³ de acetona y agitar hasta disolución total. Valorar la solución de cianuro con la solución de AgNO₃ 0.0192 hasta el cambio de color amarillo a rosa tenue. La concentración de esta solución se calcula con la fórmula siguiente:

$$\mu \text{ gCN /cm}^3 = \frac{V:N}{\text{AgNO}_3} \times 100 \times 26$$

En donde:

V = Volumen de la solución de AgNO₃ gastado en la valoración.

Preparar un testigo de agua y proceder como se indicó antes.

5.- APARATOS Y EQUIPO

- 5.1 Tren de muestreo para cianuros como el que se indica en la Fig. 1.
- 5.2 Espectrofotómetro para operar a 620 nm.
- 5.3 Agitador magnético - térmico.
- 5.4 Balanza analítica.
- 5.5 Probeta graduada de 50 cm³.
- 5.6 Matraces volumétricos de 1000, 250, 100 y 50 cm³.
- 5.7 Pipetas volumétricas de 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2 y 1 cm³.
- 5.8 Recipientes adecuados y suficientes para todas las muestras y estándares.
- 5.9 Embudo para filtración.
- 5.10 Papel filtro.
- 5.11 Centrífuga.
- 5.12 Cronómetro con graduaciones de 0.1 s.
- 5.13 Material común de laboratorio.

6.- CURVA DE CALIBRACION

Diluir 10 cm^3 de la solución patrón de trabajo (4.10) a 100 cm^3 en un matraz volumétrico completando el volumen con solución de acetato de zinc; esta solución contiene $1 \mu\text{g}$ de $\text{CN}(\text{ /cm}^3$. En matraces volumétricos de 50 cm^3 colocar 0, 2, 4, 6, 8, 10 y 12 cm^3 de solución patrón diluida, completando los 50 cm^3 con solución de acetato de zinc; estos estándares contienen 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20 y $0.24 \mu\text{gCN}(\text{ /cm}^3$ respectivamente.

Poner 10 cm^3 de acetato de zinc y 10 cm^3 de cada uno de los estándares finales en siete tubos de ensaye; adicionar a cada uno de ellos 5 cm^3 de solución reguladora, además 0.2 cm^3 de cloramina "T" y agitar; esperar 1 minuto. Agregar 5 cm^3 de la mezcla de piridina pirazolona a cada tubo y agitar; esperar 20 minutos, adicionar 0.2 cm^3 de ácido acético glacial y agitar de nuevo. Ajustar el espectrofotómetro a 0 con el estándar 0.00 y medir las absorbencias con una longitud de onda de 620 nm utilizando la celda de 10 nm de cada uno de los estándares. Con las absorbencias correspondientes a los estándares y sus respectivas concentraciones de CN, se traza la curva de calibración en papel milimétrico.

7.- MUESTREO

7.1 Preparación del tren de muestreo.

7.1.1 Montar los cuatro impactores en serie, de acuerdo a lo que se muestra en la Fig. 1. Colocar en el primero y en el segundo 100 cm^3 de la solución absorbidora (4.7); dejar vacío el tercer impactor y en el cuarto, colocar 200 g de gel de sílice.

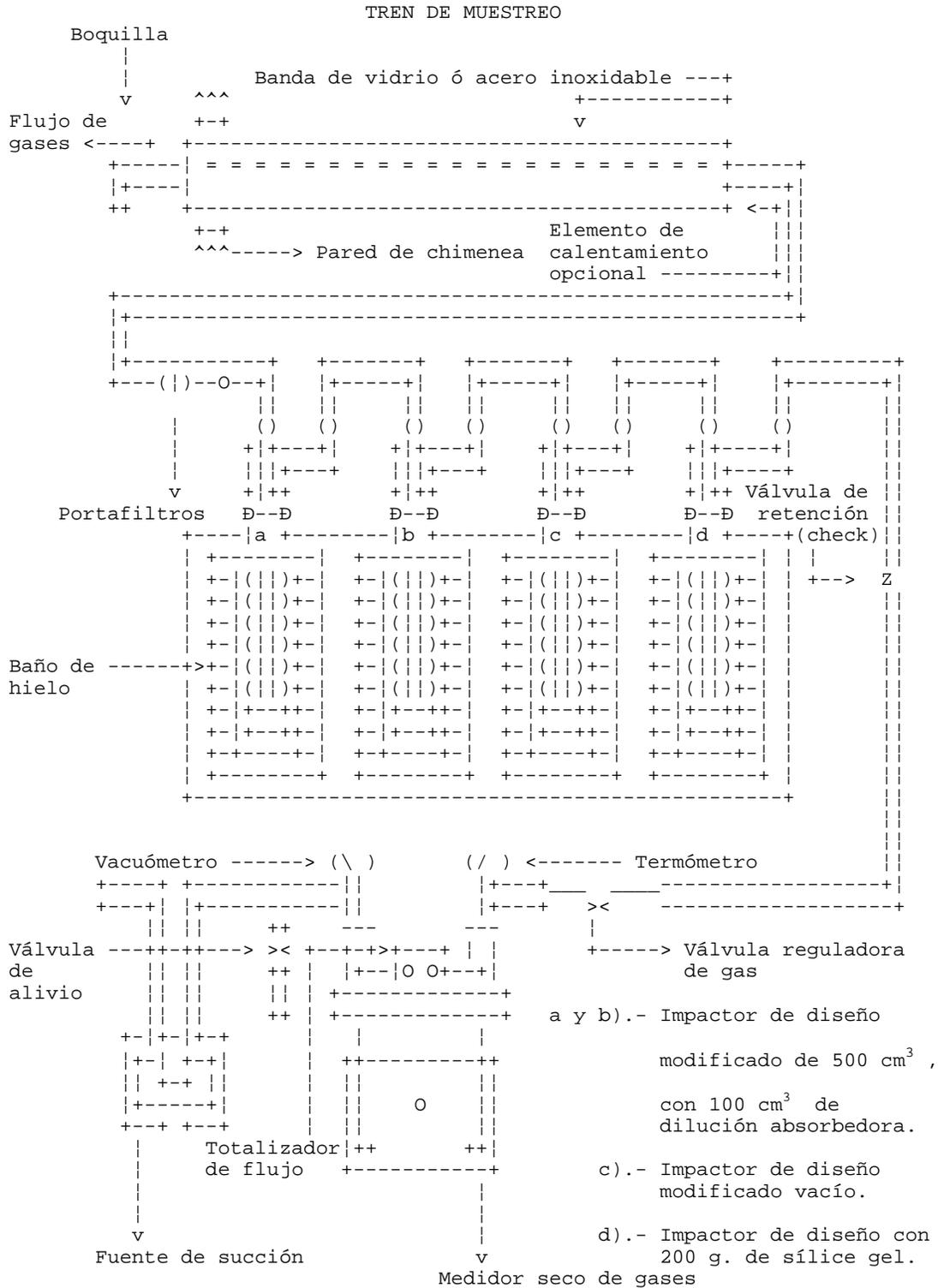
7.1.2 Conectar la sonda y el resto del tren de muestreo tal como se muestra en la Fig. 1.

