

NUMERO

--	--	--

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
**INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA**

---

CONVENIO DE COLABORACION ENTRE EL INSTITUTO  
GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA Y LA UNIVERSIDAD  
POLITECNICA DE MADRID A TRAVES DE SU ESCUELA  
TECNICA SUPERIOR DE INGENIERO DE MINAS, PARA  
LA PUESTA A PUNTO Y OPTIMIZACION DE TECNICAS  
DE LABORATORIO Y EJECUCION DE ANALISIS Y EN-  
SAYOS.

---



45009



## Ministerio de Industria y Energía

Instituto Geológico y Minero de España

TITULO: Convenio de Colaboración entre el Instituto Geológico y Minero de España y la Universidad Politécnica de Madrid a través de su Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, para la puesta a punto y optimización de Técnicas de Laboratorio y ejecución de análisis y ensayos.

### 2.- Objetivos del Convenio

Con las actividades a realizar dentro de este Convenio de Colaboración se pretenden lograr los siguientes objetivos: muchos de ellos relacionados con análisis que el IGME debe realizar debido a disposiciones legales vigentes.

- Optimización de la técnica cromatográfica para la determinación de pesticidas organoclorados.
- Puesta a punto y optimización de los análisis cromatográficos de difenilos clorados.
- Optimización de la determinación por Absorción Atómica del mercurio, arsénico y selenio contenidos en aguas.
- Puesta a punto y optimización de las técnicas de análisis granulométricos hasta tamaños submicrónicos.



## Ministerio de Industria y Energía

Instituto Geológico y Minero de España

- Optimización de técnicas para la determinación de wolframio en campañas geoquímicas.
- Puesta a punto y optimización de la determinación de fenoles.
- Optimización de ensayos de concentración de minerales por flotación.
- Optimización de ensayos de separación de minerales por líquidos densos.
- Optimización de técnicas geofísicas.
- Realización de análisis sobre muestras de agua con un promedio de 15 determinaciones por muestra.
- Realización de análisis de elementos contenidos en rocas y minerales.

### 3.- Presupuesto

El presupuesto de este proyecto importa la cantidad de catorce millones doscientas mil pesetas (14.200.000).

### 4.- Consecución de los objetivos del Convenio

Las necesidades del Instituto Geológico y Minero de España en materia de análisis y ensayos, hicieron necesaria la colaboración de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas suscribiéndose, entre dichos Organismos,



Ministerio de Industria y Energía

Instituto Geológico y Minero de España

un convenio para hacer efectiva tal colaboración.

Se llevaron a cabo una serie de operaciones para acondicionar los locales en los que se habrían de instalar las máquinas e instrumentos de laboratorio, que fueron utilizados indistintamente por el personal que para ello se eligió y se consiguieron, de una forma satisfactoria los siguientes objetivos:

- Optimización de la técnica cromatográfica para determinación de pesticidas organoclorados.
- Puesta a punto y optimización de los análisis cromatográficos de difenilos clorados.
- Optimización de la determinación por Absorción atómica del mercurio, arsénico y selenio contenidos en aguas.
- Puesta a punto y optimización de las técnicas de análisis granulométricos hasta tamaños submicrónicos.
- Optimización de técnicas para la determinación de Wolframio en campañas geoquímicas.
- Puesta a punto y optimización de la determinación de fenoles.
- Realización de análisis sobre muestras de agua ( 1800 determinaciones)



Ministerio de Industria y Energía  
Instituto Geológico y Minero de España

- Realización de análisis de elementos en rocas y minerales (2405 determinaciones).

Como puede apreciarse han dejado de cumplirse tres de los puntos correspondientes a los objetivos, por falta de medios materiales y se han hecho menos de las determinaciones analíticas previstas, por lo que se deviene 1.526.700 pts. correspondientes a los mismos.

Madrid, 4 de Enero de 1983

Fdo.: Jesús García Garzón

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
**INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA**

DETERMINACION DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS EN EL AGUA

---



# DETERMINACION DE PESTICIDAS EN EL AGUA, POR CROMATOGRAFIA DE GASES.-

## INTRODUCCION

Ante la necesidad de analizar en las aguas de bebida, la existencia de sustancias contaminantes, entre ellas las de los residuos de pesticidas, cuya importancia cada vez es mayor, de forma que en la última reglamentación técnico-sanitaria, publicada en el B.O.E. nº 226, con fecha 21 - Septiembre 1981, para la elaboración, circulación y comercio de las aguas de bebida envasadas, fija con carácter obligatorio en su artículo 15, los límites y características que deben poseer éstas, entre las cuales nos señala la ausencia de pesticidas y difenilos policlorados. Asimismo en virtud de lo dispuesto en el "Ley de Minas" del 21 de Junio de 1973, es competencia del Instituto Geológico y Minero de España su análisis.

A la vista de lo expuesto, se decide poner en marcha los me dios necesarios para llevarlo a cabo.

Consultados trabajos sobre el tema, se observa que en todos ellos la técnica utilizada para su determinación es la "Cromatografía de gases".

El análisis de pesticidas en el agua por medio de la cro ma to gra fia de gases, ha adquirido un gran desarrollo debido a la puesta a punto de detectores específicos que permiten investi-

gar distintos tipos de pesticidas, y en concentraciones del orden de nanogramos en un litro de agua.

Algunos pesticidas órgano-clorados como el DDT, Aldrin, Heptaclor, que son desde hace bastante tiempo prohibidos en toxicología a causa de su bioacumulación en los tejidos y a su permanencia en el ambiente, han ido desapareciendo, en su uso y es cada vez menos frecuente encontrarlos en el agua.

Por el contrario, los problemas de contaminación debido a los difenilos policlorados subsisten, y la utilización de insecticidas, herbicidas, etc. se emplean cada vez más.

Los residuos de pesticidas presentes en el agua se pueden clasificar en tres grupos:

- A - Insecticidas órgano-clorados y difenilos
- B - Insecticidas órgano-fosforados y tiofosforados
- C - Herbicidas.

Cada uno de estos grupos se determinan separadamente, después de una extracción selectiva y con un detector específico.

Hay distintos tipos:

- Detector de captura de electrones
- Detector de ionización de llama
- Detector termoiónico..... (entre otros).



### GENERALIDADES

En el análisis de pesticidas, nos encontramos con numerosos problemas que hay que tener en cuenta.

Los compuestos órgano-clorados son muy poco solubles en agua, los tiofosforados son algo más, pero no mucho. Por eso su dificultad en el análisis del agua, teniendo que recurrir a su extracción mediante disolventes.

Las concentraciones a utilizar son generalmente del orden de microgramo/litro (ppb), debido a la poca solubilidad en el agua de los pesticidas. Sin embargo, se puede mejorar la sensibilidad de la determinación trabajando sobre un gran volumen de agua y concentrando los extractos, pero las técnicas de concentración deben ser cuidadosamente elegidas para no perder ni alterar los pesticidas en el extracto.

La sensibilidad y el poder de separación de la cromatografía de gases, es grande, pero a veces limitada por la aparición de picos parásitos, debidos a contaminantes externos introducidos a lo largo de la manipulación y capaz de enmascarar el producto buscado. Por lo que se impone una gran minuciosidad en la preparación de los extractos.

Al dar los resultados de un análisis de pesticidas, conviene siempre señalar, el límite de detección de la técnica, -

que es función de las condiciones de trabajo utilizadas.

La ausencia de respuesta en cromatografía en fase gaseosa, no permite concluir de una manera absoluta la ausencia del producto buscado, sino solamente afirmar que no está presente en la muestra analizada, en una concentración superior al límite de detección, puesto de partida.

El cero absoluto no existe pero el retroceso de los límites de sensibilidad, permite bajar en ciertos casos hasta  $10^{-12}$  gramos, lo que rebasa ampliamente los límites de los residuos generalmente dados en toxicología.

#### MATERIAL NECESARIO EN EL LABORATORIO.-

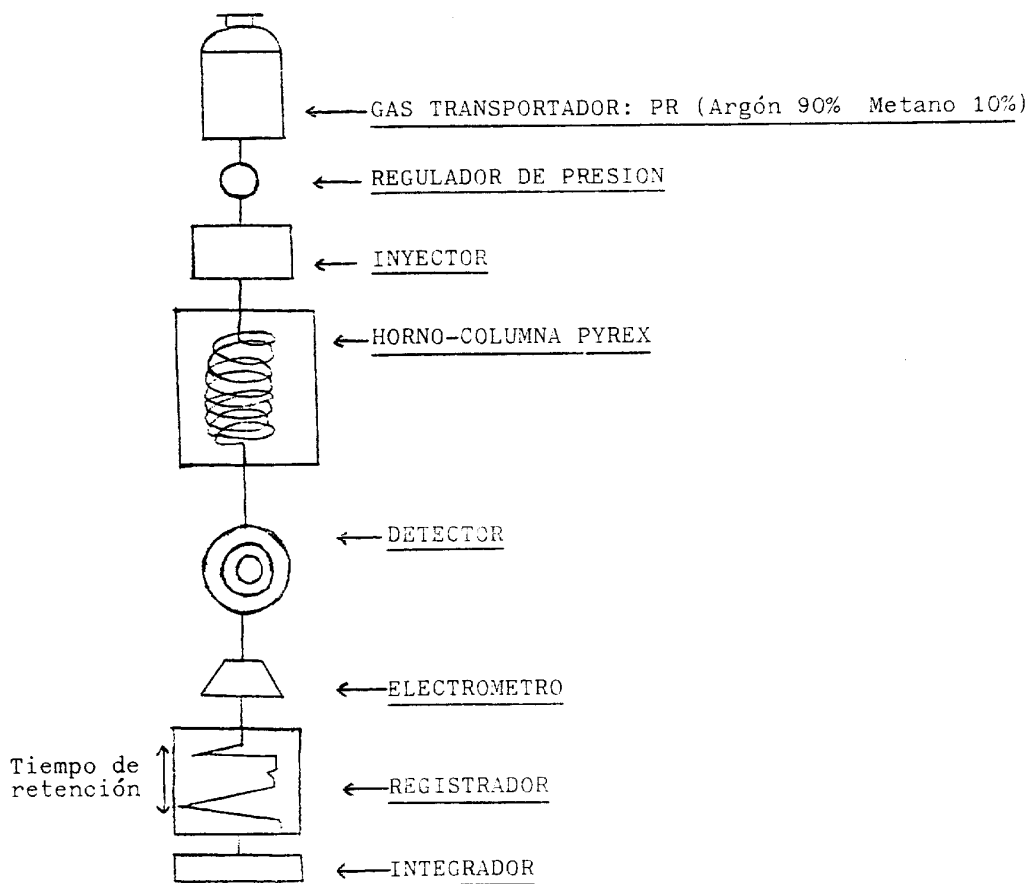
##### 1.- CROMATOGRAFO DE GASES

Este aparato consta fundamentalmente de:

a) Un inyector que puesto a temperatura suficiente, vaporiza el extracto inyectado (2 a 5  $\mu$ .l) el cual es arrastrado por el gas transportador (Nitrógeno, Helio ó Argón).

b) Una columna, a través de la cual pasa el gas transportador con el extracto vaporizado. Esta columna está colocada en un horno con termostato, que tiene una temperatura programada, y va subiendo progresivamente.

La muestra pasa a través de ella separándose en sus componentes, cada uno por separado y al llegar al detector se origina una variación de corriente que es ampliada por el electrometro y registrada bajo la forma de un pico sobre el cromatograma.



La altura de pico está en función de la concentración y del gradiente de elución del pesticida en la columna.

El tiempo de retención, en una columna, sobre una fase

dada y en condiciones de trabajo determinadas (temperatura, presión, flujo) que caracteriza cada producto, permite su identificación.

Como el tiempo de retención es función de la naturaleza de las columnas utilizadas, se determina generalmente, el tiempo de retención relativo, por comparación con un patrón de referencia que para los órgano-clorados es el Aldrin, y para los fosforados es el Parathión.

Para efectuar el análisis cuantitativo de un pesticida se mide sobre el cromatograma la altura de pico ó se calcula su superficie, pero ésta se obtiene directamente si el registrador está conectado a un integrador, y el resultado se obtiene por comparación con la señal de un cromatograma obtenido para una solución patrón que se toma como referencia inyectada en las mismas condiciones.

Es importante ante todo, asegurar que se trabaja con unos límites de concentraciones donde la respuesta del detector es lineal.

Sin embargo, aunque hemos dicho que la puesta a punto de los nuevos detectores específicos que se utilizan en cromatografía de gases, mejoran la sensibilidad de las determinaciones y permiten confirmar resultados dudosos, eliminando interferencias, en los casos difíciles sólo el acoplamiento "croma

tógrafo de gases-espectrómetro de masas" permite aclarar completamente ciertas dudas.

El cromatógrafo utilizado en nuestro laboratorio es un H.P. 53-40, con dos detectores:

- Detector de captura de electrones
- Detector de ionización de llama.

Hay que considerar dentro del cromatógrafo, por su importancia dos componentes:

- Detectores
- Columnas.

#### I.1.- DETECTORES

Los detectores empleados en cromatografía de gases, son transductores de concentración. Miden la variación de concentración de las sustancias eluidas en el seno del gas portador y nos ofrecen una señal eléctrica proporcional, fácilmente medible y registrable en función del tiempo.

Han de tener tres propiedades fundamentales:

- Sensibilidad
- Linealidad
- Rapidez de respuesta.

Esto se cumple en estos dos tipos de detectores.

I.1.1.- Detector de captura de electrones: Es un detector selectivo que da respuesta para compuestos con átomos de elevada afinidad electrónica, lo cual lo hace muy apropiado para la detección cromatográfica de plaguicidas, gracias a la elevada sensibilidad, especialmente para los derivados halogenados.

Esta sensibilidad y eficiencia dependen de la eficacia de la fuente radiactiva y del rendimiento de captura electrónica y recombinación de iones.

Igualmente debe controlarse:

- Voltaje de excitación
- Caudal del gas portador
- Temperatura de trabajo
- Fase estacionaria de la columna.

El detector de captura de electrones contiene una fuente radiactiva, tritio ó  $Ni^{63}$ , en nuestro caso  $Ni^{63}$ , emite radiaciones  $\beta$ , que ioniza al gas portador, liberando electrones.

Por eso, toda sustancia electrófila al llegar al detector capta electrones y origina una corriente de respuesta que transmite al registrador, bajo la forma de un pico.

Para la sensibilidad de este detector es fundamental la limpieza del mismo y no sobrepasar los 180-200°C, pues la vida

de la fuente radiactiva se reduce seriamente.

I.1.2.- Detector de ionización de llama: Se funda en una llama de hidrógeno y aire, que puede dar lugar a una corriente de ionización muy débil, pero capaz de ser puesta de manifiesto mediante un diseño electrónico adecuado.

La aparición de una sustancia orgánica en la llama de hidrógeno-aire, provoca un fuerte aumento de la corriente de ionización, una "ionización química", en la zona de reacción de la llama a una temperatura poco alta.

I.1.3.- Detector termoiónico: Es una modificación del de llama de hidrógeno, tiene sensibilidad muy elevada para los componentes de fósforo y también halogenados. La linealidad de este detector no está garantizada, lo que obliga a obtener curvas de calibración, para cada sustancia.

## I.2.- COLUMNAS

Las columnas del cromatógrafo, para el análisis de pesticidas han de ser de vidrio Pyrex, con una fase estacionaria colocada sobre un soporte inerte, cuyo tamaño de grano varía entre 80, 100 ó 120 mallas.

Entre las fases estacionarias, las más eficaces para la separación de pesticidas son:

- Fases no polares: DC-200, SF-96, OV-1, OV-101
- Fases medianamente polares: QF-1, OV-17, ó en mezcla
- Fases polares: Carbowax - 20 M.

La eficacia de una columna para un determinado producto está definida por el nº de platos teóricos.

$$N = \frac{L}{H} = \frac{t_R^2}{r^2} \quad \text{Cuanto } > N, + \text{ eficacia}$$



"Altura equivalente a un plato teórico"

El tiempo de retención de un pesticida en una columna hasta que llega al detector, depende del coeficiente de reparto entre la fase estacionaria y el gas transportador, por eso el tipo de columna es muy importante.

Este coeficiente de reparto, determina la retención de un pesticida en la columna y el tiempo que tarda en llegar al detector.

## II.- MATERIAL DE LABORATORIO

Los materiales plásticos excepto el Teflón, totalmente inerte son excluidos porque son susceptibles de ceder plastificantes al agua, y falsear el análisis cromatográfico. De igual



forma los recipientes de toma de muestras y el material de análisis serán de vidrio borosilicado, limpiándolo con mezcla sulfocrómica y secados en estufa dos horas a 400°C, para eliminar toda materia orgánica.

- MATERIAL -

- Embudos de decantación de 2 litros
- Pipetas
- Aparato de destilación Kuderna Danisch
- Matraces de 250 c.c.
- Matraces colectores
- Probetas
- Embudos
- Microjeringas de 10  $\mu$ . l. como máximo
- Baño María
- Placa calefactora
- Vasos
- Columnas
- Lana de vidrio

- REACTIVOS -

Han de ser todos muy puros, especiales para cromatografía, de forma que no introduzcan interferencias y su manipulación ha de ser muy cuidadosa.

- Hexano
- Eter etílico
- $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  granular anhidro
- Florisil activado a 650°C dos horas/conservac. a 130°C.

- CONDICIONES PARA LA TOMA DE MUESTRAS -

Se utilizan frascos de vidrio de buena calidad con tapón de teflón, de tres litros aproximadamente de capacidad, se llenan en el lugar de toma de la muestra, y se realizan lo antes posible los análisis por las posibles transformaciones de los pesticidas.

No tener las botellas a temperaturas altas, mejor en frigorífico.

Para lavar el material, utilizar agua destilada, mezcla sulfocrómica y hexano.

III.- PREPARACION DE PATRONES

Una vez puesto a punto el laboratorio, material, reactivos y elegida la técnica de análisis, hay que tener patrones de aquellos pesticidas que vamos a analizar y hacer con todos ellos, unas soluciones patrones de unas concentraciones aproximadas a los límites permitidos.

Se programan las condiciones de temperatura, flujo etc., del cromatógrafo para cada columna utilizada. Una forma de identificación es la contrastación de los tiempos de retención en dos columnas de características diferentes.

Primero se inyectan soluciones patrones individuales para saber los tiempos de retención de cada uno de ellos y luego la

solución total.

Las diluciones se hacen con hexano que es el disolvente con que se hará la extracción.

La cantidad que se inyecta puede ser de 3 a 5  $\mu$  l.

#### TECNICA DE ANALISIS PARA PESTICIDAS ORGANOCORADOS

Se utiliza la empleada por el ASTM Standards (American Society for Testing and Material) para la determinación de pesticidas organoclorados en el agua.

Para la extracción de los pesticidas organo-clorados se utiliza hexano y éter etílico.

Se parte de 1 litro de agua como mínimo, recogida en frasco de vidrio borosilicado y con tapón de teflón.

1) Se vierte 1 litro del agua problema en un embudo de decantación de dos litros. Se le añade 60 cc. de una mezcla de hexano y éter etílico en la proporción del 85% y 15% respectivamente.

1 litro de H<sub>2</sub>O + 60 cc.  $\left\{ \begin{array}{l} 85\% \text{ Hexano} \\ 15\% \text{ Eter etílico.} \end{array} \right.$

2) Se agita vigorosamente durante dos minutos y se espera a que se formen dos capas:

- a) Inferior: agua
- b) Superior: hexano + éter + pesticidas.

3) Abrimos la llave del embudo y recogemos el agua en el recipiente original y la fase hexánica en un matraz ó vaso V de 250 cc.

Con el agua que acabamos de recoger se vuelve a repetir los pasos 1,2,3, volvemos a recoger el agua y la fase hexánica aquí obtenida se agrega al matraz (V), que contiene la anterior.

Con el agua que acabamos de recoger se vuelve a verter en el embudo y se le añaden 35 ml. de una disolución saturada de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  y 60 ml. de hexano. Se agita 2 minutos, igual que antes y la capa de agua se puede tirar. La fase hexánica se recoge con las dos anteriores en el matraz (V).

La disolución saturada de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  sirve para romper la emulsión.

#### TRATAMIENTO DE LA FASE HEXÁNICA.-

A través de unas columnas de vidrio en las que se ha puesto  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ , granular y en el fondo un tapón de algodón empapado en hexano se hace pasar toda la fase hexánica muy lentamente. Una vez pasados los pesticidas (extracto), se vierte sobre la columna un poco de hexano para arrastrar los que hubieran podido quedar. (El  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  absorbe el agua que hubiera podido pasar al extracto y así sólo nos queda hexano + éter + pes

ticidas).

Una vez recogido todo el extracto se lleva a un equipo KUDERNA-DANISH, con baño de vapor, para destilar el hexano.

Se pone a 60° de temperatura, a la cual destila el hexano.

Una vez hecho esto, el contenido que nos queda en el matraz colector se lleva a un Baño María, también a 60°, hasta - que el contenido se concentre, aproximadamente a 1 ml.

De esta cantidad tomamos 3  $\mu$  l. y se inyecta en el romatógrafo y nos dará los resultados, respecto a la solución pa-trón de concentración conocida, que previamente habíamos inyectado y calibrado.

Los resultados obtenidos en 1 ml. se dividen por 1.000, para referirlos al litro de agua del que hemos partido.

$$\text{ppm agua} = \frac{\text{ppm extracto}}{1.000}$$

como siempre, hay un error en el análisis

$$\text{ppm agua} = \frac{\text{ppm extracto}}{1.000} \cdot \text{coeficiente de extracción.}$$

Siempre refiriéndonos a 1 litro de agua y a 1 cc. de ex-tracto.

Sin embargo el extracto que hemos analizado puede estar contaminado por trazas de ftalatos y difenilos y en este caso, se procede a una cromatografía en columna utilizando el poder separador del FLORISIL pero este adsorbente debe cumplir una serie de condiciones para su uso. Debe conservarse fuera de la humedad y de la luz; ha de ser previamente activado por calentamiento a  $650^{\circ}\text{C}$ , durante dos horas y conservado en estufa a  $130^{\circ}\text{C}$ .

#### PURIFICACION DEL EXTRACTO.-

Se diluye el extracto obtenido (1 ml.) hasta 10 ml. con hexano.

En una columna de vidrio borosilicado de 19 m.m. de diámetro interior y 400 m.m. de longitud, con una llave de teflón en la parte inferior, se coloca:

- 1).- Una capa fina de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  granular anhidro.
- 2).- Una capa de 15 gr. de FLORISIL (10 cm. aprox.)
- 3).- Una capa de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  granular anhidro de 2 cm. aproximadamente de espesor.

Una vez preparada la columna y enfriada, prelavarla con 75 ml. de hexano, que se desecha, inmediatamente que quede libre, la capa superior de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ , de este hexano, añadir cuantitativamente la muestra (10 cc.) por vertido y posteriores lavados de hexano.

Ajustar la velocidad de salida aproximadamente a 5 ml / minuto.

Se preparan 2 matraces Kuderna Danisch de 250 c.c. con ampollas de 10 ml. para recoger el eluido y llevarlo a destilación.

- La primera elución es con una mezcla de 200 ml. de:

- éter etílico            6%
- hexano                    94%

- La segunda elución es con una mezcla de 200 ml. de:

- éter etílico            15%
- hexano                    94%

Se llevan los eluidos, separadamente al Kuderna Danisch, y se evaporan los disolventes como anteriormente.

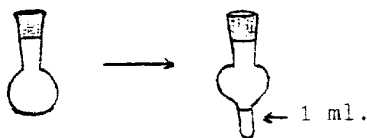
El primer eluido contiene: DIFENILOS POLICLORADOS Y PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS POCO POLARES.

## MODIFICACIONES:

Una vez llevada a la práctica esta técnica, se hacen una serie de modificaciones, por las dificultades con que nos encontramos.

1.- Al llevar la fase hexánica a través de la columna de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ , este se apelmaza y no pasa bien todo el extracto, aunque se lava la columna varias veces con hexano, pudiendo haber pérdida de pesticidas. Por otra parte es muy difícil la limpieza posterior de la columna. Por lo que se sustituye por un embudo de 250 ml. al que se le ha colocado un tapón de lana de vidrio y  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  granular anhidro, se lava previamente con éter etílico para que esté mojada la superficie, y se van pasando los extractos que se van obteniendo en las sucesivas separaciones.

2.- También como queremos que el extracto se concentre a 1 ml. y dada la dificultad de medirlo en un matraz normal, se modifican los matraces colectores, construyendo unos que llevan adosados un tubo de ensayo, cuya capacidad es de 1 cc., y así se concentra exactamente hasta esa medida.





3.- En el destilado de la fase hexánica en el Kuderna - Danisch, se observan varios problemas, principalmente:

- a) La facilidad de contaminación: a pesar de limpiar todo el aparato de destilación de un análisis a otro, se observaban una serie de picos en el blanco producto de la contaminación.
- b) Lo engorroso de su limpieza: montar y desmontar el Kuderna - Danisch cada vez, mantenerlo en la mezcla sulfocrómica y en la estufa.

A la vista de lo anterior, se ensayó la sustitución de este paso por una evaporación en estufa a temperatura menor de 60°C, que resultó mucho más sencilla, limpia y eficaz, ya que la recuperación, como se verá, resultó ser mayor.

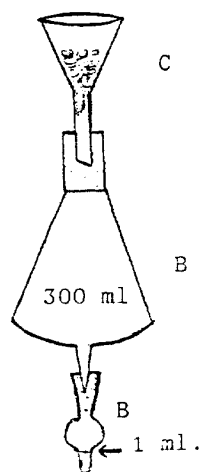
4.- Por último, el Baño María se eliminó porque se concentra vapor de agua en el cuello del matraz y nos pasa al extracto, como se ve en los cromatogramas o lo sustituimos por la estufa poniéndola a 55°C.

#### METODO DE EXTRACCIÓN MODIFICADO.-

1.- Se toma un litro de agua problema y se le añade 60 ml. de una mezcla -hexano-éter-, en la proporción: 85% de hexano, 15% éter respectivamente.

Se agita vigorosamente y se deja, para que se separen la fase hexánica y la acuosa, ésto en un embudo de decantación de dos litros.

Una vez bien separados, se recoge la fase acuosa en la botella original de litro y la fase hexánica (con los supuestos pesticidas) se lleva a través de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ , granular anhidro a un matraz del equipo Kuderna - Danisch, de la siguiente forma:



Se pone los dos matraces del Kuderna, uno de 300 ml. y el colector que va graduado a 1 ml. y un embudo de 250 ml. al que se le pone en el cuello, lana de vidrio y encima  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ , granular anhidro, unas  $3/4$  partes del embudo. Una vez hecho ésto, sobre el  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ , se eluye un poco de éter etílico, para "mojarlo", y que luego pase bien el extracto. El  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  tomará el agua que lleve la fase hexánica, y el hexano + éter + pesticidas irán a los matraces A y B.

2.- El agua que hemos recogido en la botella, se vuelve a vaciar en el embudo de dos litros y se le añade nuevamente la mezcla -hexano-éter-, igual que antes, se agita y se espera que decante, una vez separadas las dos fases, se recoge la fase acuosa y se guarda, y la fase hexánica, se vierte sobre A y B a través del embudo C con el  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ .

3.- Volvemos a poner el agua de la botella en el embudo de decantación y agregamos  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  granular anhidro (el  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  rompe la emulsión que se forma) y 60 ml. de hexano; una vez agitado y separadas las capas, el agua que se recoge se tira; la fase hexánica se vierte sobre el embudo, como las veces anteriores; una vez que ha pasado todo se echa un poco de hexano para que arrastre lo que hubiera podido quedar.

Esto lo llevamos a la estufa a  $55^\circ\text{C}$  y se espera a que se nos concentre a 1 ml.

Una vez conseguido esto, se inyecta en el cromatógrafo. Introducimos  $4 \mu\text{l.}$  con el fin de minimizar el error de inyección y aumentar los límites de detección.

Si salen interferencias se haría la purificación sobre FLORISIL.

#### ENSAYOS Y CONCLUSIONES.-

Antes de analizar aguas problemas, se preparan unas soluciones, que nos sirvan como patrones y un blanco para comprobar errores y calibrar con unas concentraciones determinadas, según los límites de pesticidas que queremos dar.

Se destila agua en cantidad suficiente para preparar:

- A) Agua destilada: BLANCO - concentrada en estufa.
- B) Agua destilada + 1 ml. de S.P.(i) de 0,1 ppm - concentrada en estufa.
- C) Agua destilada + 1 ml. de S.P. de 0,1 ppm - destilada en Kuderna y concentrada en estufa.

La destilación se hace en el Kuderna - Danisch previamente lavado en mezcla sulfocrómica y secado en estufa.

Anteriormente se han preparado soluciones patrones de los distintos pesticidas que se aprecien analizar, con distintas concentraciones.

Se toma 1 ml. de la solución de pesticidas 0,1 ppm. (0,1 ppm. = 100 ppb). Al disolverlo en un litro de agua la concentración será de 100 ppt. (nanogramo x litro).

Una vez que las tres aguas, A, B, C, se han tratado para la extracción de pesticidas, según hemos dicho anteriormente, al llegar al paso en que hemos obtenido el extracto, y se lleva a concentración, se siguen dos pasos distintos.

El extracto B, se lleva directamente a la estufa a 55°C, para concentrarlo hasta 1 ml.

El extracto C, se destila primero en Kuderna - Danisch, y posteriormente en estufa.

(i) S.P. Solución patrón de pesticidas.

Una vez, que tenemos las tres aguas concentradas a 1 ml. se inyectan por separado y observaremos, que el B y C que eran iguales, nos dan distintos cromatogramas.

En el agua que se concentró en Kuderna, antes de llevar a la estufa, nos salen más interferencias y los picos correspondientes a los distintos pesticidas, más pequeños que los que nos salen al inyectar la solución B que se llevó directamente a la estufa, el poder de recuperación de los pesticidas es menor, por lo que el método de concentración en Kuderna lo eliminamos como habíamos dicho antes y sólo se concentra en estufa.

#### CALCULOS.-

La concentración de los pesticidas en el extracto final que se analiza (1 ml.) es 1.000 veces mayor que el agua problema (1.000 ml) por lo tanto, y teniendo en cuenta que no se extrae el 100% de cada pesticida, sino un determinado porcentaje (coeficiente de extracción), la cantidad de un pesticida en el agua problema vendrá dada por la expresión:

$$(\text{ppm. agua}) \text{ pesticida } A = \frac{\text{ppm. (medidas en el extracto)}}{1.000} \times (\text{coef. de extrac.}) p_A$$

La precisión y exactitud del análisis cromatográfico se determina por análisis repetitivos de distintos patrones de pesticidas en hexano. El coeficiente de recuperación de cada pesti

cida y la precisión y exactitud del método (extracción + análisis cromatográfico y se determina mediante análisis repetitivos de distintas muestras patrón (agua + solución patrón de pesticidas).

En este último caso se analiza también un blanco que servirá de referencia de posibles contaminaciones durante el análisis.

Los límites de confianza del método están calculados en cada caso para un grado de certeza del 95% (2 $\sigma$ ) y fueron calculados sobre seis ensayos distintos.

Otro aspecto del problema es el factor tiempo, ya que los pesticidas reaccionan entre sí y se degradan, de tal forma que el cromatograma va cambiando con el tiempo.

El análisis tiene que ser por lo tanto inmediato, al igual el de las aguas problema, que el de los patrones.

De todas formas se realizó un seguimiento de este efecto, estando los resultados recogidos en el gráfico.

Conclusiones:

Ante todo lo expuesto hay que tener en cuenta las siguientes normas:

1º.- Toma de muestras: 2 litros, frasco de vidrio y reservado de altas temperaturas.

2º.- Hacer el análisis en el plazo más corto posible.

3º.- Preparar la solución patrón a la vez que se hace la extracción del agua problema.

4º.- Hacer el análisis con dos columnas distintas y comparar para poder confirmar resultados.

#### ANALISIS DE UNA MUESTRA DE AGUA.-

Se coge 1 litro de agua problema, se hace la extracción y una vez concentrado el extracto a 1 ml, se toma con una microjeringa 4  $\mu$ .l. y se inyecta en el cromatógrafo.

Previamente se ha inyectado la solución patrón, el blanco, y calibrado el patrón. La cantidad a inyectar siempre es la misma.

En los cromatogramas que se obtienen, se observan los picos que coinciden y se comprueban los tiempos de retención.

Una vez visto esto, se hacen los cálculos, teniendo en cuenta el error en la solución patrón que calibramos y los valores que nos dé el blanco.

Al carecer de medios para la identificación de los picos (espectrómetro de masas) no se puede dar por seguro la existencia de un determinado pesticida con estos resultados; se cambia

la columna y se repite la inyección de patrones, solución patrón, blanco y problema.

El tiempo de retención para un pesticida, varía en razón de las características de la columna por lo que si una muestra en una columna, tiene un pico que coincide con un determinado pesticida y al inyectarla en otra de características muy distintas (polar y no polar respectivamente) sigue coincidiendo con el tiempo de retención de ese pesticida (que aquí saldrá en distinto momento) se puede dar por afirmativo.

El tiempo de retención -RT- es el tiempo que tardan las moléculas de soluto en recorrer la columna de un extremo a otro.

En una mezcla de sustancias al introducirse en una columna, cada una de ellas se desplazará hacia la salida con una velocidad característica, impuesta por el valor de su relación frontal en dichas condiciones.

La inyección en el cromatógrafo, se hace por medio de la microjeringa, limpiándola bien cada vez que se usa, con hexano, y procurando que no se nos formen burbujas.

Al cambiar la columna, conviene, dejar unas horas al cromatógrafo para que se estabilice y cambiar el programa para que la mezcla de pesticidas se nos separe bien y en el menor tiempo posible.

También como ya se ha dicho, la inyección de solución pa



trón y problema debe verificarse en el mismo día por las transformaciones que sufren y las variaciones de los cromatogramas que se observan, pudiendo confundir resultados.

Tomamos como ejemplo una muestra de agua analizada: "LA ISLETA".

COLUMNA: QF-1, TEMPERATURA = 160°, FLUJO = 40.

El resto de las condiciones no varían. Se obtienen unos picos con tiempos de retención que coinciden con los pesticidas patrones y con unas determinadas concentraciones:

DENOMINACION DE PESTICIDAS	CONCENTRACION DE LA MUESTRA	CONCENTRACION DEL BLANCO	% ERROR DE LA SOLUCION PATRON	CONCENTRACION REAL (AMT)
Lindano .....	0 .....	55,04 .....	+ 15,8 .....	0 .....
Heptaclor .....	0 .....	0 .....	+ 12,3 .....	0 .....
Aldrin .....	0 .....	33,60 .....	+ 7,2 .....	0 .....
Heptaclor epoxide .....	11,05 .....	18,65 .....	+ 30,2 .....	0 .....
γ-Chlordane .....	0 .....	0 .....	+ 8,96 .....	0 .....
DDE, pp'isomero .....	19,4 .....	0 .....	+ 40,05 .....	19,4+7,76
Dieldrin .....	76,2 .....	31,18 .....	+ 14,52 .....	45,02+6,53
Endrin .....	50 .....	0 .....	+ 2,46 .....	50+1,23 ..
DDT + pp'DDT .....	21,3 .....	36,7 .....	+ 41,16 .....	0 .....

Puede tener:

DDE, pp'isomero ..... 19,4+7,76 ppt en 1 litro de H<sub>2</sub>O  
 Dieldrin ..... 45,02+6,53 " " 1 " " H<sub>2</sub>O  
 Endrin ..... 50+1,23 " " 1 " " H<sub>2</sub>O

Con estos resultados se cambia la columna

Se inyecta: Solución patrón

Blanco

Solución problema

y se comparan resultados.

"LA ISLETA"

COLUMNA: 1,5 OV-17 + 1,95.Q.F-1; TEMPERATURA 170°. FLUJO. 44

DENOMINACION DE PESTICIDAS	CONCENTRACION DE LA MUESTRA	CONCENTRACION DEL BLANCO	% ERROR DE LA SOLUCION PATRON	CONCENTRACION REAL (DMT)
Lindano .....	0 .....	42 .....	+ 13,1 % .....	0 ....
Heptaclor .....	8.716 .....	5 .....	+ 17,3 % .....	3,7+0,64
Aldrin .....	0 .....	51 .....	+ 17,6 % .....	0 ....
Heptaclor epoxide .	0 .....	27 .....	+ 15,3 % .....	0 ....
γ - Clhordane .....	23,736 .....	11 .....	- 15,9 % .....	1,27+2.
DDE, pp'isomero+ Dieldrin .....	23,919 .....	0 .....	+ 9,7 % .....	29-2,8.
Endrin .....	0 .....	27 .....	+ 21,7 % .....	0 ...
DDT y pp'DDT .....	53.785 .....	52 .....	+ 16,7 % .....	1,7-0,2

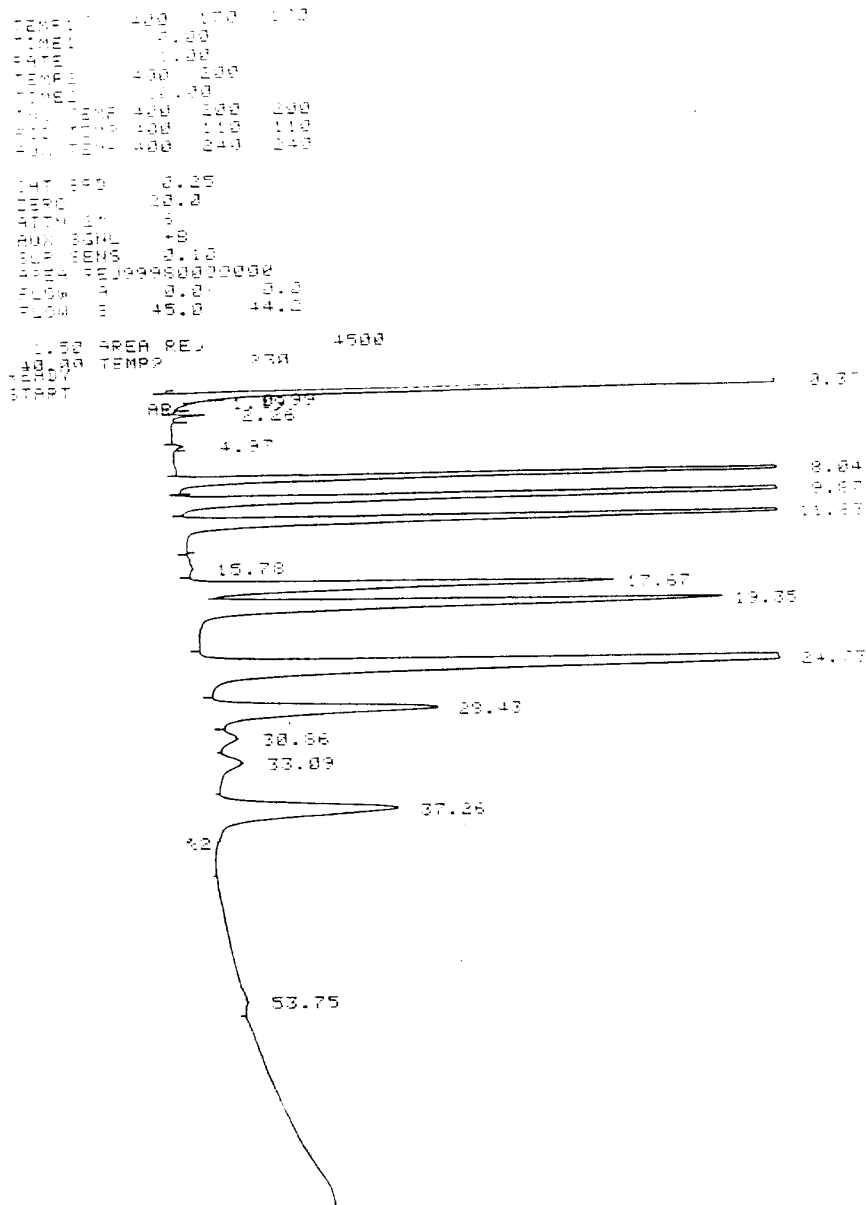
Puede tener:

- HEPTACLOR
- γ - CLHORDANE
- DDE, pp'IS + DIELDRIN
- DDT y pp'DDT

En las dos columnas coinciden en la posible existencia de DIELDRIN y DDE, pp'ISOMERO, con una conc. de  $29 \pm 2,3$  ppt. en litro de agua en la 1,5 OV-17 + 1,95 QF-1. Suma de los dos.

Con una conc. de 50,19 ppt. de la suma de ambos en la QF-1.

Según las normas europeas, la suma de pesticidas en 1 litro de  $H_2O$  no debe de pasar de 500 ppt. Aquí como vemos está muy debajo de esos límites.

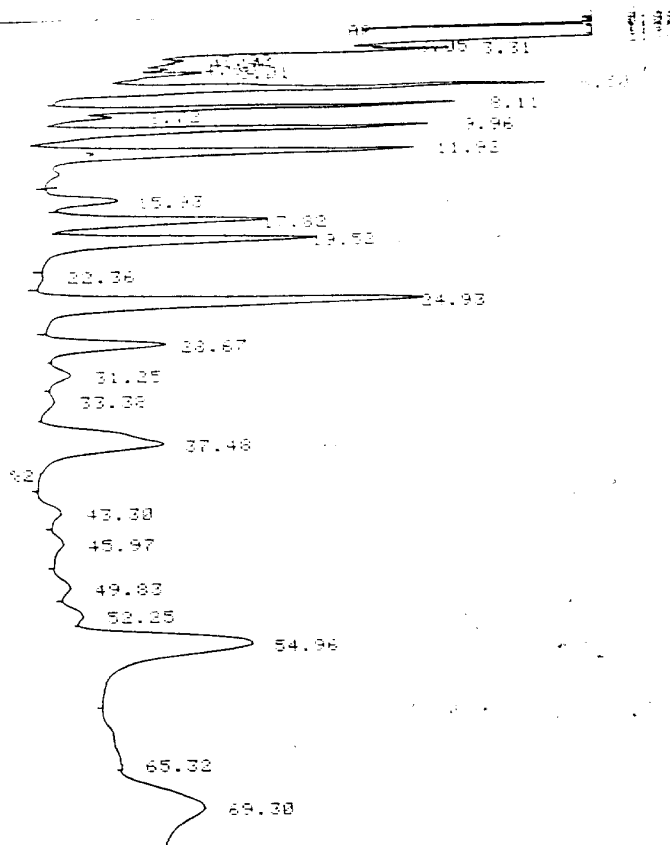


TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

- (1) - LINDANO
- (2) - HEPTACLOR
- (3) - ALDRIN
- (4) - HEPTACLOR EPOXIDE
- (5) -  $\gamma$  - CLHORDANE
- (6) - DDE, pp' isomero + Dieldrin
- (7) - ENDRIN
- (8) - DDT + pp'DDT.

COLUMNA: 1,5 OV-17 + 1,95% QF-1 sobre Cromosorb WHP, 80/100  
 GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano  
 TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170°C.  
 DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA.

FIG.1.- Cromatograma de solución patrón de pesticidas de 0,1 ppm.



TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

- (1) - LINDANO
- (2) - HEPTACLOR
- (3) - ALDRIN
- (4) - HEPTACLOR EPOXIDE
- (5) -  $\gamma$  - CLHORDANE
- (6) - DDE, pp' isomero + Dieldrin
- (7) - Endrin
- (8) - DDT - pp' DDT.

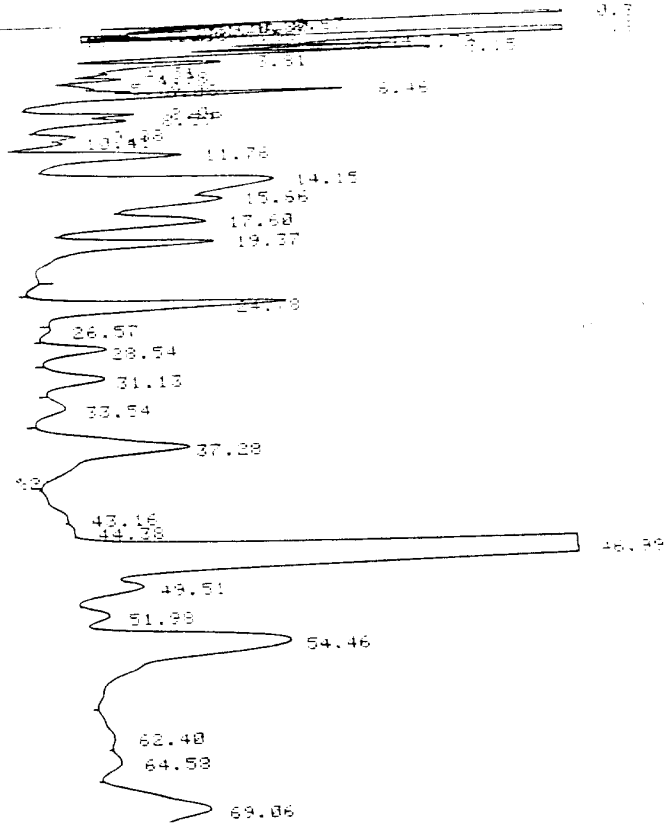
COLUMNA: 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1 sobre Chromosorb WHP, 80/100

GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano

TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170° C.

DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA.

FIG.2.- Cromatograma de agua patrón: Agua destilada + 1 ml. de solución patrón de 0,1 ppm, concentrada en estufa.