7.1.3 Verificar la hermeticidad del tren de muestreo colocando un tapón en la entrada de la sonda de muestreo; hacer funcionar la fuente de succión hasta que la lectura del manómetro llegue a su valor máximo estable. Cerrar la válvula reguladora de flujo; detener la fuente de succión, después de lo cual la lectura del manómetro no debe variar durante por lo menos 30 segundos, de lo contrario será indicativo de que existen infiltraciones, las que se deben localizar y eliminar totalmente.

7.2 Toma de la muestra.

7.2.1 Previamente seleccionando el sitio de muestreo y el número de puntos de medición, determinar la velocidad de la corriente gaseosa en cada uno de ellos, de acuerdo con la NOM-AA-9; verificar las condiciones físicas de la corriente; si en la misma existen partículas, efectuar la colección de la muestra de acuerdo al procedimiento señalado en la NOM-AA-10.

7.2.2 Colocar la sonda previamente calentada a 378 K (105 C) en el sitio seleccionado; poner en marcha la fuente de succión y el cronómetro.



7.2.3 Controlar el gasto de muestreo a 20 dm³ /min., y muestrear durante 5 minutos en cada punto.

7.2.4 Durante el muestreo, registrar y anotar en cada punto

Presión barométrica.

Temperaturas ambientales de bulbo seco.

Temperaturas ambientales de bulbo húmedo.

Condiciones de presión y temperatura en el medidor seco de gases.

Volumen de muestra tomado en cada punto.

7.2.5 Al finalizar el muestreo, girar la sonda 180° y permitir el paso de aire no contaminado con un gasto aproximadamente igual al volumen interno del tren de muestreo para purgarlo. Detener la fuente de succión y el cronómetro.

8.- PROCEDIMIENTO

8.1 Preparación para la cuantificación de CN(.

8.1.1 Transferir el contenido de los dos primeros impactores a un matraz volumétrico de 500 cm³ ; lavar los impactores y las conexiones, recibiendo el agua del lavado en el matraz; completar con agua y homogeneizar.

8.1.2 Filtración o centrifugado.

Tomar una alícuota de la muestra de 20 cm³ ; eliminar por filtración o por centrifugación el sulfuro de zinc en caso que lo contenga.

8.2 Determinación del contenido de CN.

Colocar 10 cm³ de la muestra filtrada en un tubo de ensaye; agregar 10 cm³ de solución de acetato de zinc y 5 cm³ de solución reguladora y agitar; adicionar 0.2 cm³ de cloramina "T" y volver a agitar; esperar un minuto; agregar 5 cm³ de la mezcla piridina-pirazolona. Agitar y dejar reposar 20 minutos para permitir que se desarrolle el color; adicionar 0.2 cm³ de ácido acético glacial y agitar.

Determinar la absorbancia tal como se indica en el capítulo 6.

Por medio de la curva de calibración, determinar la concentración en µg CN /cm³ .

9.- CALCULOS

Calcular la concentración de CN en la corriente de gases, mediante la siguiente fórmula:

$$C_{CN} = \frac{(C_m - C_t) \cdot V_o \cdot V_2}{U \cdot V_1}$$

En donde

C_{CN} = Concentración de CN en la corriente de gases, muestras expresadas en µ g/m³ .

C_m = Concentración de CN en la muestra problema determinada mediante la curva de calibración y expresada en µ g/cm³ .

C_t = Concentración de la muestra testigo determinada mediante la curva de calibración, en $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

V_o = Volúmenes de disolución absorbidora utilizada en cm^3 .

V_1 = Volumen al que se lleva por aforo la alícuota tomada, según (8.2) en cm^3 .

V_2 = Volumen de la alícuota tomada según (8.1.2.) en cm^3 .

U = Volumen de gases muestreado en m^3 .

NOTA: Si no se requiere de diluciones de la muestra problema, debe eliminarse el último término de la ecuación anterior.

10.- BIBLIOGRAFIA

- 1) Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water 13th ed; p. 404.
- 2) Epstein, J; "Estimation of Microquantities of Cyanide, Analytical Chemistry, 19, 272.