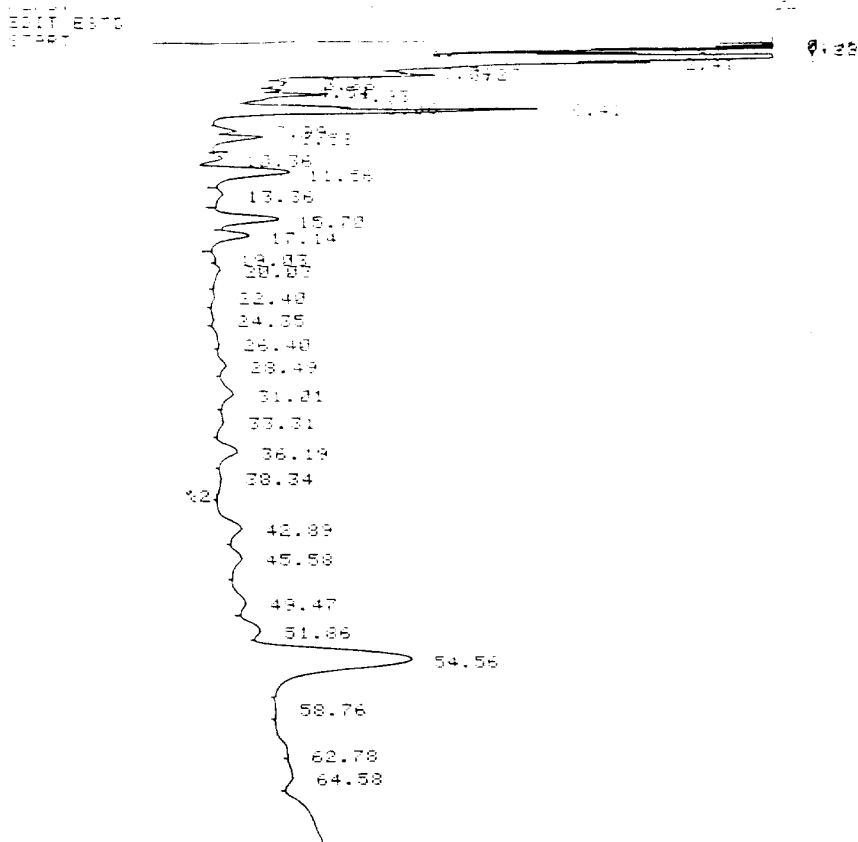


TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

- (1) - LINDANO
- (2) - HEPTACLOR
- (3) - ALDRIN
- (4) - HEPTACLOR EPOXIDE
- (5) - - CLHORDANE
- (6) - DDE, pp'isomero + Dieldrin
- (7) - ENDRIN
- (8) - DDT + pp'DDT.

COLUMNA: 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1. sobre Cromosorb WHP, 80/100  
GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano  
TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170°C.  
DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES.

FIG. 3 - Cromatograma de agua patrón: Agua destilada + 1 ml. de solución patrón de 0,1 ppm. concentrada en Kuderna - Danisch.



TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

COLUMNA: 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1 sobre Cromosorb WHP, 80/100

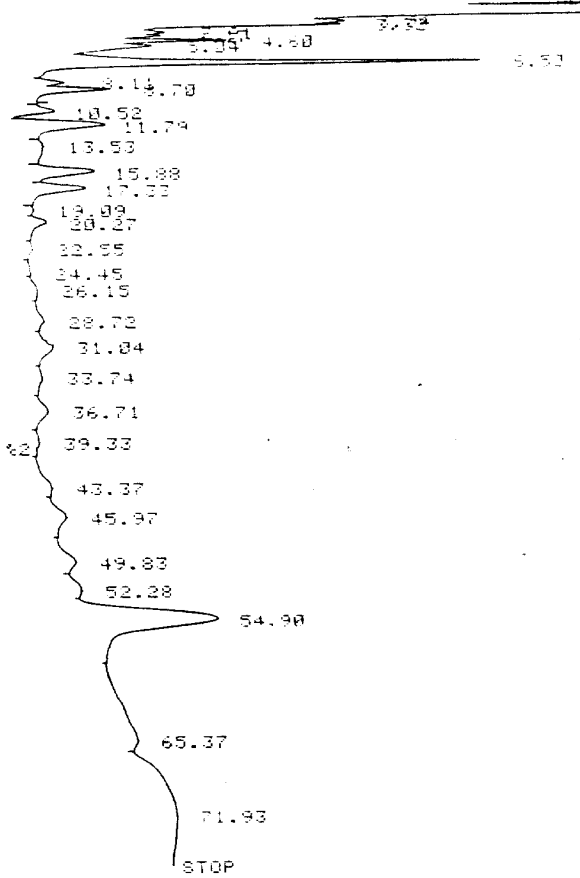
GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano

TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170°C.

DETECTOR DE LA CAPTURA ELECTRONICA.

FIG.4.- Cromatograma de agua destilada. Blanco concentrado en estufa

START



34.

HP RUN # 157  
ID:-----,1  
ESTD

MAR/16/82

TIME 09:18:26

RT	EXP RT	AREA	CAL #	AMT
10.52	10.32	10788	3	3.716
20.27	19.35	31320	1	10.736
26.15	25.91	39280	2	13.219
39.33	39.04	75910	1	25.136

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

Posibles picos de pesticidas.

- (1) - HEPTACLOR
- (5) -  $\gamma$  - CLHORDANE
- (6) - DDE, pp' isomero + Dieldrin
- (7) - DDT y pp'DDT.

COLUMNA: 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1, sobre Cromosorb WHP, 80/100.

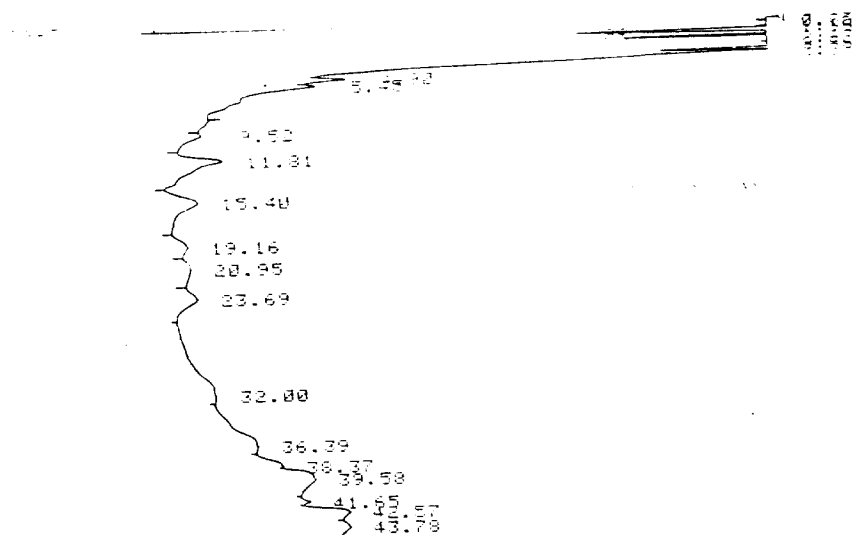
GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano

TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170°C.

DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES.

FIG. 5 - Cromatograma de agua problema "La Isleta" (Cáceres).





HP RUN # 177                      MAR/29/82                      TIME 08:39:00  
 ID:-----1  
 ESTD

RT	EXP RT	AREA	CAL #	AMT
19.16	18.53	23820	4	11.253
23.69	22.88	40340	5	19.427
32.00	31.74	121200	7	76.294
36.39	35.28	107600	8	50.247
38.37	38.38	27490	9	21.364

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

Posibles picos de pesticidas

- (4) - HEPTACLOR EPOXIDE
- (6) - DDE, pp' isomero + Dieldrin
- (7) - ENDRIN
- (8) - pp'DT.
- (9) - DDT.

COLUMNA: 5% QF-1.

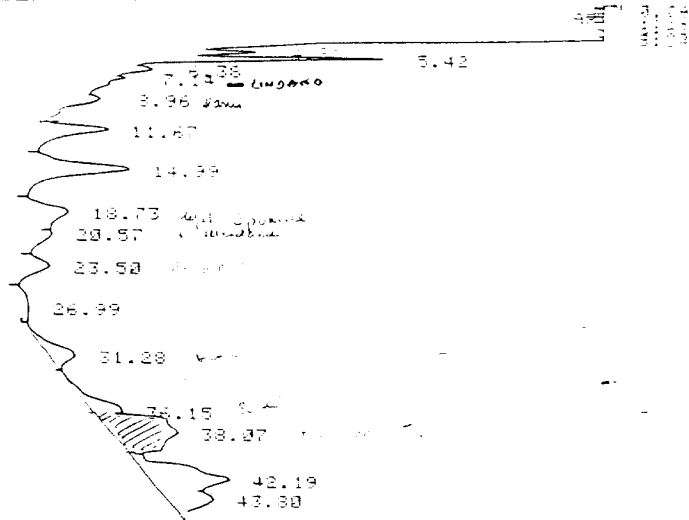
TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170°C.

GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano

DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES.

FIG. 6 - Cromatograma de agua problema "La Isleta" (Cáceres).

EDIT ESTD  
TRACE



HP RUN # 181                      MAR/30/82                      TIME 08:19:58  
 ID:-----,1  
 ESTD

RT	EXP RT	AREA	CEL #	AMT
7.14	7.37	38448	2	43.125
8.96	9.19	51738	1	21.448
18.73	18.18	47568	4	28.684
31.23	30.94	17432	7	8.618
38.07	37.36	105000	8	85.542

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

Coinciden algunos con pesticidas inyectados

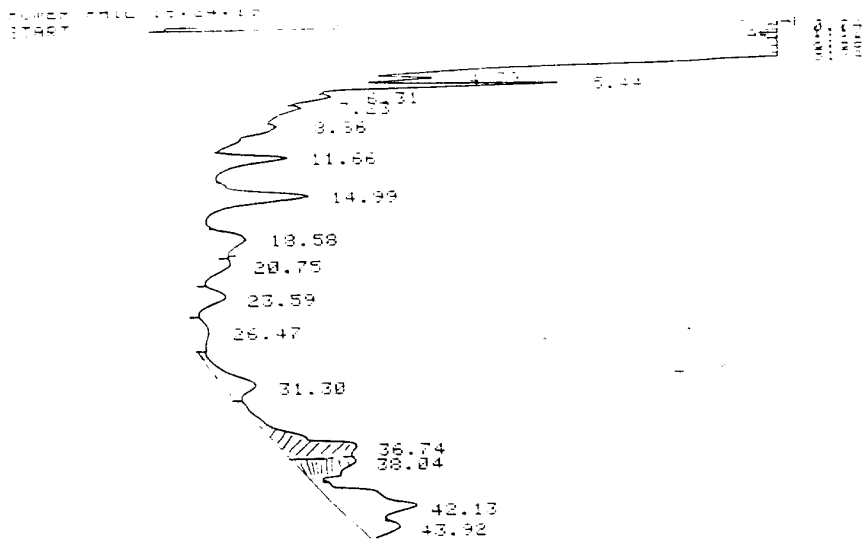
COLUMNA: 5% QF-1.

GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano

TEMPERATURA DE LA COLUMANA: 170°C.

DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA.

FIG. 7 - Cromatograma de agua destilada. Blanco  
 concentrada en estufa



HP 5897 # 184 MAR/31/82 TIME 09:24:47

ID:-----1  
ESTD

RT	EXP RT	AREA	CAL #	AMT
7.23	6.99	122000	2	58.175
8.86	9.13	131700	(P) 1	45.757
18.58	19.15	24500	5	10.851
31.30	30.60	19310	7	9.341
36.74	36.94	63300	9	49.442

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

Coinciden algunos con pesticidas inyectados

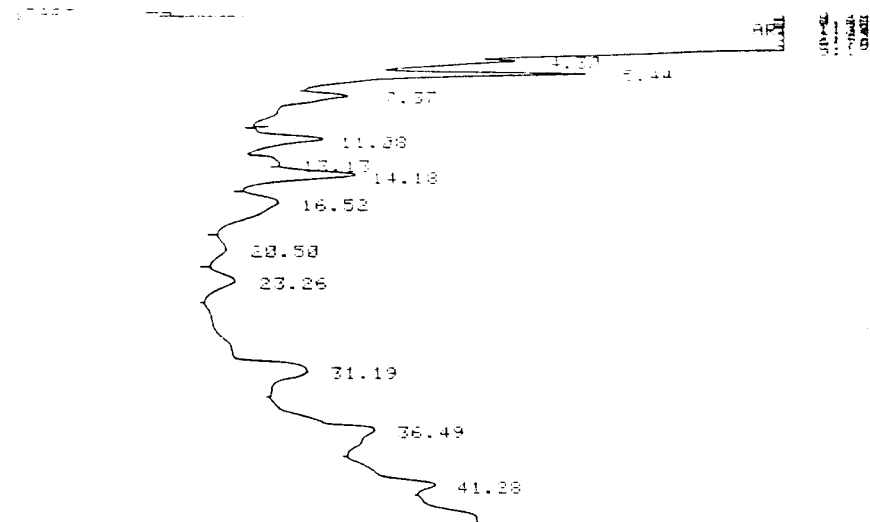
COLUMNA: 5% QF-1.

GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano

TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170°C.

DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA.

FIG. 3 - Cromatograma de agua destilada. Blanco concentrada en estufa.



HP RUN # 188 APR/01/82 TIME 08:39:24  
 ID:-----1  
 0001

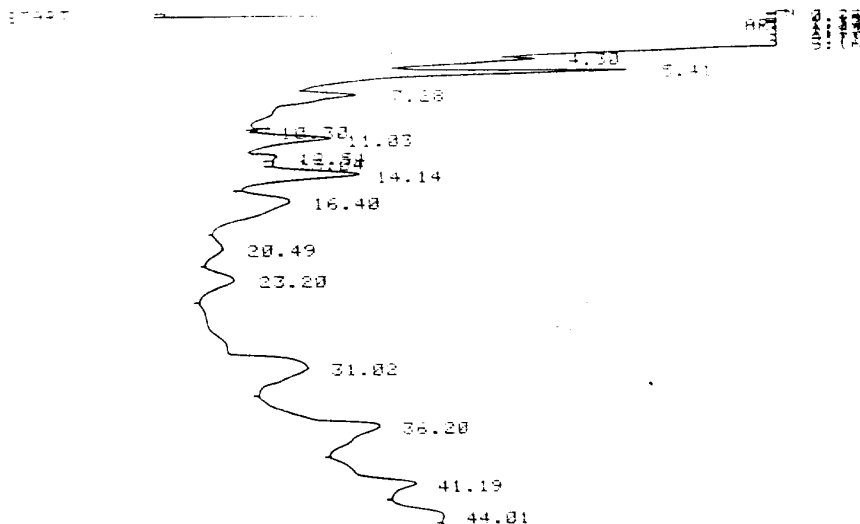
RT	EXP RT	AREA	CAL #	AMT
7.37	7.26	117200	2	55.886
20.50	19.87	11668	5	5.164
23.26	22.93	25570	6	11.585
31.19	31.74	39400	7	19.462
36.49	35.22	59650	8	25.841

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

### TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

Coinciden algunos con pesticidas inyectados  
 COLUMNA: 5% QF-1, sobre supelcoport 100/120  
 GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano  
 TEMPERATURA DE COLUMNA: 170°C.  
 DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA.

FIG. 9 - Cromatograma de agua destilada. Blanco concentrado en estufa.



HP RUN # 189                      APR/02/82                      TIME 08:24:45  
 ID:-----1  
 ESTD

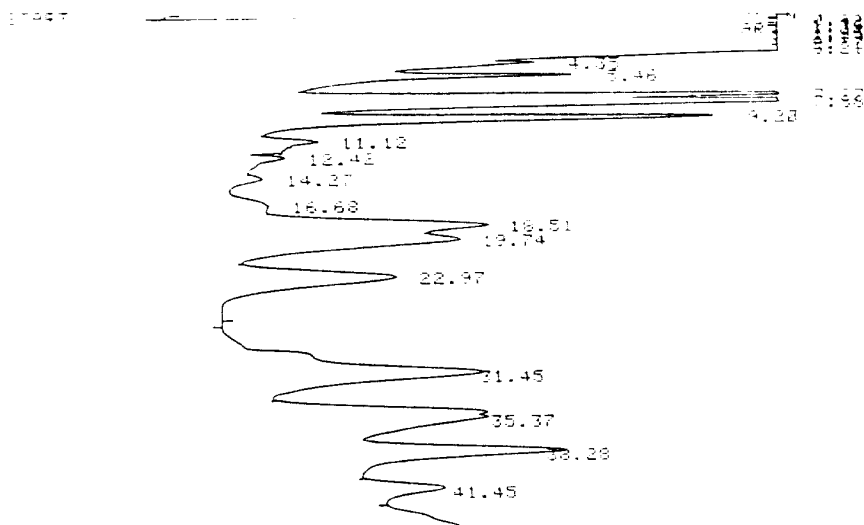
RT	EXP RT	AREA	CAL #	AMT
7.28	7.26	117600	2	56.076
20.49	19.87	130800	5	5.793
23.20	22.93	285500	6	12.935
31.02	31.74	767800	7	37.926
36.20	35.22	994000	8	43.061

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

Coinciden algunos con pesticidas inyectados  
 COLUMNA: 5% QF-1, sobre supelcoport 100/120  
 GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano  
 DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA.

FIG. 10 - Cromatograma de agua destilada. Blanco concentrado en estufa.



HP RUN # 194 APR/05/82 TIME 09:05:03  
 ID:-----1  
 ESTD

RT	EXP RT	AREA	CHL #	AMT
7.27	7.26	249200	2	118.829
7.88	7.88	366100	3	119.473
9.28	9.19	345200	(9)	119.961
11.12	11.59	273700	4	119.834
12.42	12.89	268500	5	118.922
14.27	14.95	221400	6	100.311
16.68	16.77	277900	7	137.270
18.51	18.25	272400	8	118.007
19.74	19.36	196900	9	154.525

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

#### TIEMPOS DE RETENCION EN MINUTOS

- (1) - LINDANO
- (2) - HEPTACLOR
- (3) - ALDRIN
- (4) -  $\gamma$  - CLHORDANE
- (5) - HEPTACLOR EPOXIDE
- (6) - DDE, pp' isomero
- (7) - DIELDRIN
- (8) - ENDRIN
- (9) - DDT + pp'DDT

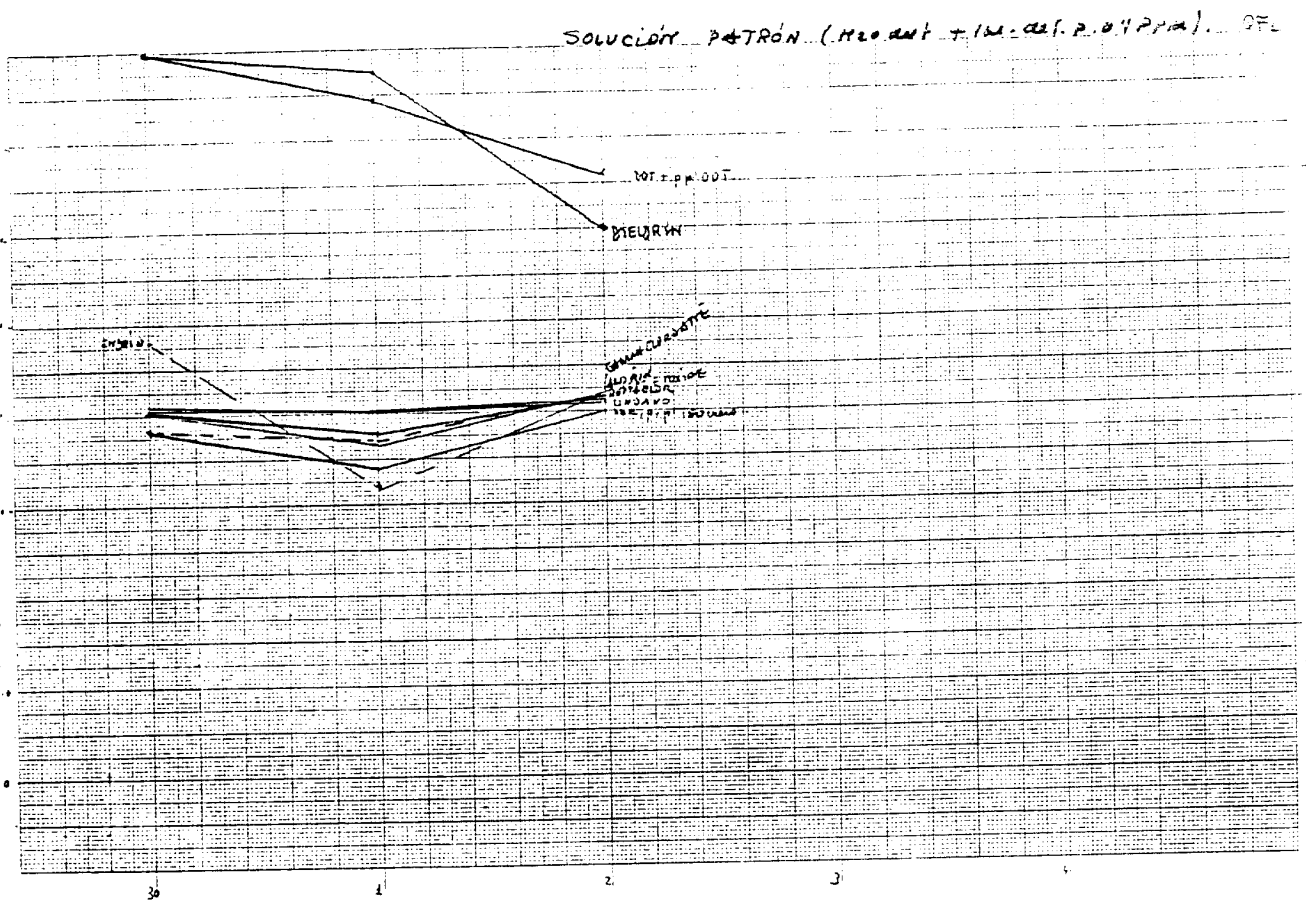
COLUMNA: 5% QF-1, sobre supelcoport 100/120.

GAS TRANSPORTADOR: Argón y Metano

TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 170°C.

DETECTOR DE CAPTURA ELECTRONICA.

FIG. 11 - Cromatograma de agua patrón: Agua destilada + 1 ml. de solución patrón de 0,1 ppm. concentrada en estufa.



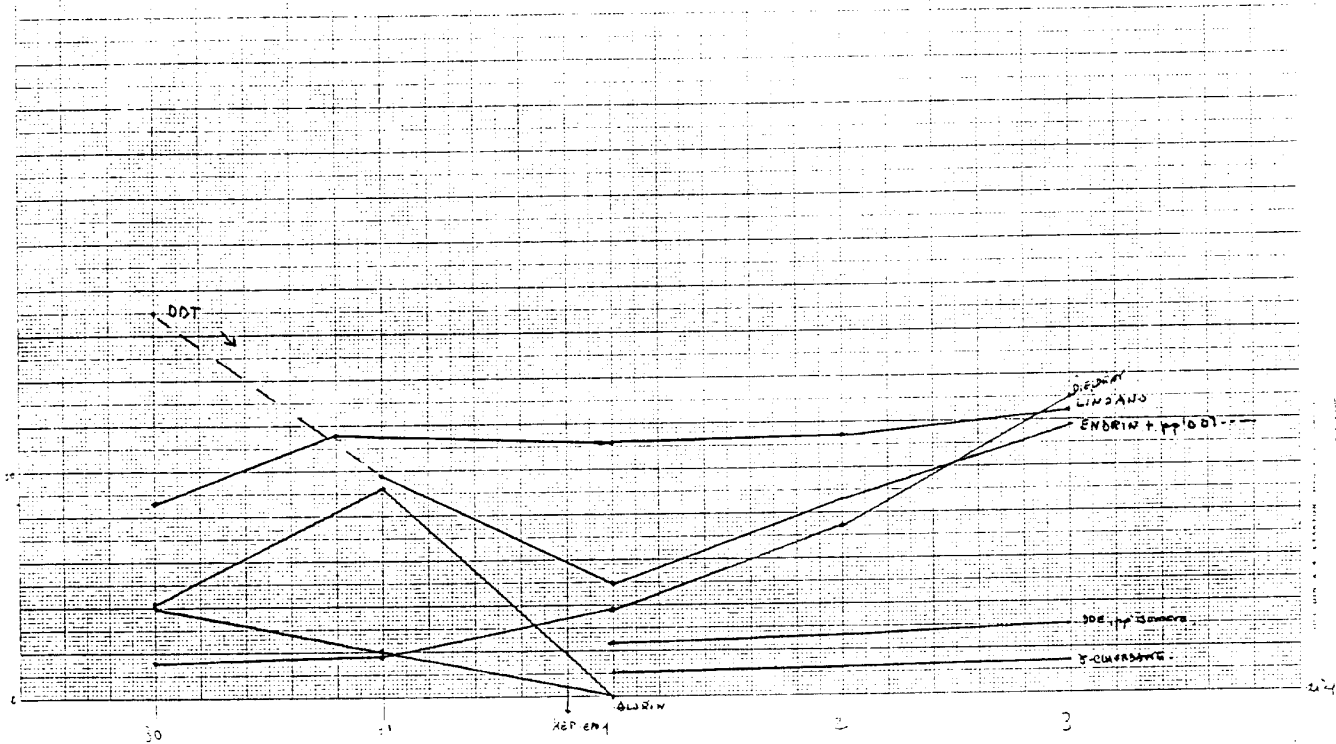
SOLUCION PATRON (H<sub>2</sub>O dest. + 1 ml. de S.P. de 0,1 ppm)

VARIACION DE LOS PESTICIDAS A LO LARGO DE VARIOS DIAS.

- Variación de las concentraciones de pesticidas a lo largo de varios días.
- Transformación de pesticidas
- Solución patrón (H<sub>2</sub>O destilada + 1 ml. de solución patrón de pesticidas de 0,1 ppm).

AMT

BLANCO - C/ QF-1 T-160° FL. 40.



VARIACIÓN DE LOS RT, EN DISTINTOS DIAS

- VARIACION DE LAS CONCENTRACIONES EN SUCEIVOS DIAS
- TRANSFORMACION DE PESTICIDAS
- BLANCO. (AGUA DESTILADA CONCENTRADA EN ESTUFA).





OPTIMIZACION DE LA DETERMINACION POR ABSORCION ATOMICA  
DEL MERCURIO, ARSENICO Y SELENIO CONTENIDOS EN AGUAS

---

Introducción

El Mercurio, Arsénico y Selenio son tres elementos cuyo contenido en aguas naturales es muy bajo, por el contrario su acción sobre los organismos vivos es muy venenosa al alcanzar determinados niveles de concentración. El contenido de Mercurio en aguas naturales rara vez sobrepasa los  $0,1 \mu\text{gr/l}$  y el Arsénico y Selenio los  $10 \mu\text{gr/l}$ . La Legislación Española en materia de potabilidad por Real Decreto 1423/1982 (B.O.E. de 29 de Junio de 1982) pone como límite máximo  $50 \mu\text{gr/l}$  para el Arsénico;  $20 \mu\text{gr/l}$  para el Selenio; y  $1 \mu\text{gr/l}$  para el Mercurio. Asimismo, el Real Decreto 2119/1981 (B.O.E. de 21 de Septiembre de 1981) de Reglamantación Técnico Sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de las aguas de bebida envasadas establece como límites máximos  $50 \mu\text{gr/l}$  para el Arsénico;  $10 \mu\text{gr/l}$  para el Selenio; y  $1 \mu\text{gr/l}$  para el Mercurio.

Se sabe existe una enfermedad por deficiencia de Selenio en los organismos pero un exceso de este oligoelemento llega a ser muy peligroso.

Cuando estos tres elementos se encuentran en exceso en las aguas naturales suele ser por una contaminación minera, industrial o agrícola (los pesticidas suelen ir acompañados de determinadas cantidades de Arsénico), o bien, a un nivel intermedio de contaminación la proximidad a un yacimiento de una determinada mena de

alguno de los mencionados elementos.

Se hace pues imprescindible poner a punto una metodología capaz de detectar estos elementos en las concentraciones del orden del  $\mu\text{gr/l}$  para el Arsénico, y de la décima de  $\mu\text{gr/l}$  para el Mercurio. Para este tipo de análisis hemos elegido como técnica adecuada la espectroscopia de Absorción Atómica, y dentro de esta unos métodos particulares de atomización para cada elemento(1)

#### Material

Espectrofotómetro de Absorción Atómica IL 951

Cámara de generación de hidruros IL 440

#### Reactivos

Borohidruro sódico: 3 gr/l de  $(\text{BH}_4)\text{Na}$  en medio alcalino ( 10 gr/l de NaOH)

ClH suprapur Merck

$\text{Cl}_2\text{Sn}$  Merck al 5% en medio CLH 3Molar

## Procedimiento

### Mercurio:

El Mercurio se lleva a cabo instrumentalmente atomizandolo en la cámara de generación de hidruros IL 440 efectuando una reducción al estado atómico mediante  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en medio ácido, el Hg se transporta con gas Argon hasta la célula de lectura, que en este caso está constituida por una tabuladura central de entrada de gases en un tubo abierto por los dos lados. Se realizan las lecturas a  $t^\circ$  de Laboratorio. Se utiliza lámpara de cátodo hueco de Hg de marca IL.

Con el patrón de más alta concentración ( $2,5 \mu\text{gr}/\text{l}$ ) se obtuvieron las siguientes condiciones de trabajo:

Longitud de onda: 253,7 nm  
Rendija: 1,0  
Mechero: sin llama  
Intensidad: 4 mA

El sistema instrumental de la cámara de hidruros consta de las siguientes partes:

- 1º) Un frasco que contiene el reactivo de reducción
- 2º) Un reactor donde se introduce un volumen de la muestra, con agitación magnética.
- 3º) Una conexión del reactivo a la muestra
- 4º) Una conexión de Argon en el reactor como gas portador
- 5º) Una conexión a la célula de lectura
- 6º) Una bomba peristáltica

Con los patrones preparados por nosotros se obtuvo una mayor respuesta de absorbancia para 50 ml de muestra. Con esta cantidad de muestra se procedió a establecer la dependencia de la respuesta - respecto a la concentración en ClH de la muestra encontrando los resultados expresados en la tabla I, para el patrón de 2,5  $\mu\text{gr/l}$

Tabla I

cc. ClH(37%)	Absorbancia
1 c.c.	0,073
2 c.c.	0,081
3 c.c.	0,095
4 c.c.	0,100
5 c.c.	0,117
6 c.c.	0,115
7 c.c.	0,110
8 c.c.	0,105

Como vemos se obtiene una mayor absorbancia para una cantidad de ClH de 5 c.c. que es una concentración aproximada de 1 N. En el reactor se introducen 50 c.c. de muestra más 5 c.c. de ClH concentrado sup rapur, ya que según las especificaciones de pureza del ClH reactivo análisis podían presentar contaminación de Hg a nivel de trazas.

Con estas condiciones elegidas procedimos a seleccionar el tiempo de reacción a 1,0 minuto.

Con todo esto se procedió a llevar a cabo el calibrado del aparato con los patrones que se habían preparado , dando los siguientes resultados expresados en la tabla II

Tabla II

Conc. ( $\mu\text{gr}/\text{l}$ )	Absorbancia
0.5	0,029
1.0	0.050
1.5	0.069
2.0	0.094
2.5	0.113

Estos valores se encuentran representados en la gráfica 1. Se han ajustado por mínimos cuadrados a una ecuación lineal dando la siguiente ecuación:

$$y = -.1717 + 23.5451.X$$

donde y es la concentración en  $\mu\text{gr}/\text{l}$  y X la Absorbancia integrada sobre el área del pico, con un residuo de la media de cuadrado de 0.001.

Esta ecuación la utilizamos para analizar una muestra no introducida en la recta de calibrado, que es un patrón de 1,25  $\mu\text{gr}/\text{l}$  obtenido por dilución al 50% del patrón de 2,5  $\mu\text{gr}/\text{l}$ . Los resultados son los expresados en la tabla III.

Tabla III

Medida nº	Absorbancia	Conc.	Conc <sub>i</sub> -con <sub>m</sub>	$\Delta_i^2$
1	0.061	1.26	0	----
2	0.062	1.28	0.02	0.0004
3	0.061	1.26	0	----
4	0.060	1.24	0.02	0.0004
5	0.061	1.26	0	----

$$m = 1.26$$

$$\sum = 0.0016$$

De este estudio obtenemos un error relativo del 1%. La desviación Standard siguiente:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.01$$

Con estos resultados y suponiendo una distribución de Student con un coeficiente de confianza del 95%, obtenemos un límite de confianza.

$$LC = 1.26 \pm t \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 1.26 \pm 2.776 \cdot \frac{0.01}{\sqrt{5}} = 1.26 \pm 0.01$$

## Selenio

El Selenio se analiza utilizando la cámara de hidruros descrita en el apartado anterior. En este caso el reactivo de reducción es  $(\text{BH}_4)\text{Na}$ . Se utiliza Argon como gas portador. La diferencia con el Mercurio se encuentra en la célula de lectura que en este caso es una célula con las ventanas laterales de cuarzo y dos tubuladuras laterales en los extremos. El hidruro formado en la reacción se transporta con Argon y se atomiza en la célula a una temperatura aproximada de  $1000^\circ\text{C}$ , utilizando llama de acetileno para ello. Se utiliza lámpara de cátodo hueco de Se marca IL. con el patrón de más alta concentración,  $10\ \mu\text{gr}/\text{l}$ , se establecieron las siguientes condiciones de trabajo:

Longitud de onda: 196,0 nm

Rendija: 1,0

Mechero: Aire acetileno

Llama: Azul limpia

Intensidad: 7 mA.

En este caso se obtuvo mejor respuesta para el patrón de  $10\ \mu\text{gr}/\text{l}$  con 20 c.c. de muestra. Como en el caso anterior una vez establecida la cantidad de muestra realizamos la optimización de la acidez, encontrando 15 c.c. de ClH concentrado suprapur, para obtener Absorbancia máxima.

En el reactor de muestra se introducían 20 c.c. de muestra, 15 c.c. de ClH conc., un agitador magnético, posteriormente se in-



introducía el reactivo ( $\text{BH}_4\text{Na}$ ), con un minuto de tiempo de reacción y se transporta con Argon a la célula de hidruros donde se realizan las siguientes medidas:

Tabla IV

Conc. ( $\mu\text{gr/l}$ )	Absorbancia
1.0	.069
2.5	.173
5.0	.326
7.5	.451
10.0	.596

Estos valores se encuentran representados en la gráfica 2. Se han ajustado a una recta por mínimos cuadrados encontrándose la siguiente ecuación:

$$y = -.3837 + 17.2869.X$$

se obtiene un residuo de 0.042

Analizamos seguidamente un patrón que no ha entrado en la recta de calibrado de  $6 \mu\text{gr/l}$ . encontrándose los siguientes resultados que se expresan en la tabla V:

Tabla V

Medida nº	Absorbancia	Conc.	$\text{Conc}_i - \text{Conc}_m$	$\Delta_i^2$
1	0.370	6.0	0.06	0.0036
2	0.369	5.9	-0.04	0.0016
3	0.370	6.0	0.06	0.0036
4	0.368	5.9	-0.04	0.0016
5	0.369	5.9	-0.04	0.0016

$$m = 5.94$$

$$\sum_i (X_i - \bar{X})^2 = 0.012$$

Un error del 1% nos muestran la exactitud de esta técnica analítica. Con respecto a la media obtenemos una desviación Standard:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.05$$

Con estos datos obtenemos un límite de confianza

$$LC = 5.9 \pm 0.1$$

En este proceso podemos decir que es un método exacto y preciso.

### Arsénico

El arsénico se analiza por el mismo procedimiento que el Selenio, unicamente cambiando las condiciones instrumentales. Se utilizó igualmente lámpara de cátodo hueco de As marca IL. en las siguientes condiciones instrumentales:

Longitud de onda: 193.7 nm

Rendija: 1.0

Mechero: Aire - Acetileno

Tipo de llama: Azul límpia

Intensidad: 8 mA

Se tomaron 20 c.c. de muestra más 13 c.c. de ClH concentrado, parámetros que se encontraron como los que proporcionaban una mejor Absorbancia con las condiciones instrumentales dichas anteriormente. Los resultados obtenidos para calibrar son los expresados en la tabla VI.

Tabla VI

Conc. ( $\mu\text{gr/l}$ )	Absorbancia
5	0.207
10	0.395
15	0.541
20	0.709
25	0.863

Obteniéndose la siguiente ecuación ajustada por mínimos cuadrados:

$$y = -1.6739 + 30.7070.X$$

con un residuo de la media de cuadrados de 0.117.

Por el mismo procedimiento llevado a cabo en los casos anteriores se analiza un patrón de  $12.5 \mu\text{gr/l}$ , resultado expresado en la tabla VII.

Tabla VII

Medida nº	Absorbancia	Conc. $x_i$	$x_i - \bar{x}$	$\Delta_i^2$
1	0.460	12.4	0	0
2	0.457	12.3	- 0.1	0.01
3	0.466	12.6	0.2	0.04
4	0.458	12.3	- 0.1	0.01
5	0.469	12.7	0.3	0.09

$$m = 12.4 \quad \sum (x_i - \bar{x}) = 0.14$$

Se obtiene un error del 1% y una desviación Standard

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 1.7$$

El límite de confianza al 95% de probabilidad, suponiendo una distribución de Student, es el siguiente:

$$LC = 12,4 \pm 2.1$$

#### Conclusiones:

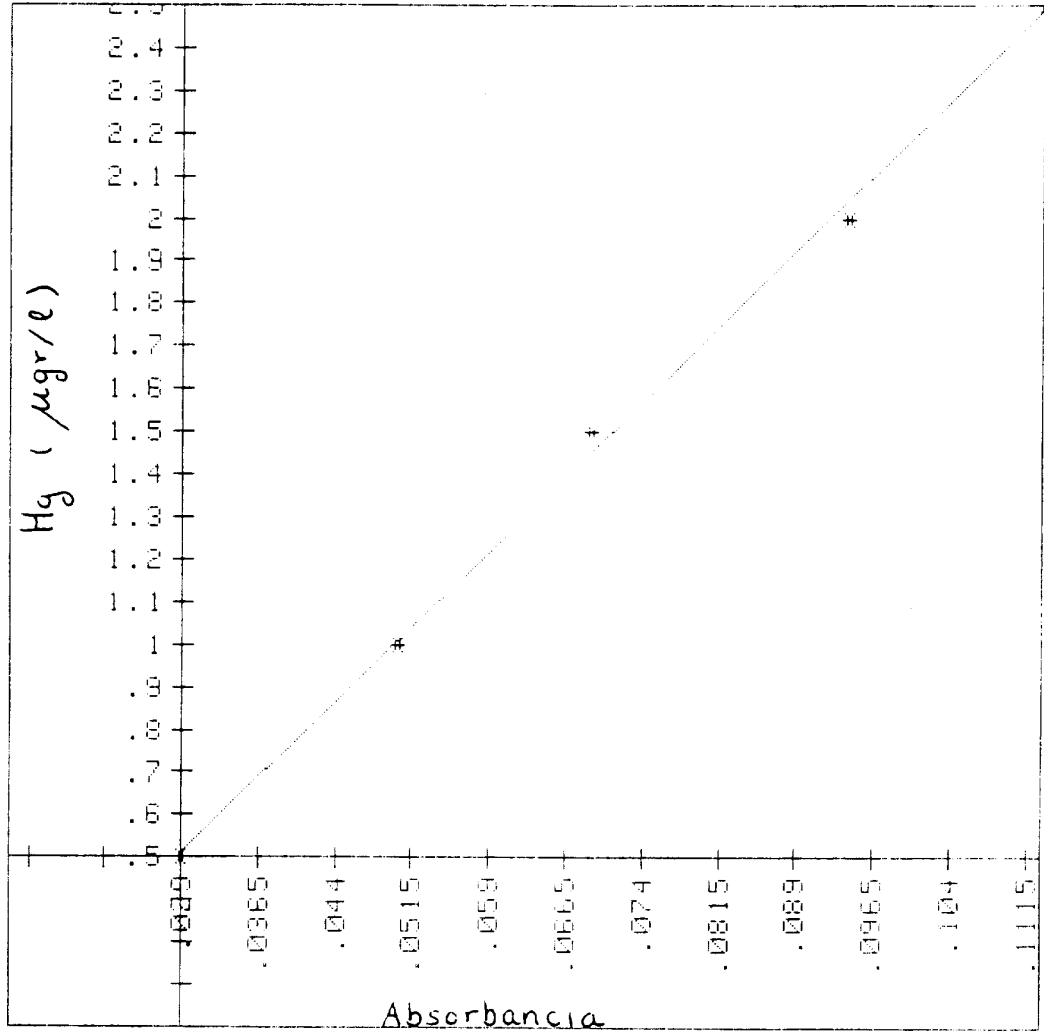
Se puede constatar que los tres métodos tienen el error relativo del orden del 1%, y una precisión excelente. Así pues se puede decir que los tres métodos para las determinaciones de Mercurio, Selenio y Arsénico son adecuados para los objetivos propuestos.

#### Bibliografía

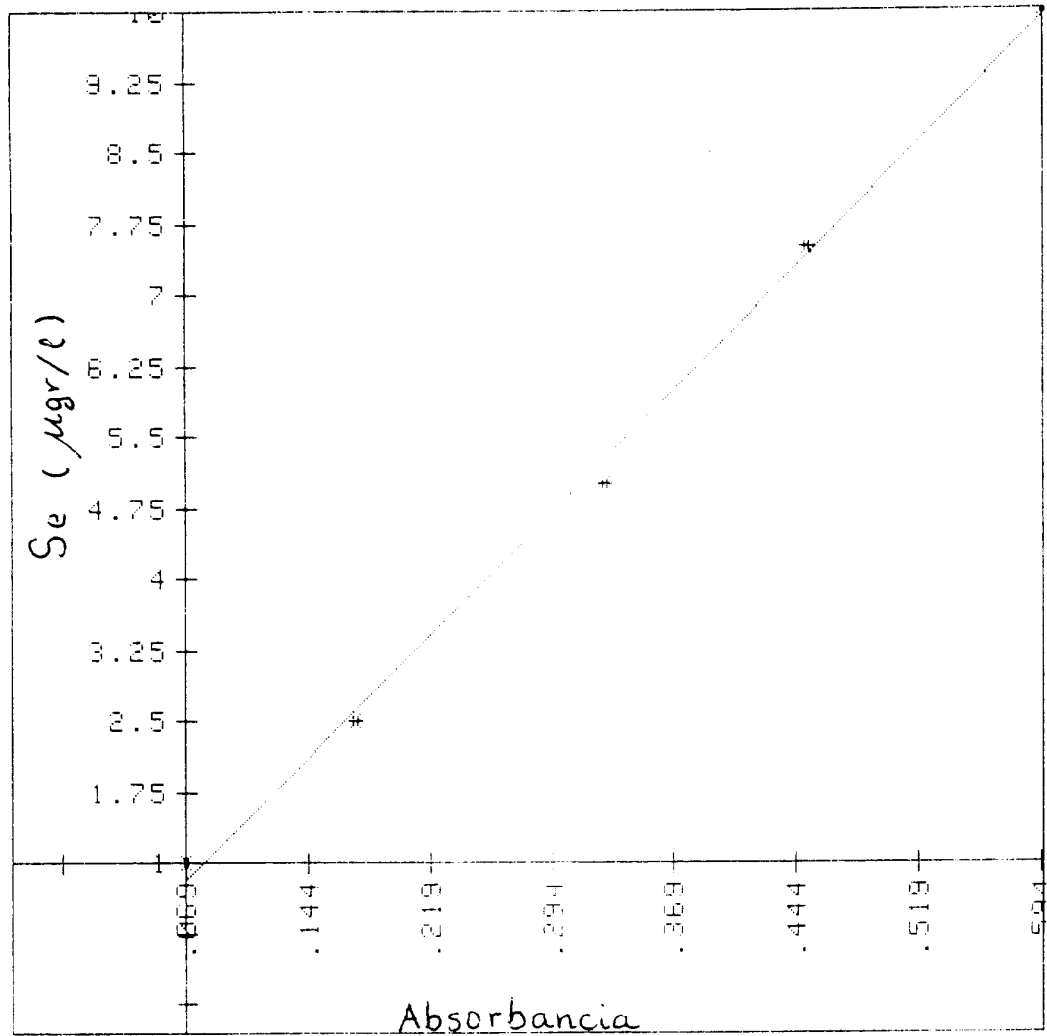
(1) L. Ximenez Herraiz "Spectroscopia de Absorción Atómica". Publicaciones Analíticas. Madrid (1980)

A.E. Greenberg, J.J. Connors, D. Jenkins, M.A. Franson Editores. "Standard Methods for Examination of Water and wastewater". 15ª Edición. American Public Health Association Washington. 1981

LINEAR

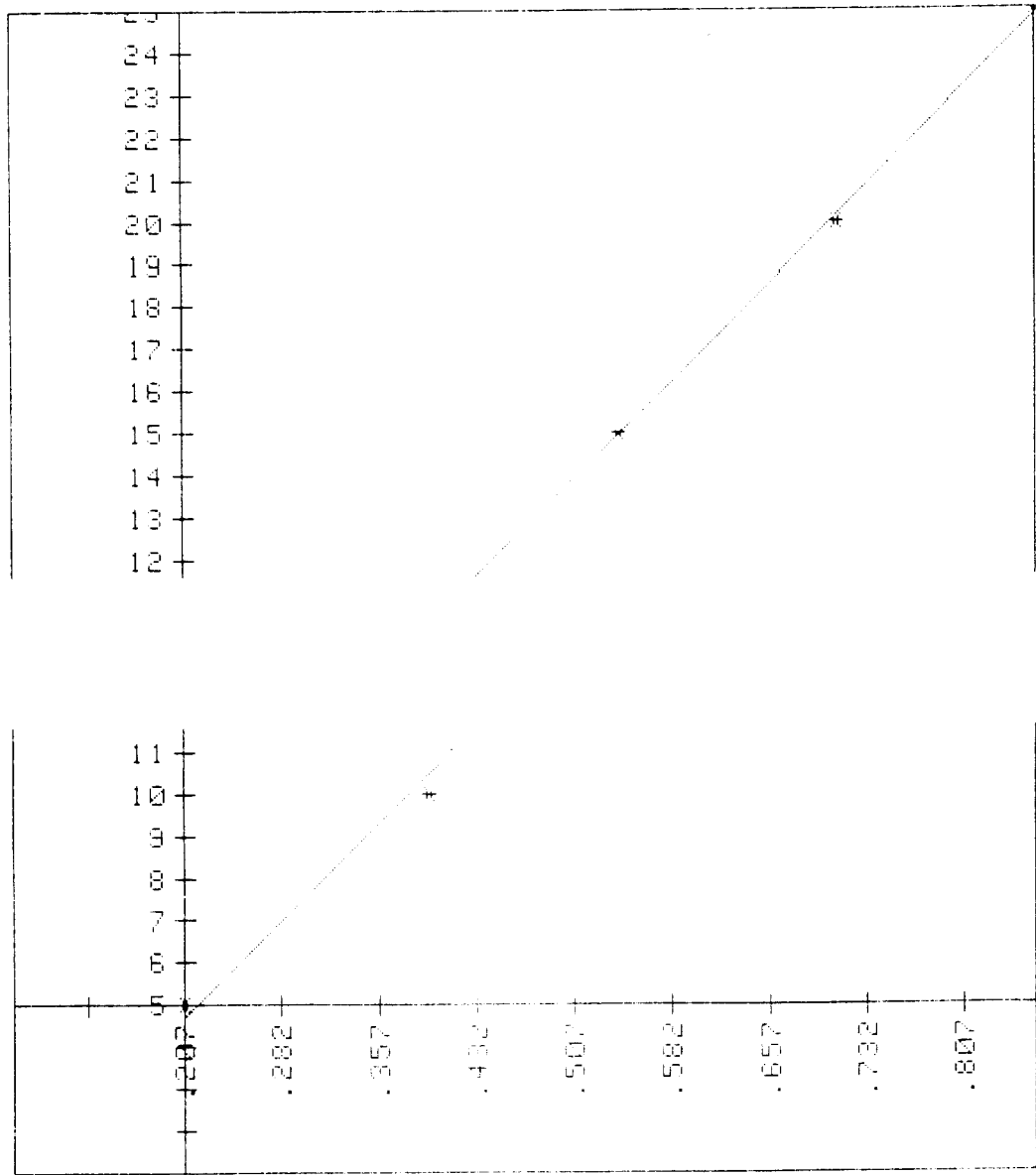


LINEAR

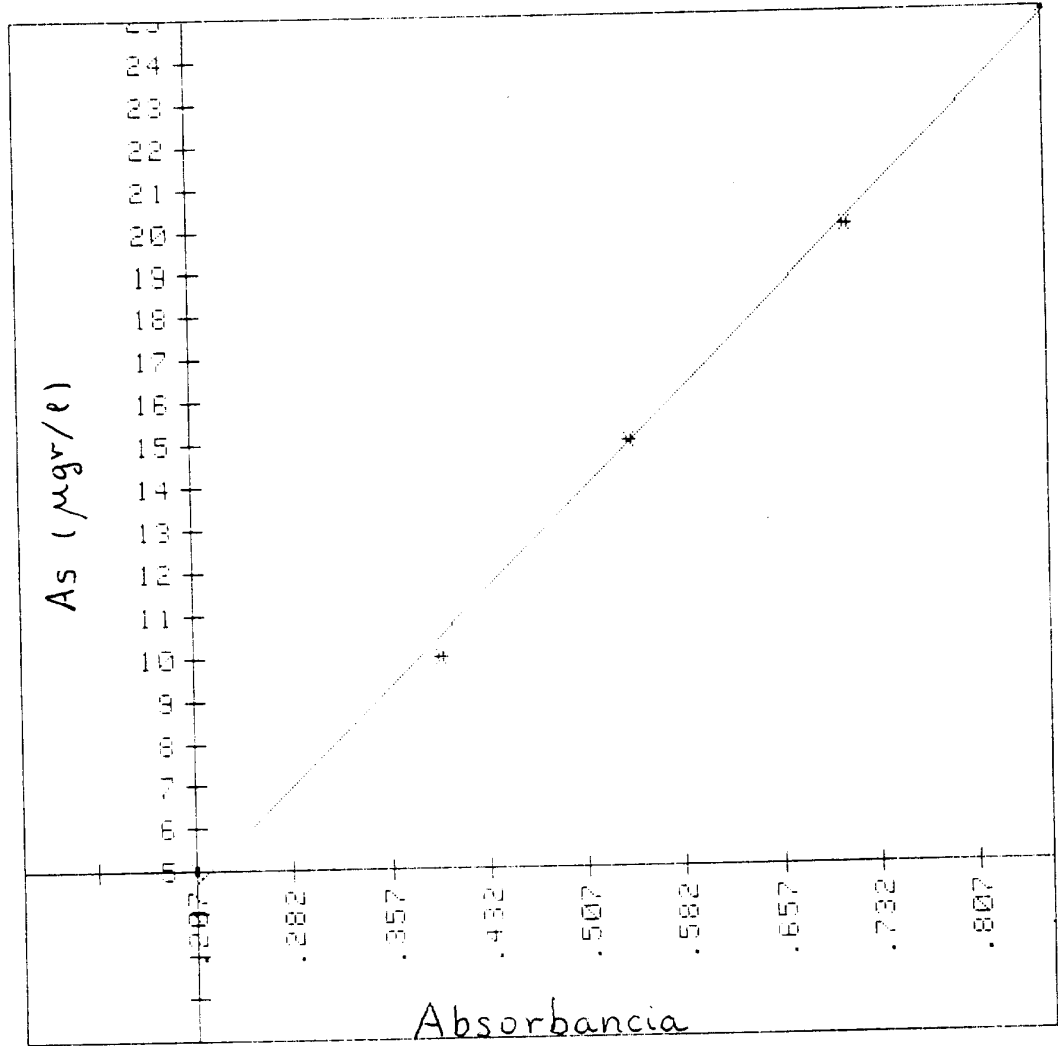


DATA

LINEAR



LINEAR





PUESTA A PUNTO Y OPTIMIZACION DE LAS TECNICAS  
DE ANALISIS GRANULOMETRICO HASTA TAMAÑOS SUB-  
MICRONICOS

---

INTRODUCCION.-

Las técnicas que se van a analizar y comparar se pueden agrupar en las siguientes categorías:

- Técnicas por sedimentación bajo la aceleración de la gravedad
- Técnicas de sedimentación centrífuga
- Técnicas de dispersión fotónica

De las técnicas por sedimentación, la basada en la utilización del densímetro de Bouyoucos se descarta de entrada ya que si bien es sencillo de realizar el ensayo, el propio densímetro introduce unas alteraciones con sus movimientos que perturban notablemente la sedimentación de las partículas de tamaños inferiores a 2-3 micrómetros. En este grupo ensayaremos dos aparatos:

- La pipeta de Andreasen
- El sedimentómetro Shidimadzu

De las técnicas de sedimentación centrífuga se utilizará el sistema Cyclosizer, que permite además la recogida de las fracciones en cantidades que podrían permitir en su caso el análisis químico de dichas fracciones.

De las técnicas de dispersión fotónica se estudiará el aparato Sedigraph que utiliza radiación X blanda.

Este estudio está orientado sobre todo a los análisis granulométricos de los caolines que son los casos más frecuentes de análisis granulométrico hasta tamaños submicrónicos.

## LA PIPETA DE ANDREASEN

De este instrumento se han utilizado dos versiones:

- Sistema de extracción fijo
- Sistema de extracción móvil

A lo largo del estudio se ha comprobado que el primer sistema, sobre todo si se utilizan las pipetas de Andreasen comerciales, es el adecuado para las fracciones gruesas pues para las fracciones finas tiene el inconveniente de la gran profundidad de toma lo que hace que la determinación de tamaños de 1 micrómetro, por ejemplo se pueda alargar hasta 45 horas o más.

El sistema de extracción móvil se ha tendido a utilizarlo para las determinaciones a baja profundidad de forma que se puedan determinar las fracciones finas con tiempos prudenciales y además tiene la ventaja de que se puede mantener la profundidad de toma constante por debajo de la superficie del líquido con lo que los cálculos se simplifican mucho.

El fundamento del método reside en la ley de Stokes de la sedimentación. Toda partícula que cae en un fluido alcanza, antes o después, su velocidad límite o máxima en dicho fluido y entonces cae a velocidad constante.

Las partículas de pequeño tamaño (menor de unas 100 micras) alcanzan dicha velocidad límite muy pronto y se puede suponer sin errores muy grandes que esta velocidad límite empieza a actuar desde el origen del movimiento, con lo que los recorridos son proporcionales a dichas velocidad límite. En partículas mayores esto ya no es así y no es posible hacer un análisis tan simple de su movimiento en un fluido.

La relación que liga el diámetro de las partículas con su velocidad límite es:

$$d = \sqrt{\frac{18 \mu}{g(\rho_s - \rho_f)}} \cdot v$$

Donde  $d$  se expresa en  $\text{cm}$ ,  $\mu$  es la viscosidad del líquido y se expresa en poises,  $g$  es el valor de la gravedad expresado en  $\text{cm}/\text{sg}^2$ ,  $\rho_s$  es la densidad del sólido y  $\rho_f$  es la densidad del medio.  $v$  es la velocidad de caída de las partículas expresada en  $\text{cm}/\text{sg}$ .

La realización práctica de un análisis granulométrico con la pipeta de Andreasen se realiza de la siguiente forma:

- Se pesan 5 gr. de la sustancia y se dispersan en  $200 \text{ cm}^3$  de agua utilizando calgón, solo o en combinación con carbonato de sodio, para dispersar las partículas.
- Se traslada la suspensión a un recipiente de al menos 4 cm de diámetro provisto de agitador magnético y se agita. Mientras se está agitando se introduce la pipeta toma muestras, bien sea del tipo de profundidad variable o fija, y se toma una muestra que normalmente es de  $10 \text{ cm}^3$ , que se traslada a un recipiente tarado para secarse y pesarse.
- Se para la agitación y comienza la cuenta del tipo de sedimentación. Entonces hay que ir tomando muestras a intervalos de tiempo en progresión geométrica o bien se calculan previamente utilizando la fórmula de cálculo precedente, los tiempos de toma para una serie de tamaños prefijados. Estas muestras se secan y pesan. Si el sistema es de profundidad fija no se puede calcular este tiempo con exactitud debido a que a cada toma varía la profundidad del extremo de la pipeta con relación a la superficie del líquido y hay que operar entonces con la escala de tiempos.
- Tras calcular la relación tamaños y tiempos, expresando estos

como relación entre la profundidad de toma en cada momento y el tiempo transcurrido desde el origen de tiempos, se atribuye a cada tamaño una proporción de partículas inferiores al mismo, igual al porcentaje en peso de la muestra tomada a ese tiempo a la tomada en agitación.

- Con los datos tabulados procedentes de las mediciones se traza una curva granulométrica donde se puede determinar la proporción en peso de cualquier intervalo de tamaños de partícula.

De los ensayos realizados por este método se deduce que su reproducibilidad de resultados por debajo de 10 micras es muy aceptable pero no así por encima. Por ejemplo en la determinación de la granulometría de una muestra de caolín grueso, más bien una borra de caolín, y operando a 10 centímetros de profundidad de toma se obtuvieron unos tiempos de toma que fueron los siguientes:

para 30,5 micrometros	.....	2 m.
20,1	.....	4 m y 36 sg.
10	.....	18 m y 36 sg.
5	.....	1 h y 14 m y 30 sg.
2	.....	7 h y 45 m y 30 sg.
1	.....	31 h y 2 m.

Para las dimensiones menores de 10 micrómetros, la dispersión de valores se mantuvo inferior al 10% y en la mayoría inferior al 5% sobre todo en los más finos. Para las dimensiones superiores, sobre todo para el tamaño de 30 micras, la dispersión de valores era muy fuerte.

Estos resultados se pueden interpretar en función del tiempo que transcurre entre el cese de la agitación y la toma de muestra y es atribuible a la imprecisión de la medida correcta de este tiempo por dos causas:

- La primera, que la agitación interna del líquido no cesa en el momento en que se corta la agitación magnética, ni aún cuando deben tomarse precauciones tales como frenar el movimiento en vortice del líquido utilizando una paleta o bien realizando la agitación a mano por inversión. Esto origina una imprecisión en el origen de tiempos.
- La segunda, es que el tiempo de medida es tan corto que el tiempo que lleva el aspirar la muestra es una fracción importante de ese tiempo, ya que la aspiración no puede realizarse ~~con~~ mucha rapidez por el peligro de agitación interna del medio

Se ha comprobado también que en la dispersión de resultados en los tamaños bajos influyen como factores primordiales los siguientes:

- La dificultad de mantener constante la temperatura durante tan largos periodos de tiempo, ya que la temperatura influye en la viscosidad del agua y esta a su vez de forma importante en la velocidad de sedimentación. Por ejemplo mientras la viscosidad a 20°C es de 0.01009 poises a 21°C es de 0,00984, o sea una variación del 2,5%, y esta influencia porcentual es mayor a temperaturas más bajas.
- La dificultad de mantener la suspensión libre de vibraciones, sobre todo en edificios cercanos a calles de gran tráfico, lo que hace que por debajo de 0,5 micrometros aumente mucho la imprecisión de las medidas. Respecto a este punto es de notar que el metodo de pipeta toma-muestras móvil para mantener la profundidad de inmersión constante es contraproducente, pues es inevitable agitar algo el medio, sobre todo si se realizan muchas tomas, por lo que se recomienda en este caso realizar el menor número po-

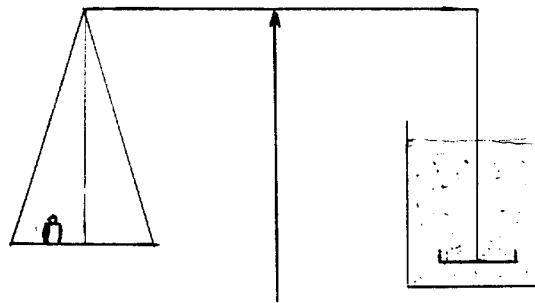
sible de ellas.

De todos los ensayos realizados y del estudio de los factores que influyen en los mismos se han deducido las siguientes conclusiones:

- Para la determinación rápida de granulometrías de caolines con pocos puntos de la curva (normalmente los puntos correspondientes a 10, 5 y 2 micrómetros) es muy adecuado la utilización de este método en su variante de pipeta móvil y por tanto profundidad de inmersión fija, para una vez determinada la temperatura del medio poder realizar la predeterminación de los tiempos de toma a baja profundidad (normalmente de 5 a 10 cm). Debido a que se determinan bajas dimensiones, sobre todo si se reduce a las determinaciones de 5 y 2 micras, no es necesario tener mayor profundidad para una mejor precisión y así los tiempos de medida caen dentro de una jornada de trabajo normal. No es preciso tener unos medios muy sofisticados para mantener la temperatura constante pues se hace el trabajo durante la jornada laboral normal.
- Para la determinación de los tamaños gruesos, entre 10 y 30 micrómetros es preciso utilizar instrumentos de gran profundidad de toma para asegurar unos intervalos de tiempo que garanticen la precisión de estas mediciones, por lo menos de unos 20 cm, aunque esto trae como consecuencia el que los finos se deban estimar en otro ensayo aparte debido a los larguísimos periodos de tiempo que de otro modo serían necesarios.
- Para determinaciones por debajo de 1 micrómetro el sistema empieza a ser bastante deficiente.

## SEDIMENTOMETRO SHIMADZU

Esta basado en la sedimentación bajo la acción de la gravedad, pero en este tipo de aparatos, se pesa lo que se va sedimentando. Entonces en esquema se trata de un vaso de sedimentación en cuyo fondo se encuentra el platillo de una balanza de precisión que hace las veces de fondo móvil. Al irse depositando material la balanza se desequilibra y es necesario añadir pesas en el otro platillo para equilibrarlo siendo estas pesas una medida de la cantidad sedimentada.

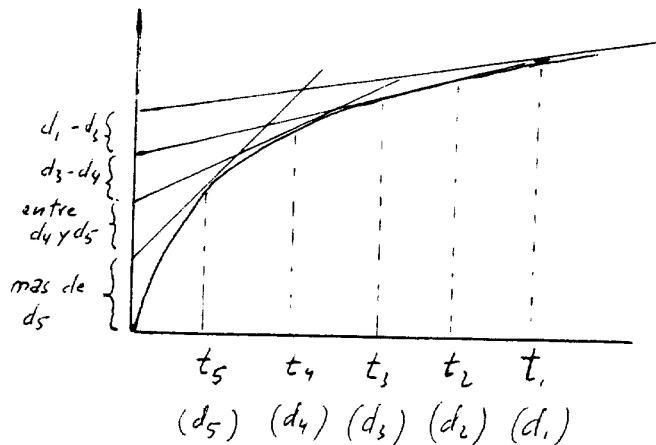


Esquema de principio.

El aparato estudiado automatiza el proceso de pesada, sustituyendo las pesas por bolitas de acero que caen en un recipiente que sustituye al platillo de pesas. Un detector eléctrico "siente" el desequilibrio y lo corrige añadiendo bolitas, cuya cantidad acumulada se va reflejando en un gráfico de papel, en sentido vertical, mientras que dicho papel, que está arrollado a un tambor, se mueve a una velocidad constante que permite la determinación de tiempos.

El proceso de sedimentación obedece a la misma fórmula de Stokes que en el caso de la pipeta de Andreasen. Ahora en cambio como se detecta el peso de sedimento la curva que proporciona el aparato es de pesos frente a tiempos y la determinación de los porcentajes de partículas se ha de realizar trazando tangentes a la curva para cortar el eje de ordenadas, dando los intervalos entre estos cortes los porcentajes de partículas comprendidos entre las dimensiones

correspondientes a los tiempos marcados en abscisas. La conversión de tiempos a diámetros se realiza utilizando la formula de sedimentación.



Este procedimiento tiene la desventaja, al igual que la pipeta de Andreasen, del gran tiempo de medición aunque en este caso es automática y no necesita una persona a su cargo. Sin embargo se presenta el problema de la temperatura, ya que el aparato no posee un sistema para mantener la temperatura constante salvo el tener el vaso de sedimentación encerrado para evitar corrientes de aire, junto con el mecanismo de la balanza, lo que exige estar en una habitación con temperatura controlada. Esto se consigue fácilmente durante la jornada de trabajo, pero para las granulometrías finas en que el aparato ha de quedar toda la noche funcionando esto ya no es tan simple sobre todo en periodos de invierno.

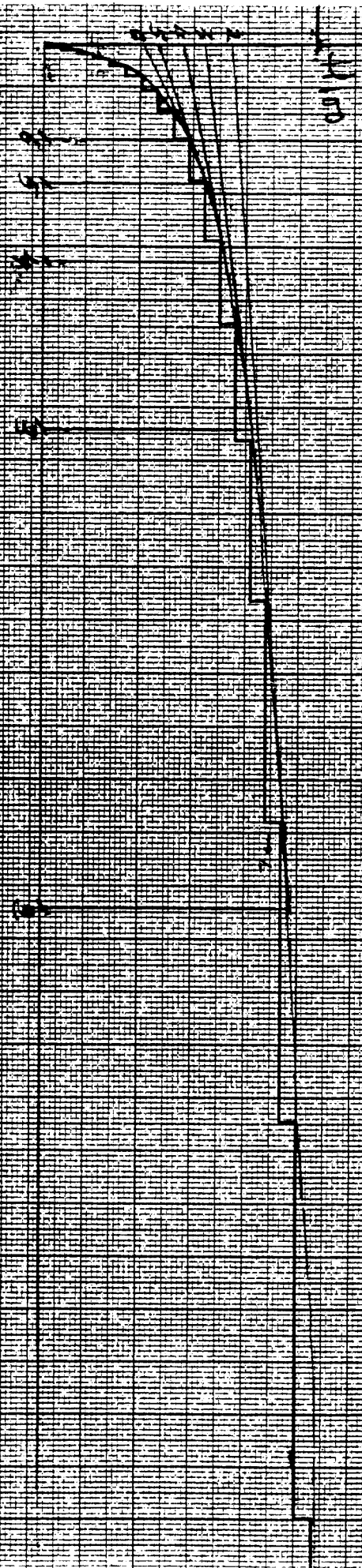
Además la pesada del sedimento se hace a escalones, por el procedimiento de las bolitas, con lo que la curva se obtiene dentada (ver pg. siguiente) y hay que trazar la curva que una dichos picos y sobre ella trazar las tangentes. Este proceso implica bastantes errores, que hacen que salvo el automatismo, no tenga ventajas sobre la



SHIBIMADZU

SHIBIMADZU

SHIBIMADZU



pipeta de Andreasen correctamente manejada y adecuada a cada caso.

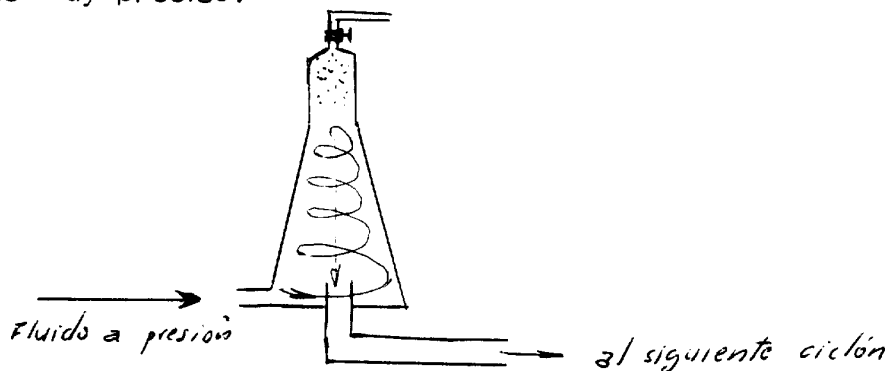
La imprecisión en el trazado de las tangentes afecta sobre todo a las fracciones más finas, cuando la curva se coloca casi asintótica al eje de abscisas, mientras que la imprecisión por el pequeño margen de tiempo entre el cese de la agitación y la pesada afecta a los tamaños gruesos. Esto hace que por encima de 10-20 micrómetros en minerales, sea muy poco preciso y lo mismo por debajo de 1 o 0,5 micrómetros, teniendo en cuenta además las pequeñas sacudidas al caer cada bolita que originan una agitación que afecta a las partículas por debajo de una micra.

El aparato en sí mismo es también muy delicado habiéndonos encontrado con frecuentes fallos en el funcionamiento, bien de tipo eléctrico o mecánico.

Debido a estas razones y al poder utilizar otros medios que mejoran estas determinaciones no se ha profundizado más en el estudio de este aparato.

## CYCLOSIZER

El principio de funcionamiento de este aparato es idéntico al de los ciclones. Se trata de una serie de cinco ciclones colocados en posición invertida donde se inyecta la pulpa a analizar, en una cantidad determinada, y arrastrada por una corriente de agua. Por la posición de los ciclones el "underflow" queda retenido en la punta sufriendo posteriores relavados continuos, con lo que se garantiza un corte muy preciso.



El material que queda retenido en cada ciclón tiene un tamaño comprendido entre su dimensión de corte y la dimensión de corte del ciclón anterior.

En este caso no se puede aplicar la fórmula de Stokes pues ya en principio el flujo no es laminar, y hay que aplicar la teoría de ciclones. Todos los ciclones son del mismo diámetro con lo que la diferenciación relativa de los tamaños de corte se consigue variando las secciones de entrada y salida. Los granos retenidos en cada ciclón se extraen abriendo la válvula que cierra su punta mientras la bomba está en funcionamiento.

Según la teoría de ciclones el tamaño de corte de un ciclón viene influido por:

- el diámetro
- las dimensiones de los orificios de salida y entrada

- el caudal
- la temperatura (por su influencia en la viscosidad)
- la densidad del material
- tiempo de permanencia en elutriación

Como la construcción del aparato es fija, el tamaño de corte relativo de un ciclón respecto a otro es fija y predeterminada por construcción. Solo cabe pues regular los puntos de corte de todos los ciclones a la vez y solo se puede actuar voluntariamente sobre el caudal, ya que la densidad depende de la muestra y la temperatura de la del agua de la cañería.

Durante nuestros ensayos en este aparato se comprobó que en invierno la temperatura del agua desciende a unos 5°C, con lo que el flujo máximo que se puede utilizar dejando un pequeño margen para poder realizar la introducción de la muestra a un flujo mayor al de relavado, corresponde a la graduación 200 del aparato, con lo que los tamaños de corte inferiores se establecen cerca de 12 micras. En verano cuando el agua sube de temperatura se podría contar algo más bajo.

Por las anteriores razones se recomienda la utilización del aparato con puntos de corte fijos que son: (para densidad 2,65)

- 41,9 micrómetros
- 31,6 micrómetros
- 22,5 micrómetros
- 15,7 micrómetros
- 12,0 micrómetros.

para ello en cada ensayo una vez leída la temperatura del agua en el termómetro incorporado (después de dejar correr el agua sola bastante tiempo pues si no luego cambia de temperatura) se realiza el cálculo del flujo al que hay que realizar la elutriación del material, ya que la introducción de la muestra se realiza siempre a flujo máximo y un tiempo de elutriación o relavado de 10 minutos. Este tiem-

po de 10 minutos se ha elegido, por que el agua con los finos que arroja el aparato cabe en un barreno de 2 metros de diametro por 0,5 m . de profundidad, lo que permite recoger los finos para poderlos analizar.

La precisión del corte es muy buena y la reproductibilidad se mantiene a un nivel inferior al 1% siempre que las muestras estén correctamente tomadas y no se tome como error del aparato el error de desmuestra. Es una lástima que el aparato no pueda descender a granulometrías inferiores, ya que presenta, junto a su reproductibilidad la enorme ventaja de disponer de las fracciones para estudiarlas por otros procedimientos.

Normalmente se debe pesar correctamente la muestra de entrada ya que los finos al salir con mucha agua es imposible recogerlos todos, produciendose pérdidas en ellos de a veces más del 50% como sucede en caolínes muy finos, y por tanto la fracción menor de 12 micras debe determinarse como diferencia de peso. Así por ejemplo sucede en el caso expuesto en el que se analizó una arena molida:

Tamaño	Peso	% en peso	% peso acumulado
+41,9	0,05 g.	0,11	0,11
+31,6	2,85	6,33	6,44
+22,5	16,75	37,22	43,66
+15,7	12,10	26,89	70,55
+12,0	5,38	11,95	82,50
-12,0	2,57 (diferencia 7,87)	17,50	100,00
	<hr/> 45,0 g.		

El aparato trae unos gráficos con factores de corrección para diferentes densidades del material y para diferentes tiempos de elutriación por si se utilizan otros diferentes de los aquí señalados.

## SEDIGRAPH

Es uno de los aparatos más modernos para la realización de análisis granulométricos y que presenta muchas ventajas sobre todo en el terreno de los finos (inferiores a 10 micras). Está especialmente adaptado para los caolines finos.

Las mediciones las realiza por sedimentación, pero detecta la tasa de sedimentación por la dispersión de un haz finamente colimado de rayos X blandos. Esto permite realizar las mediciones con una gran rapidez y utilizar circuitos electrónicos para el tratamiento de datos de forma que el aparato dibuja directamente la curva granulométrica en paso acumulado frente a tamaños de partículas.

El haz de rayos X detecta la variación de concentración según se va produciendo la sedimentación y para acelerar el proceso acortando el tiempo de análisis, la celdilla donde se realiza la sedimentación está animada de un movimiento ascendente y escalonado delante del haz y de esta forma se consigue que en menos de una hora se pueda realizar un análisis completo hasta 0,1 micra, estando el aparato provisto además de un sistema para mantener constante la temperatura de la cámara de medida lo que unido al bajo tiempo del ensayo permite alcanzar buena precisión.

En los ensayos realizados se ha comprobado que en los tamaños gruesos suele existir mucha variación al repetir ensayos y que comparando con otros métodos tales como el Cyclosizer los resultados muestran a veces fuertes divergencias, cosa que no ocurre con los tamaños inferiores a 12 micras. Así por ejemplo confrontando resultados de Cyclosizer y Sedigraph para el ejemplo antes expuesto al tratar del primero se obtuvieron los resultados siguientes:

TAMAÑO μm	Rechazo acumulado Cyclosizer	Rechazo Acumulado Sedigraph
+ 31,6	6,44	18
+ 22,5	43,66	60
+ 15,7	70,55	75,5
+ 12,0	82,5	81,5

En este cuadro se observa como cuando nos aproximamos hacia los tamaños menores los resultados se aproximan notablemente. De todas formas este cuadro es uno de los que muestran divergencias mayores respecto al Cyclosizer y en parte puede ser también explicado por el hecho de que en la muestra existían algunas partículas de metales pesados (casiterita).

Como ya se ha dicho, en este sistema, la concentración de partículas en la suspensión se mide detectando la transmisividad de dicha suspensión frente a un haz de rayos X. Esta transmisividad es función de la concentración de partículas así como de la naturaleza del fluido y de las partículas por lo que esta naturaleza debe ser tenida en cuenta cuando existe mezcla de partículas.

La célula donde se coloca la suspensión tiene dos caras rectangulares paralelas de una sustancia altamente permeable a la radiación y transparentes para poder observar visualmente las incidencias que puedan ocurrir. La radiación X que atraviesa la celda tiene la forma de un delgadísimo haz de 50,8 micrómetros de altura por 3/8 de pulgada de ancho y su recorrido dentro de la celdilla es de 0,125 pulgadas. Los rayos X que atraviesan la celda son detectados por un escintilómetro y mediante un circuito electrónico son transformados en una señal que controla el movimiento vertical de la plumilla del registrador. El aparato se ajusta de forma que la absorción de la celdilla y de la suspensión en agitación quede marcada en la parte

superior del gráfico. Cuando la suspensión empieza a sedimentar al cortar la bomba que mantiene una recirculación en la celdilla, se establece un gradiente de concentración desde el fondo a la parte superior de la celdilla de forma que en la franja atravesada por el haz de rayos la concentración va disminuyendo continuamente con el tiempo y estos datos son trasladados a la gráfica en forma de porcentaje de paso frente a tamaño. Con el fin de acortar el tiempo de medida la celdilla esta animada de un movimiento escalonado hacia arriba de forma que en tiempos sucesivos va exponiendo frente al haz de radiación franjas cada vez más profundas de la suspensión y todos estos datos tratados electrónicamente se traducen en el dibujo de la mencionada curva granulométrica con la ventaja de poder llegar a determinar tamaños de hasta 0,2 o 0,1 micrómetros en tiempos de 1 hora a 2 horas mientras que con la pipeta se tardarían semanas si se intentara hacer, pero es que además por lo que comentamos cuando se consideró este método no se puede bajar de unas 0,5 micras debido a la agitación de la suspensión por las vibraciones de la ciudad y las corrientes térmicas por diferencias de temperatura.

En los numerosos ensayos realizados con este sistema se ha podido comprobar su exactitud y reproducibilidad para las partículas finas siempre que se tomen una serie de precauciones que pasamos a enumerar:

- 1a.- Se ha de asegurar la completa dispersión de la muestra, sobre todo si se trata de determinar tamaños por debajo de una micra y cuidando de que el líquido o los aditivos dispersantes no ataquen a los granos ya que a esos tamaños la reactividad de los mismos es muy elevada. Para polvos minerales ha dado muy buen resultado el hexametafosfato de sodio añadido para que la suspensión contenga un uno por ciento del mismo. Para estar seguro de esta dispersión en casos difíciles es preciso hacer más de una determinación variando los tiempos de agitación para com-



probar que no se siguen deshaciendo flóculos. Cuando el calgón falla se puede recurrir al hidróxido de sodio teniendo en cuenta su posibilidad de ataque a algunos minerales o también a la butilamina.

2ª.-Se debe esperar, teniendo la muestra en recirculación en la celdil la hasta que la temperatura de la cámara sea absolutamente constante y coincida con la de un termómetro introducido en el vaso que contiene la suspensión y desde donde se bombea a la célula de medida, ya que de lo contrario aunque la cámara tenga temperatura constante si la muestra se ha introducido hace poco tiempo puede no haber llegado a equilibrar su temperatura con la de la cámara y producirse errores tanto por introducir como parámetro una temperatura que no es la correcta como por su variación a lo largo del ensayo.

3ª.-Cuando se traten polvos minerales que contengan sustancias magnéticas, cosa no tan infrecuente como pudiera pensarse ya que incluso en los caolines existen a veces partículas de ilmenita, y son frecuentes también en otras muestras la magnetita, pirrotina, ilmenita etc., no se debe hacer uso del agitador magnético porque se provoca su floculación magnética sobre el mismo.

En resumen este aparato produce buenos resultados sobre todo en partículas por debajo de 12 micrometros y se pueden analizar en él una variada gama de sustancias tal y como muestran los ejemplos de curvas que se adjuntan.

Su combinación con el Cyclosizer que es preciso para partículas superiores a los 10 micrometros permitiría alcanzar gran precisión y reproductibilidad a lo largo de todo el tramo granulométrico.

## CONCLUSIONES

Del estudio realizado y teniendo en cuenta como principales factores de decisión la precisión y reproductibilidad de las medidas así como el tiempo requerido para las determinaciones, se llega a las siguientes conclusiones:

- El método mejor para realizar un análisis granulométrico en una muestra general cuyo tamaño de partícula sea inferior a 70-80 micrómetros (si no lo es se realiza un tamizado con tamices normalizados para obtener la fracción que cumpla este requisito) es la combinación del Cyclosizer y el Sedigraph. La muestra se divide en dos partes y cada parte se analiza en uno de los aparatos. Para realizar la curva granulométrica final se toman como buenos los datos del Cyclosizer hasta una dimensión de unos 12 micrómetros y a partir de esta dimensión hasta la de 0,1 micrómetros se toman como buenos los datos del Sedigraph, reduciéndolos al porcentaje en peso de la fracción menor de 12 micras que resulta de las conclusiones del primer aparato. Si la muestra fuera de densidad superior o inferior a 2,65 este punto de corte se vería modificado según la curva del factor de densidad del Cyclosizer.
- El sistema Sedigraph es preciso y da buenos resultados por debajo de 10-15 micrómetros, pero por encima de estos valores los errores pueden ser notables, al menos comparativamente.
- La pipeta de Andreasen presenta el problema de que por el principio de funcionamiento si se desea precisión tanto en la fracción más gruesa como en la fracción más fina, hay que realizar dos ensayos si se desea realizar estos en un tiempo prudencial, ya que

si se toma como base el ensayo a gran profundidad de toma de muestra para garantizar precisión en los tamaños gruesos, la toma para el tamaño de 1 o de 0,5 micrómetros habría que realizarla al cabo de más de un día, con las dificultades consiguientes de mantener constante la temperatura y libre de vibraciones el aparato. Además el límite práctico para una buena precisión está alrededor de 1 o 0,5 micrómetros.

-El sedimentómetro Shimadzu, no es más que la automatización del método de sedimentación y adolece de sus defectos además de que la obtención de resultados exige el trazado gráfico de tangentes que en ciertos tramos de la curva no son fáciles de determinar con precisión

- El método del Cyclosizer, tiene la desventaja de que para minerales de densidad normal (2,65) solo desciende hasta 12 micrómetros, ya que sobre todo en invierno el agua de alimentación está muy fría. Sin embargo cuando este límite no es importante o se completa la granulometría por otro procedimiento, es sistema proporciona buena precisión y la posibilidad de recuperar la muestra fraccionada de forma que permite la realización de análisis químicos sobre dichas fracciones lo cual a veces es una condición que impone la utilización de este procedimiento.

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION

WOLIN R LEAK ?

DATE 22-1-83

Density 2.65 g/cc

LIQUID Water

Density 0.9957 g/cc

Viscosity 0.010027 cps

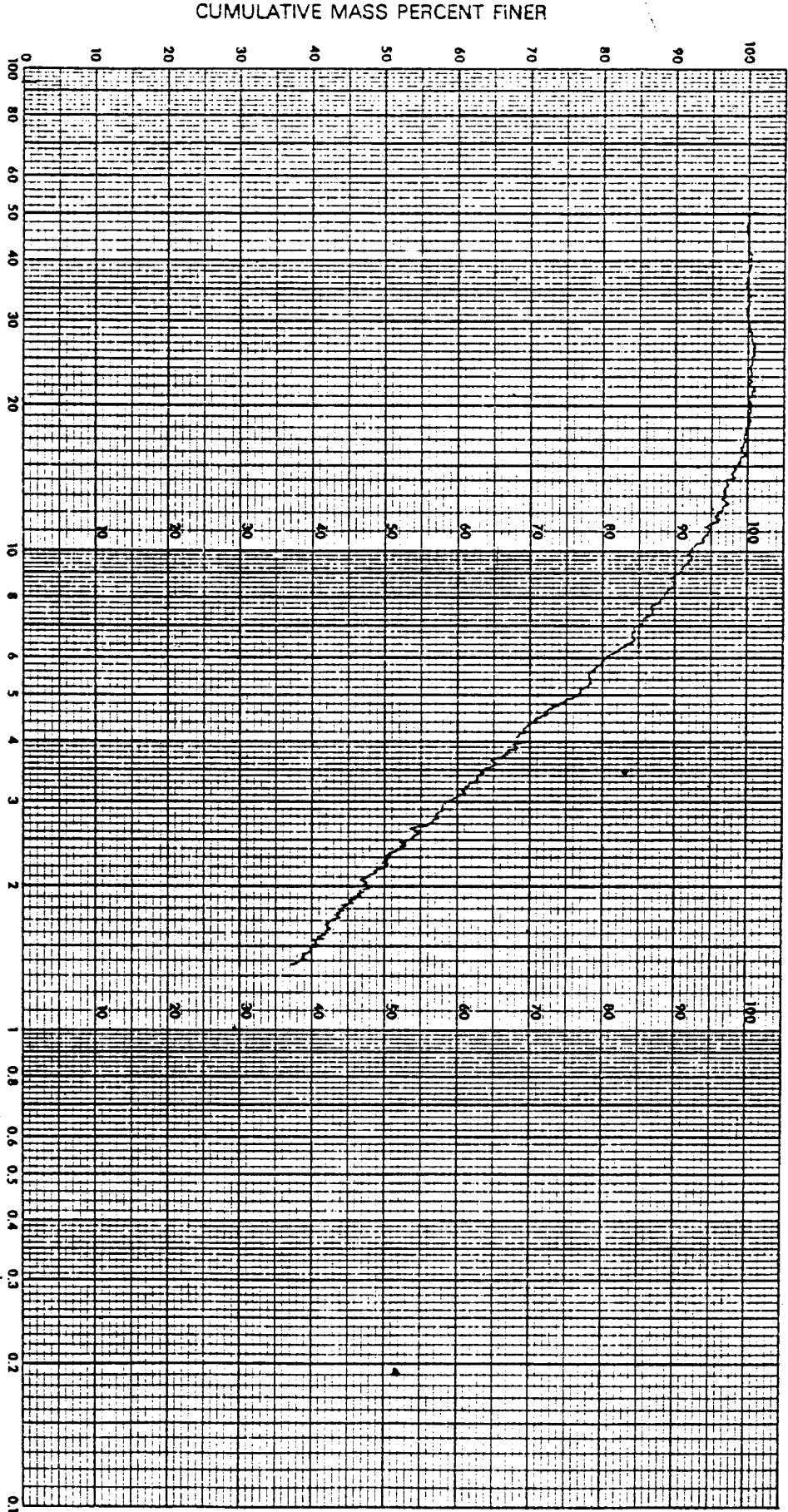
BY RLM

Preparation 0.1% Calgon + 0.50 microns 2 minutes

10 minutes to 1 micron

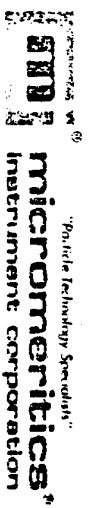
TEMPERATURE 30 °C

RATE 134

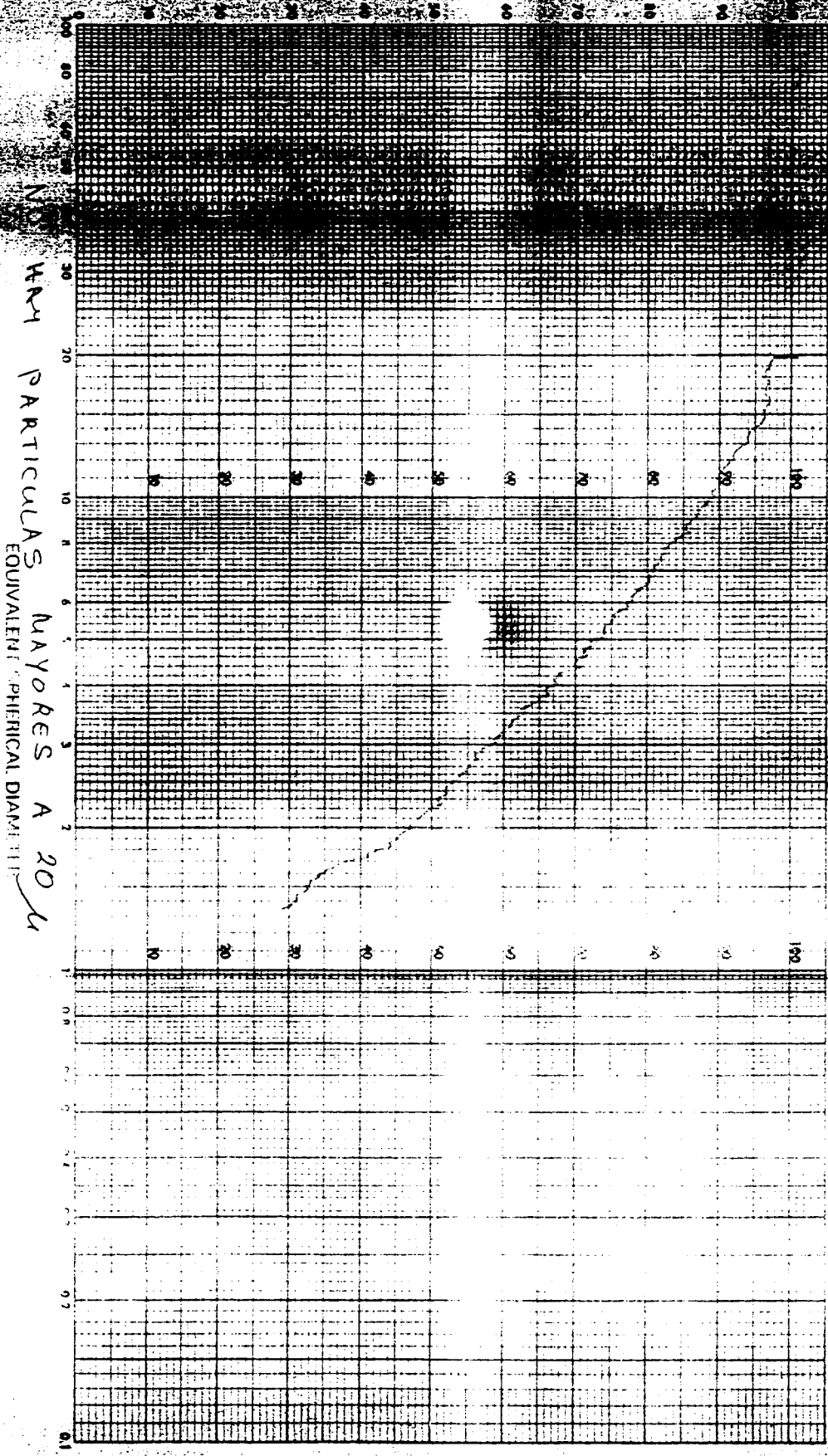


EQUIVALENT SPHERICAL DIAMETER, MICRONS.

*Examination of  
the catalyst  
per catalyst  
by particle*



CUMULATIVE MASS PERCENT



WATER PARTICULAS MAYORES A 20 µ

SAMPLE IDENTIFICATION: PROMUNDA M/ 43-17/X - 81)

LIQUID TSPB Density 0,9957 g/cc Viscosity 0,8007 cP

Preparation: MUESTRA DE CRIDO DE HIERRO ASERADO EN 50cc DE TSPB Y AGITADA 1/2h POR ULTRASONIDO

DATE: 3 III 1982 BY: TEMPERATURE: 30 °C RATE: 155 START DIA: 20 µm



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

Plata Medica S.A. Caracas, Venezuela

SAMPLE IDENTIFICATION TECHNICIAN SIDERURGICAS S.A., No 1 (I)

DATE 5. VII. 1982

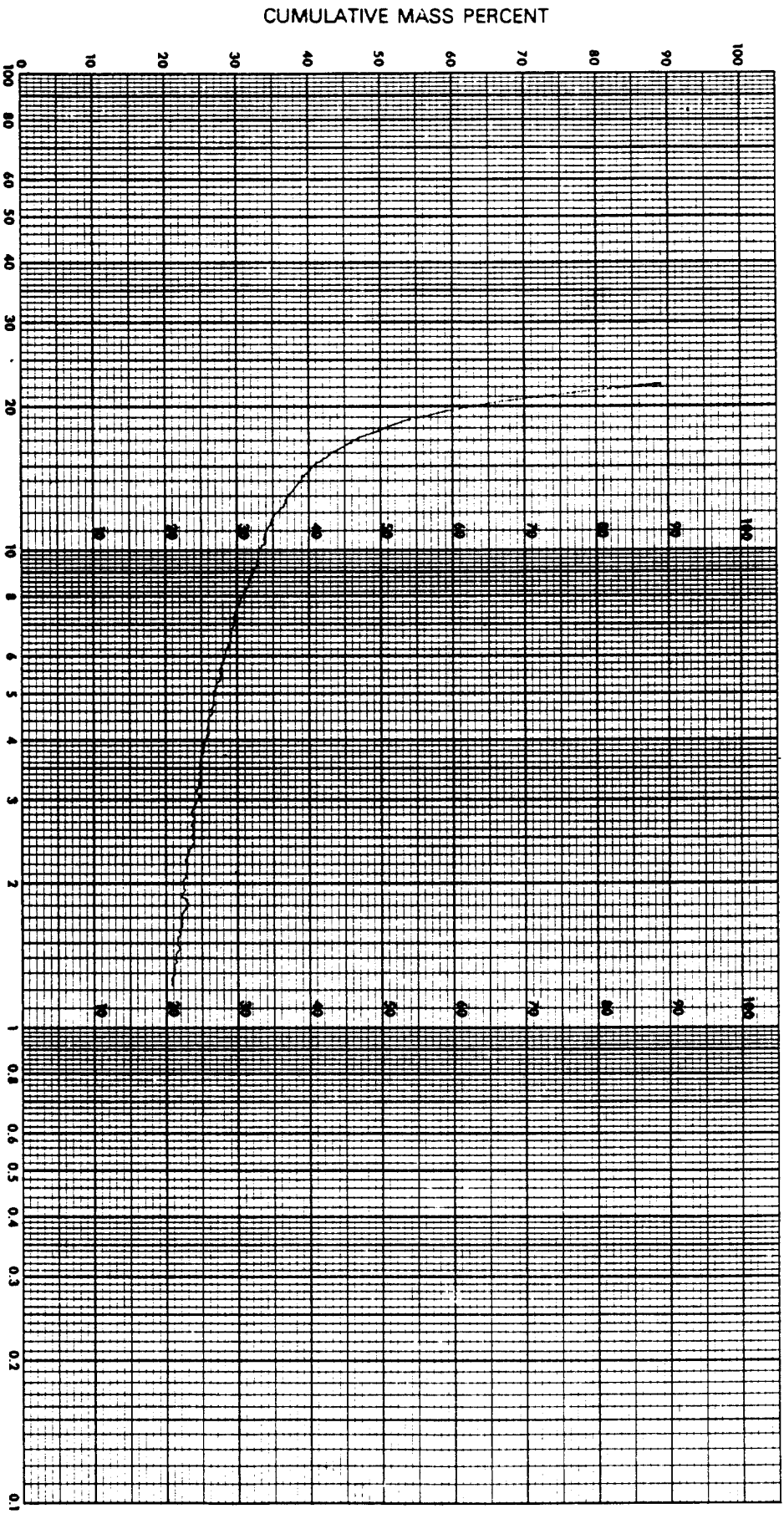
Density 3.52 g/cc LIQUID CALCON (5%) + H<sub>2</sub>O Density 0.9957 g/cc Viscosity 0.1207 cp

BY TEMPERATURE 30 °C

Preparation 5cc de CALSON (5%) en 45cc de agua desmineralizada

SE AGITA DURANTE 1/2 h con EL NEUTRAJOR MAGNETICO

RATE 200 START DIA. 25 μm



EQUIVALENT SPHERICAL DIAMETER, μm







Ministerio de Industria y Energía

Instituto Geológico y Minero de España

## ANALISIS DE WOLFRAMIO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X. PUESTA A PUNTO DEL METODO.-

### I. INTRODUCCION

El análisis de wolframio por vía húmeda presenta el inconveniente de que para contenidos muy bajos, que son los que se suelen encontrar en las prospecciones geoquímicas, el método es muy poco exacto y además es un procedimiento excesivamente laborioso. Para obviar estos inconvenientes, se han propuesto métodos alternativos tales como la Colorimetría o bien la Fluorescencia de Rayos X., habiéndose elegido en el IGME éste último método en base a su rapidez, exactitud y reproductibilidad.

### I.2. FUNDAMENTOS DEL METODO

La Fluorescencia de Rayos X. se trata en la excitación de los átomos de una muestra por medio de una radiación de Rayos X.

Dicha excitación produce una perturbación en el estado energético de los átomos, produciéndose saltos electrónicos de electrones de niveles externos que pasan a ocupar las vacantes producidas en los niveles internos. Cada transición constituye una pérdida de energía, la cual aparece como un fotón de Rayos X. Como cada transición corresponde precisamente a la diferencia de energía entre los dos orbitales atómicos involucrados, los fotones emitidos tienen la energía característica de esta diferencia y del átomo que los emite. Dicha energía característica de cada





**Ministerio de Industria y Energía**  
 Instituto Geológico y Minero de España

átomo tiene una longitud de onda propia, que por medio de un cristal analizador adecuado y según la ley de Bragg se puede medir en un contador adecuado.

### I.3. EQUIPO EMPLEADO

Se ha empleado un equipo de Fluorescencia Philips PW-1450, conectado "on-line" a un ordenador Philips P-855, con el Software X-150, que actúa en el Cálculo Densidad/ Concentración, introduciendo los factores de corrección que se han programado previamente.

El equipo dispone de 5 cristales analizadores ( 2 de Fli, Germanio, TLAP y PET) y dos contadores (Flujo gaseoso y de centelleo). Igualmente tiene dos tubos de Rayos X disponibles para éste análisis: CROMO y RADIO. La salida de resultados se hace via teletipo; y se dispone de cambiador automático de muestras.

### I.4. CONDICIONES EXPERIMENTALES

#### a) PREPARACION DE LA MUESTRA

Se han ensayado diversos procedimientos para la preparación de la muestra a analizar, habiéndose llegado a los siguientes resultados finales:

#### I.4. a) Muestras con contenido en Wolframio Superior al 2%.

Técnica fusión con  $\text{BO}_2\text{Li}$ .

1 gramo de muestra, finamente pulverizada en un tamaño de grano inferior a las 200 mallas, se mezcla finamente con 5 gramos



**Ministerio de Industria y Energía**

Instituto Geológico y Minero de España

de  $\text{BO}_2\text{Li}$  de pureza espectroquímica (SPECTRO FLUX 100 S); y se lleva a  $1000^\circ\text{C}$  en un crisol de Pt-Au (95-5), esta fusión se puede hacer más enérgica añadiendo 100 mg de Nitrato Amónico. En muestras que funden mal, se le añade Be O que actúa formando un vidrio intermedio.

Con ésta fusión se obtiene una Perla de Borax que se mide directamente en el equipo.

I.4.b) Muestras con contenido en wolframio inferior al 2%

Técnica de la Pastilla Prensada.

8 gramos de muestra, finamente pulverizada, con un tamaño de grano inferior a las 200 mallas, se mezcla con 3,5cc de una solución de ELVACITE 2044 en acetona al 20%. Dicha mezcla se deja evaporar y se lleva a una prensa -- HERZOG6 HTP 60, donde se le somete a una presión de  $40\text{ Tm/cm}^2$  durante 20 segundos, obteniéndose una pastilla que se mide directamente en el espectrómetro.

b) CONDICIONES DEL EQUIPO

CRISTAL ANALIZADOR: PLI 200

TUBO: R6DIO o CROMO

CONTADORES: FLUJO+ CENTELLEO

GAS DEL CONTADOR DE FLUJO: PR (ARGON-METANO)



Ministerio de Industria y Energía  
 Instituto Geológico y Minero de España

COLIMADOR: FINO

VACIO: MENOR DE 0,3 BAR.

EXCITACION DEL TUBO: 80 Kw, 30 mA (TUBO RODIO)

50 Kw, 50 mA (TUBO CROMO)

ANGULOS DE MEDIDA: 42,96 ( $2\theta$ ) — PICO W

42,00 ( $2\theta$ ) — FONDO W

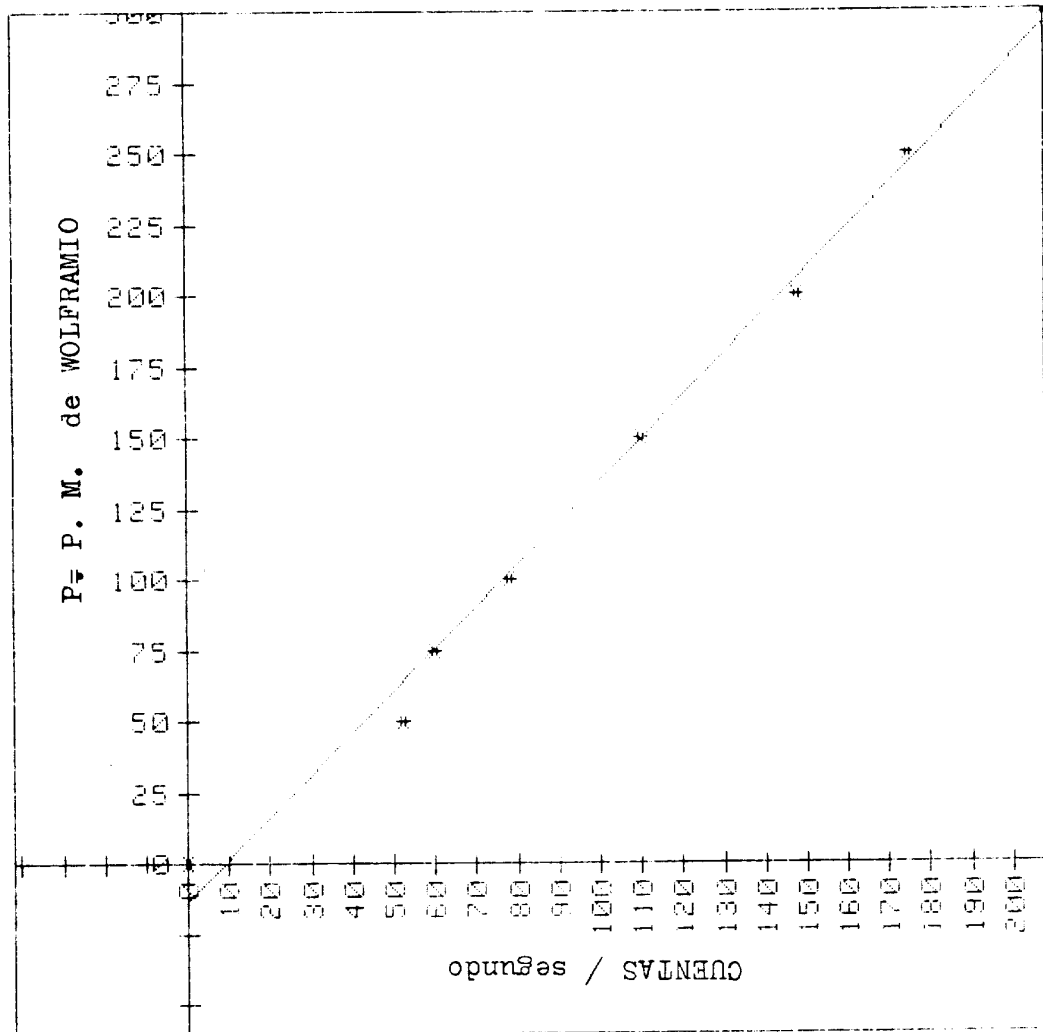
c) TECNICAS DE ANALISIS

Se han empleado dos diferentes técnicas, una basada en la corrección por medio del efecto Compton y la otra en la medida de la radiación dispersada por el fondo continuo.

- 1) Hay que hacer notar que la corrección por efecto Compton, se ha efectuado para medidas de pequeños rangos de concentración (ejemplo de 30 a 200 ppm) en los que, aparte de tener un perfecto conocimiento de la matriz, interese una medida de alta precisión. Dicho método se observa en la Tabla I, en la que para medidas de 30 a 200 ppm se obtiene una SIGMA (desviación típica) de 11 ppm, con una diferencia media de 5 ppm. Para dicho análisis se tiene que emplear el tubo de Rodio, y se efectua medida de la radiación Compton a un angulo de - 16,35 ( $2\theta$ ) para el cristal de FLi 200.

En la Figura I se observa, gráficamente, la exactitud y precisión del método.

LINEAR



(6)

TABLA I

```

NS =  J := 6
NE =  N := 1
*RE *Y.
*CR *K.
M. 1= .020
M. 2= .015
M. 3= .010
M. 4= .005
M. 5= .006
M. 6= .003
*XC *D.
CLEAR R-BUF : YE :
*IR *U.
M. 1= .00002
M. 2= .00002
M. 3= .00019
M. 4= .00103
M. 5= .00131
M. 6= .00000
*DR

```

```

ELEMENT : W.
E      =  3.39162
D      =  .00110

```

```

SIGMA  =  .00112

```

```

*PL
ELEMENT : W.

```

NS	CHEN	CALC	DIFF	APP
1	.0200	.0200	-.0006	.0200
2	.0150	.0144	.0006	.0144
3	.0100	.0096	.0004	.0096
4	.0050	.0074	.0005	.0074
5	.0060	.0062	-.0002	.0062
6	.0030	.0037	-.0007	.0037

\*



## Ministerio de Industria y Energía

Instituto Geológico y Minero de España

2) Para casos generales, empleando el tubo de Rodio o Cromo indistintamente, se efectúa la corrección por método del fondo a  $42 (2\theta)$  (radiación dispersada). Esta técnica, tiene la ventaja de que se puede emplear para un amplio rango de concentraciones, siempre con matrices ligeras, y se obtienen buenos resultados, como se puede apreciar en las Tablas II y III; en las que se ha medido con los tubos de Rodio y Cromo indistintamente, obteniéndose unas desviaciones típicas entre 0,002 y 0,003.

### 2- VALIDEZ DEL METODO

Para la calibración del equipo se han empleado patrones artificiales, hechos en el Laboratorio de Rayos X, que cubren un amplio campo, siempre en matrices ligeras. Se ha aplicado el método a tres matrices distintas, con las siguientes composiciones:

MATRIZ (A) - 70%  $\text{SiO}_2$   
 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 7%  $\text{CO}_3 \text{Na}_2 + \text{CO}_3 \text{K}_2$

MATRIZ (B) - 50%  $\text{SiO}_2$   
 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 20%  $\text{CO}_3 \text{Ca}$   
 10%  $\text{FeO}_3$

TABLA II

```

*
IS = 11 :=
IL = 1 :=
*RL *M.
*CR *M.
M. 1= .0000
M. 2= .0100
M. 3= .0200
M. 4= .0300
M. 5= .0400
M. 6= .0500
M. 7= .0600
M. 8= .0700
M. 9= .0800
M. 10= .0900
M. 11= .1000
*XC *M.
CLEAR R-SUF : YL :
*IR *M.
M. 1= .00000
M. 2= .00100
M. 3= .00200
M. 4= .00300
M. 5= .00400
M. 6= .00500
M. 7= .00600
M. 8= .00700
M. 9= .00800
M. 10= .00900
M. 11= .01000
*LR

```

RESULT : M.

```

E = 5.70510
D = .00000

```

SIGMA = .00244

```

*PL
RESULT : M.

```

IS	CHEN	CHES	DIFF	APP
1	.0000	.0012	-.0012	.0012
2	.0100	.0100	-.0000	.0100
3	.0200	.0200	-.0000	.0200
4	.0300	.0300	-.0000	.0300
5	.0400	.0400	-.0000	.0400
6	.0500	.0500	-.0000	.0500
7	.0600	.0600	-.0000	.0600
8	.0700	.0700	-.0000	.0700
9	.0800	.0800	-.0000	.0800
10	.0900	.0900	-.0000	.0900
11	.1000	.1000	-.0000	.1000

```

*
IS = 11 :=
IL = 1 :=
*RL *M.

```

8

TABLA III

\*PL  
ELEMENT : W.

NS	CHEN	CALC	DIFF	APP
1	.1333	.1315	-.0018	.1315
2	.0583	.0513	-.0070	.0513
3	.0200	.0215	-.0015	.0215
4	.0133	.0133	.0000	.0133
5	.0050	.0033	-.0017	.0033
6	.0027	.0021	-.0006	.0021
7	.0020	.0117	.0097	.0117
8	.0100	.0117	-.0017	.0117
9	.0050	.0033	-.0017	.0033
10	.0150	.0135	-.0015	.0135

INVALID  
\*PL  
ELEMENT : W.

\*\*\*\*\*

NS	CHEN	CALC	DIFF	APP
1	.1333	.1315	-.0018	.1315
2	.0583	.0513	-.0070	.0513
3	.0200	.0215	-.0015	.0215
4	.0133	.0133	.0000	.0133
5	.0050	.0033	-.0017	.0033
6	.0033	.0021	-.0012	.0021
7	.0020	.0117	.0097	.0117
8	.0100	.0117	-.0017	.0117
9	.0050	.0033	-.0017	.0033
10	.0150	.0135	-.0015	.0135
11	.0100	.0094	-.0006	.0094
12	.0075	.0075	-.0000	.0075

\*





## Ministerio de Industria y Energía

Instituto Geológico y Minero de España

MATRIZ S - 74% SiO<sub>2</sub>  
 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 4% CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>  
 1% TiO<sub>2</sub>

Con estas tres matrices son con las que se han hecho los patrones, cuyos resultados estan expresados en las Tablas I, II, y III.

### 3- COMPROBACION DEL METODO

Cinco muestras de distintas concentraciones, y medidas por éste método, unas con efecto Compton y otras con el fondo continuo, han sido analizadas de nuevo por métodos colorimétricos, obteniendose unos resultados perfectamente compatibles.

Igualmente una serie de muestras, 50, de la dirección de Recursos Minerales del I.G.M.E. que habian sido analizadas con éste método, se han analizado en dos distintos laboratorios (EXMINESA y E.N. ADARO) obteniendose resultados que concuerdan perfectamente con los obtenidos por Fluorescencia de Rayos X.

DETRMINACION DE COMPUESTOS FENOLICOS POR ANALISIS  
COLORIMETRICO AUTOMATICO.

---

Introducción:

Los fenoles y derivados del fenol son unas sustancias relativamente frecuentes en la polución de aguas naturales y aguas residuales, ya sea por origen industrial o minero. Estos compuestos son difícilmente degradable por tener la propiedad de resistir la oxidación, pasan a través de materiales filtrantes y son poco adsorbibles. Estos compuestos son muy venenosos y cuando se cloran las aguas se forman los clorofenoles que en pequeñas cantidades producen un sabor extraordinariamente desagradable. Es pues, muy conveniente preparar un método de determinación de fenoles en concentraciones del orden de las unidades o decenas de microgramos por litro; el método ha de ser adecuado para llevar a cabo un volumen de muestras grande, ya que con la explosión de las necesidades de agua el número de puntos a analizar es extraordinariamente grande.

Para realizar un gran volumen de trabajo hemos seleccionado un método colorimétrico de la sensibilidad requerida y una instrumentación automática mediante un Autoanalizador Technicon AA II.

Método Experimental

Utilizamos la reacción de la 4 aminoantipirina con hexaciano ferrato III potásico extraído sobre alcohol isobutilico, y medido a 460 nm . previo destilado con ácido fosfórico (1). El Autoanalizador es un espectrofotómetro de flujo continuo AA II marca Technicon, consta de las siguientes partes:

- 1º) Un muestreador susceptible de cambiar el tiempo de muestreo y lavado.
- 2º) Una bomba peristáltica para la impulsión de muestra y reactivos.
- 3º) Destilador en régimen de flujo continuo a 150º C
- 4º) Unidad analítica para mezcla de muestra y reactivos.
- 5º) Célula colorimétrica de lectura.
- 6º) Registro gráfico.
- 7º) Microprocesador AA-II.
- 8º) Unidad de entrada y salida de datos.

## Reactivos

### Reactivos de destilación:

100 ml de ácido fosfórico del 85% envasados a 1 l.  
Hexaciano ferrato<sup>III</sup> potásico: 2,5 gr l mas 0,5 ml de Brij 35  
4 aminoantipirina: 2,5 gr/l. Preparada diariamente.  
Alcohol isobutílico  
Tampon de pH 10,6  
Soluciones patron

Se prepara una solución madre de 100 mgr l de fenol - envasandola con ClH 0,05 N.

A partir de esta se preparan disoluciones patron desde 50 hasta 250 µgr/l de 50 en 50 gr/l.

Estos patrones se preparan diariamente.

### Procedimientos:

Se ha empleado un sistema Technicon AA II de flujo continuo según el esquema de la Fig.1. El procedimiento empleado es el siguiente:

Se toma muestra o agua de lavado del muestreador a una velocidad de 30 muestras hora con un tiempo de lavado de 0,5 minutos. Un tubo de polietileno de 2,50 ml por minuto nos lleva la muestra, se introduce aire y  $\text{PO}_4\text{H}_3$  para proceder a su destilación. Se mezcla mediante un serpentín, se destila en un baño termostático y se recoge una cantidad de remuestra de 1,6 ml/m. que se mezcla con aire y tampon de pH 10,6, se mezcla mediante un serpentín y a continuación se le añade el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$  con un flujo de 0,16 ml m, se vuelve a mezclar y se le añade la 4 aminoantipirina en el centro de un serpentín de mezcla, a continuación se sigue mezclando y se le añade Isobutanol con objeto de extraer el complejo formado que mediante un separador de fase, se pasa a la célula colorimétrica y obtenemos la señal en el registro gráfico.

Se procedió primeramente a ajustar el 100% de transmitancia con el blanco, es decir, pasando únicamente agua de lavado del muestreador de tal forma que nos diera una línea de base adecuada, sin embargo, en los primeros intentos la línea de base estaba totalmente distorsionada y se procedió a cambiar el serpentín anterior al reparador de fase dándole una mayor cantidad de vueltas.

El problema se debía a unas pequeñas burbujas de aire que no llegaban a asimilarse totalmente y pasaban a la célula colorimétrica. Después de varios intentos con un serpentín de 20 vueltas se consiguió una línea de base aceptable.

Hay que destacar en este punto, que se consiguieron mejores resultados con agua destilada procedente de un destilador en lugar de con agua desionizada procedente de resinas

Se ajusto la absorbancia del patrón de 250  $\mu\text{gr/l}$  al fondo de escala, es decir, que introducimos una escala de Absorbancia - relativa con un maximo de 1.0 al patrón más alto de muestra serie.

Las mesetas de los picos de absorbancia obtenidos estaban dentro de los límites aceptables del estado estable de los registros de flujo continuo.

La siguiente tabla nos da la absorbancia relativa y la obtenidas para nuestros patrones:

Tabla I

Ab. rele.	$\mu\text{gr/l}$ PhOH
.22	80
.38	100
.58	150
.79	200
1.	250

Estos resultados se ajustaron por mínimos cuadrados a una ecuación lineal obteniendo los siguientes resultados:

$$y = -.1720 + 252.8727 \cdot x$$

donde x representa la absorbancia relativa e y la concentración con una media de cuadrados residual de 16.559

Un patron de 125  $\mu\text{gr/l}$  se paso 10 veces obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla II

Medida	Ab.	Conc <sub>i</sub>	Conc <sub>i</sub> - valor <sub>m</sub>	$\Delta^2$
1	.51	128	0,6	.36
2	.51	128	0,6	.36
3	.52	131	3,6	12,96
4	.49	124	-3,4	11,56
5	.48	121	-6,4	40,96
6	.51	128	0,6	.36
7	.52	131	3,6	12,96
8	.48	121	-6,4	40,96
9	.51	128	0,6	.36
10	.52	131	3,6	12,96

$$\text{MEDIA} = 127.1$$

$$\sum_i (X_i - \bar{X})^2 = 133.8$$

Se obtiene un error relativo del 1.7% que está dentro de los límites aceptables de exactitud del método.

La desviación estandar con respecto a la media es la siguiente

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{133,8}{9}} = 3,8$$

Suponiendo una distribución de Student, y una probabilidad de acierto del 95 % para el factor t, el límite de confianza para esta medida es el siguiente:

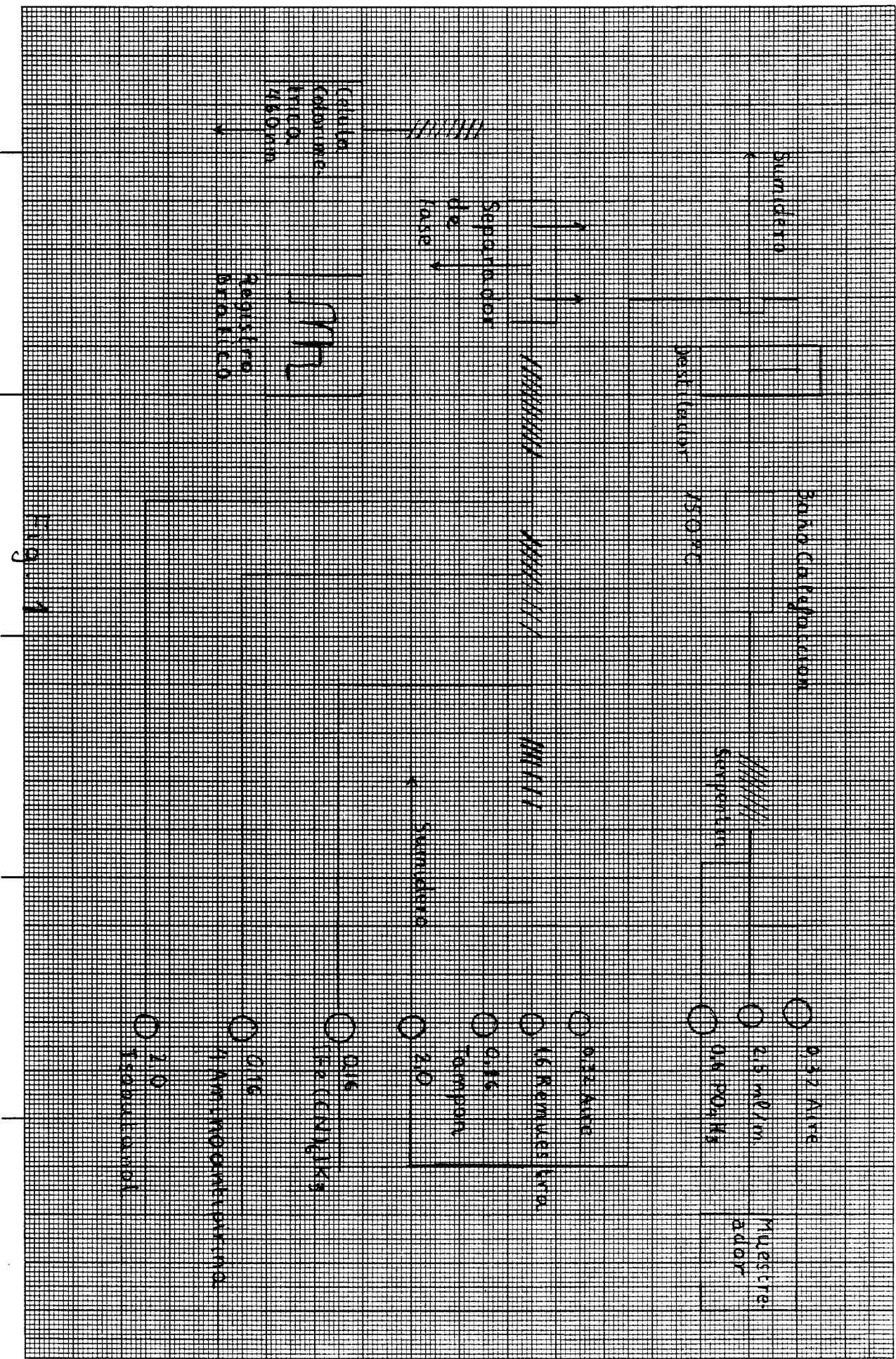
$$LC = 127,1 \pm 2,7$$

### Conclusiones

El método de determinación por espectrofotometría en régimen de flujo continuo es adecuado, dando una exactitud y precisión dentro de los límites requeridos para determinaciones de compuestos fenólicos en aguas a nivel de trazas.

### Bibliografía

(1) A.E. Greenberg, J.J. Connors, D. Jeukins, M.A. Freuson Editores. "Standard Methods for the Examination of water and wastewater" pag.510, 15ª Edición. American Public Health Association. Washington 1981





Escala de K<sub>sp</sub> relativa

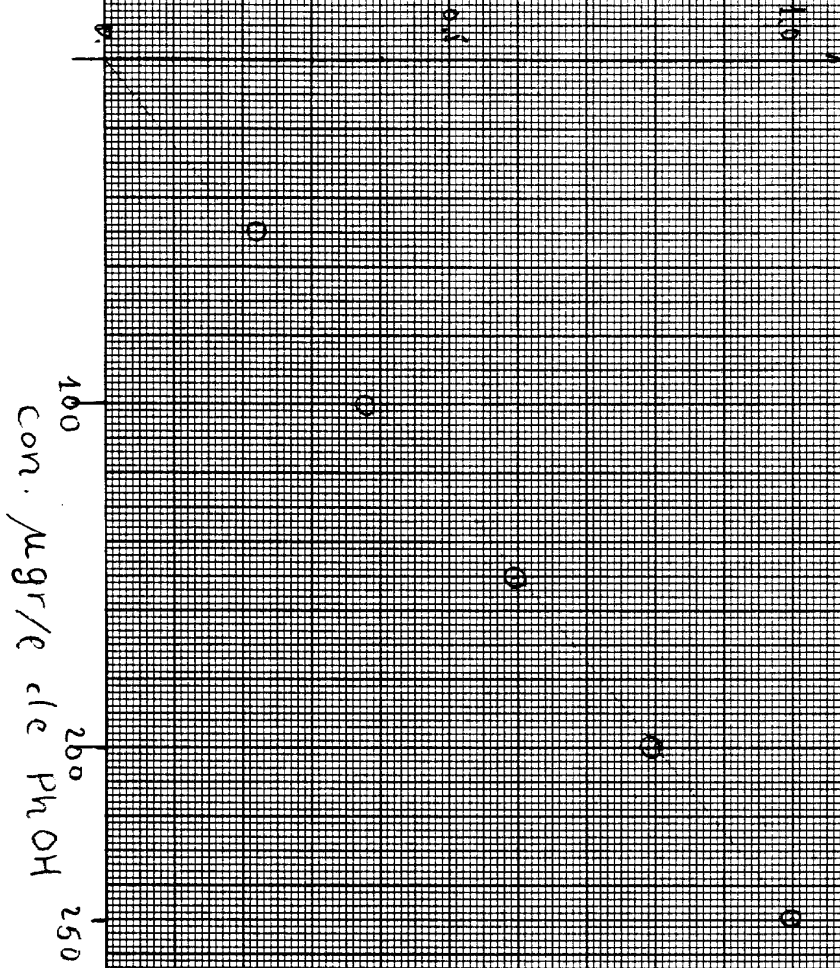


Fig. 7





Ref: Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	980	955	976	987	940	958	960	885	907	896
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	205	208	204	207	202	245	250	250	226	240
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,5	0,7	1,3	1,1	0,8	1,4	0,9	1,3	0,9	1,0
Calcio, Ca	100	89	80	85	76	65	90	68	75	83
Magnesio, Mg	98	100	75	66	94	92	85	69	70	66
Hierro, Fe	7,0	6,5	5,8	3,1	4,6	2,3	1,8	0,3	1,5	0,8
Manganeso, Mn	0,3	0,1	0,09	0,07	0,05	0,2	0,06	0,07	0,04	0,2
Cobre, Cu	1,5	0,9	0,5	0,6	0,3	1,2	1,0	0,6	0,4	0,1
Cinc, Zn	1,5	1,0	0,7	0,8	0,4	1,0	1,3	0,8	0,8	0,3
Plomo, Pb	0,1	0,08	0,07	0,1	0,09	0,06	0,1	0,03	0,07	0,1
Selenio, Se	0,05	0,03	0,01	0,02	(1)	0,01	(1)	0,05	0,04	(1)
Cromo, Cr	0,05	0,04	0,03	0,01	0,03	(1)	(1)	0,02	0,01	0,03
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,19	0,15	0,17	0,16	0,13	0,10	0,09	0,11	0,08	0,10
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	8,5	8,3	8,0	8,2	7,9	7,8	8,4	8,1	7,9	8,1

(1) No se detecta.



Ref: Muestra	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	900	898	889	756	958	864	789	779	880	905
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	250	248	250	238	226	238	240	241	238	208
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,0	1,3	1,5	0,9	0,6	1,0	0,7	0,9	1,2	1,0
Calcio, Ca	88	90	76	68	70	84	92	79	90	75
Magnesio, Mg	76	85	90	87	100	95	79	82	85	90
Hierro, Fe	6,8	7,0	4,5	5,8	2,8	3,0	5,4	2,5	6,2	3,3
Manganeso, Mn	0,2	0,08	0,05	0,1	0,02	0,04	0,13	0,06	0,16	0,07
Cobre, Cu	1,3	1,0	1,2	0,8	0,9	0,7	1,0	1,5	0,6	0,4
Cinc, Zn	1,1	1,4	1,3	1,0	0,7	0,6	0,9	1,2	0,8	0,6
Plomo, Pb	0,09	0,1	0,04	0,03	0,1	0,03	0,07	0,09	0,07	0,1
Selenio, Se	(1)	0,02	0,01	0,05	0,03	(1)	0,01	0,03	(1)	(1)
Cromo, Cr	0,03	0,01	0,02	(1)	0,01	0,02	(1)	0,01	0,02	0,03
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,17	0,19	0,15	0,18	0,10	0,13	0,14	0,10	0,17	0,13
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	8,3	8,0	7,8	7,7	7,5	7,4	7,0	7,9	7,6	7,8

(1) No se detecta



Ref: Muestra	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	750	805	800	747	790	860	745	700	690	685
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	190	168	174	190	206	250	186	196	180	184
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,0	0,8	0,6	0,4	0,08	1,3	1,5	1,0	1,1	0,8
Calcio, Ca	80	77	79	65	58	90	85	68	72	84
Magnesio, Mg	94	90	88	80	69	70	82	68	75	65
Hierro, Fe	5,5	3,8	5,9	6,8	7,0	6,2	6,0	5,4	4,8	4,2
Manganeso, Mn	0,3	0,1	0,09	0,08	0,05	0,25	0,17	0,2	0,07	0,1
Cobre, Cu	1,0	1,3	0,9	0,8	1,0	1,5	1,2	0,9	1,0	0,9
Cinc, Zn	0,8	1,0	0,8	1,2	1,4	1,2	0,7	0,8	0,7	1,0
Plomo, Pb	0,1	0,08	0,04	0,02	0,04	0,06	0,07	0,08	0,1	0,06
Selenio, Se	(1)	0,04	0,02	0,01	(1)	0,05	0,03	0,01	0,02	(1)
Cromo, Cr	0,03	(1)	0,01	0,02	0,01	(1)	0,03	0,02	0,01	0,02
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,10	0,15	0,09	0,10	0,06	0,04	0,06	0,03	0,08	0,13
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	7,0	6,8	7,2	6,6	8,0	5,6	6,9	7,1	6,4	7,2

(1) No se detecta



Ref: Muestra	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	896	907	987	980	880	885	900	830	845	860
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	204	228	236	203	228	210	230	244	238	200
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,0	0,8	0,7	1,2	1,4	0,9	1,2	0,5	1,0	0,5
Calcio, Ca	96	89	86	94	79	68	70	80	95	88
Magnesio, Mg	78	69	75	80	90	87	75	89	93	85
Hierro, Fe	5,2	3,4	3,0	2,7	1,9	0,6	2,1	3,0	1,6	2,6
Manganeso, Mn	0,1	0,3	0,27	0,28	0,16	0,14	0,2	0,18	0,19	0,2
Cobre, Cu	1,0	1,2	1,2	1,4	0,9	0,7	0,6	1,3	0,7	0,6
Cinc, Zn	0,8	1,0	1,4	1,5	0,09	0,08	0,6	1,1	1,4	0,7
Plomo, Pb	0,09	0,07	0,04	0,1	0,04	0,03	0,05	0,08	0,1	0,08
Selenio, Se	0,04	0,01	0,03	(1)	0,01	0,02	0,05	0,02	0,01	(1)
Cromo, Cr	0,05	0,03	0,01	0,02	0,02	(1)	0,03	(1)	0,02	0,01
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,16	0,18	0,19	0,15	0,10	0,09	0,08	0,10	0,09	0,07
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	6,9	7,3	6,8	7,0	7,1	6,8	7,7	8,0	6,9	7,2

(1) No se detecta.



Ref: Muestra	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	780	815	799	818	698	679	705	700	685	677
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	247	230	234	250	240	228	217	239	230	240
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,3	1,5	1,0	0,8	0,7	1,1	0,5	1,3	0,9	0,8
Calcio, Ca	100	88	90	94	97	99	102	107	110	80
Magnesio, Mg	95	90	93	97	100	89	100	104	107	90
Hierro, Fe	5,5	5,0	4,8	4,6	4,7	5,8	6,0	4,4	5,2	5,6
Manganeso, Mn	0,2	0,09	0,1	0,02	0,06	0,08	0,1	0,07	0,05	0,2
Cobre, Cu	1,3	1,4	1,0	0,9	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3
Cinc, Zn	0,03	0,06	0,02	0,1	0,08	0,08	0,1	0,04	0,2	0,4
Plomo, Pb	0,1	0,08	0,05	0,02	0,03	0,01	0,1	0,09	0,07	0,1
Selenio, Se	0,02	(1)	0,01	0,02	0,04	0,05	(1)	0,02	0,01	(1)
Cromo, Cr	(1)	0,01	0,02	0,05	0,02	(1)	0,01	0,01	0,03	0,02
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,18	0,10	0,09	0,08	0,03	0,15	0,06	0,10	0,17	0,15
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	8,0	8,3	7,7	8,2	7,9	7,5	7,1	6,9	7,0	7,3

(1) No se detecta



Ref: Muestra	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	Mg/l	Mg/l
Residuo seco a 110° C	750	740	738	768	800	815	900	906	894	890
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	246	238	230	222	247	215	210	208	250	205
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	0,8	0,6	0,9	0,7	1,0	1,3	1,5	1,1	0,7	1,0
Calcio, Ca	88	100	95	94	97	89	80	75	81	93
Magnesio, Mg	90	95	96	89	90	88	83	78	85	96
Hierro, Fe	5,8	6,1	5,5	3,2	4,0	3,7	2,9	7,0	4,8	5,0
Manganeso, Mn	0,06	0,09	0,1	0,2	0,25	0,3	0,07	0,08	0,1	0,17
Cobre, Cu	1,2	1,0	0,9	0,25	0,30	0,75	0,8	1,5	1,3	1,0
Cinc, Zn	1,3	1,3	0,9	0,7	1,0	0,4	0,6	0,5	0,2	1,0
Plomo, Pb	0,1	0,09	0,07	0,04	0,1	0,05	0,06	0,07	0,03	0,01
Selenio, Se	0,01	0,01	0,02	0,03	(1)	0,03	0,02	0,02	(1)	0,01
Cromo, Cr	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	(1)	0,01	0,01	0,02	(1)
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,15	0,17	0,10	0,09	0,05	0,03	0,10	0,04	0,05	0,07
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	8,5	8,1	7,8	8,0	8,1	7,7	7,0	6,9	7,0	6,5

(1) No se detecta





Ref: Muestra	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	777	769	750	688	679	675	800	681	755	690
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	250	237	241	240	238	244	250	228	220	222
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,5	0,9	0,6	0,8	1,0	0,8	0,9	0,7	0,4	1,3
Calcio, Ca	97	95	89	77	70	68	86	93	79	86
Magnesio, Mg	69	75	81	80	93	75	95	85	90	93
Hierro, Fe	5,4	5,9	4,8	4,6	5,0	5,2	3,9	4,1	3,7	3,5
Manganeso, Mn	0,2	0,3	0,09	0,1	0,17	0,08	0,15	0,15	0,06	0,05
Cobre, Cu	1,2	1,4	1,1	1,3	1,5	1,0	0,9	1,0	0,8	1,0
Cinc, Zn	1,4	1,5	1,3	1,1	1,0	0,8	0,7	0,6	1,0	0,7
Plomo, Pb	0,1	0,08	0,07	0,09	0,1	0,07	0,06	0,08	0,03	0,02
Selenio, Se	0,05	0,03	0,01	(1)	0,02	0,03	0,04	0,05	(1)	0,01
Cromo, Cr	0,03	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	(1)	0,01	0,02
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,18	0,19	0,09	0,15	0,16	0,08	0,06	0,08	0,15	0,05
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	7,8	8,0	7,7	7,3	7,0	7,1	7,6	8,0	7,6	7,3

(1) No se detecta



Ref: Muestra	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	789	707	757	760	780	698	677	800	807	790
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	200	205	237	250	248	208	250	241	247	210
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,0	1,2	1,5	0,9	0,7	0,6	0,4	0,6	0,8	0,1
Calcio, Ca	115	100	107	103	101	97	96	90	87	84
Magnesio, Mg	98	90	93	97	100	79	79	80	83	81
Hierro, Fe	4,5	5,0	0,9	0,8	1,0	1,6	3,2	3,0	2,9	4,0
Manganeso, Mn	0,5	0,2	0,3	0,1	0,09	0,07	0,08	0,06	0,07	0,04
Cobre, Cu	1,3	1,0	1,1	1,2	1,4	0,9	0,7	0,8	1,0	1,2
Cinc, Zn	1,2	1,1	1,0	1,2	1,3	1,0	0,9	1,0	1,2	1,0
Plomo, Pb	0,1	0,09	0,07	0,05	0,06	0,02	0,04	0,03	0,1	0,05
Selenio, Se	0,05	0,03	0,02	0,01	(1)	(1)	0,01	0,02	0,03	(1)
Cromo, Cr	0,04	0,02	0,01	(1)	0,02	0,01	0,02	(1)	(1)	0,02
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,18	0,15	0,10	0,13	0,15	0,11	0,09	0,08	0,07	0,10
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	7,1	6,9	7,3	7,0	6,8	7,5	7,7	7,5	7,1	7,0

(1) No se detecta



Ref: Muestra	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	700	743	738	698	685	706	701	715	720	735
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	200	210	217	221	227	186	190	206	180	186
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,3	1,2	1,0	1,0	0,9	0,7	0,8	1,4	1,5	1,0
Calcio, Ca	90	97	100	99	86	94	91	92	90	88
Magnesio, Mg	88	85	89	90	79	80	76	85	89	75
Hierro, Fe	6,5	6,0	5,4	3,5	4,0	3,7	3,4	2,8	2,5	4,6
Manganeso, Mn	0,2	0,07	0,1	0,05	0,03	0,3	0,26	0,29	0,04	0,1
Cobre, Cu	1,4	1,2	1,0	0,8	0,7	0,5	0,6	0,9	1,3	1,1
Cinc, Zn	0,09	0,07	1,0	0,08	1,2	0,09	0,8	0,5	0,09	0,1
Plomo, Pb	0,03	0,02	0,01	0,1	0,04	0,03	0,02	0,1	0,05	0,07
Selenio, Se	(1)	0,01	0,03	0,04	0,02	0,01	(1)	0,02	0,01	0,05
Cromo, Cr	0,05	0,03	0,04	0,02	(1)	0,02	(1)	0,01	(1)	(1)
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,17	0,16	0,14	0,09	0,10	0,08	0,13	0,10	0,11	0,07
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	6,9	7,1	7,0	7,7	8,0	7,4	7,7	6,8	8,0	7,8

(1) No se detecta



Ref: Muestra	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Características	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Residuo seco a 110° C	896	907	885	779	750	765	781	800	815	825
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	200	235	231	190	237	186	180	194	202	200
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	1,0	1,2	1,4	1,6	1,3	1,1	1,2	1,0	0,9	0,7
Calcio , Ca	100	80	87	90	96	91	85	83	87	92
Magnesio , Mg	89	90	85	100	97	92	90	86	90	85
Hierro , Fe	5,3	5,1	4,8	4,6	4,5	3,9	2,9	2,1	2,0	3,2
Manganeso, Mn	0,3	0,1	0,08	0,07	0,05	0,26	0,3	0,23	0,2	0,15
Cobre, Cu	1,5	1,0	1,3	1,1	0,9	0,6	0,7	1,0	0,9	0,4
Cinc, Zn	1,3	1,2	1,1	1,0	0,7	0,9	0,5	1,2	1,0	0,5
Plomo, Pb	0,09	0,1	0,07	0,07	0,08	0,1	0,04	0,03	0,02	0,06
Selenio, Se	0,05	0,03	0,04	(1)	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	(1)
Cromo, Cr	0,01	(1)	0,02	0,01	0,03	0,02	(1)	0,01	0,03	0,04
Mercurio, Hg	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Arsénico, As	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Cianuros, CN <sup>-</sup>	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Amonio, NH <sub>4</sub>	0,18	0,15	0,10	0,13	0,14	0,09	0,08	0,10	0,12	0,15
Sulfuros, (S)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
pH	7,5	8,2	8,0	7,3	6,9	7,1	7,7	7,8	6,8	7,0

(1) No se detecta



Ref. muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-
1	76,26	12,47	0,42	0,78	0,13	0,03	0,37	2,14	6,18	0,15	0,08	0,47	0,35
2	73,37	12,67	1,92	1,34	0,27	0,04	2,32	2,43	4,69	0,30	0,07	0,94	0,06
3	72,39	14,91	0,75	0,59	0,15	0,09	1,25	3,59	5,22	0,13	0,10	0,72	0,13
3	68,56	14,66	0,63	3,02	1,07	0,03	2,08	3,36	5,27	1,43	0,18	0,32	0,05
4	74,42	12,36	1,54	0,23	1,34	0,03	0,50	2,43	5,45	0,12	0,05	2,48	0,74
5	64,82	14,52	2,77	3,10	2,39	0,09	3,92	2,53	4,30	0,43	0,04	1,00	0,14
6	64,45	14,86	1,62	3,62	2,17	0,08	3,57	2,76	3,87	0,62	0,06	1,79	0,13
7	73,94	15,78	0,53	0,54	0,08	Ind.	Ind.	2,89	5,63	0,12	0,08	0,71	0,10
8	72,10	15,63	0,03	1,29	0,31	Ind.	1,33	2,77	5,80	0,33	0,03	0,64	0,17
9	70,14	16,25	0,49	1,96	0,24	0,03	1,06	2,65	6,42	0,41	0,10	0,69	0,09
10	67,83	16,21	0,03	0,26	0,06	0,00	0,15	2,34	9,99	0,03	1,03	1,45	0,15
11	62,28	20,48	0,07	0,24	0,06	Ind.	0,07	3,75	10,87	Ind.	0,48	1,58	0,15
12	76,41	13,13	0,08	0,27	0,04	Ind.	0,09	3,77	6,78	Ind.	0,06	1,18	0,08
13	55,37	11,52	6,56	5,44	6,03	0,07	6,37	2,58	2,72	1,15	0,06	1,97	0,21
14	81,42	8,81	0,31	2,60	1,61	Ind.	0,15	1,73	2,26	0,46	0,10	0,45	0,14
15	42,15	25,00	14,15	---	5,40	---	7,31	2,78	0,43	---	---	2,90	---
16	41,74	11,88	4,40	5,87	10,19	0,19	12,19	4,09	1,65	5,58	0,56	1,62	0,39
17	40,86	11,08	4,20	6,44	11,01	0,13	12,39	3,88	1,73	5,00	0,59	2,38	0,74
18	40,72	13,69	5,19	8,75	13,01	0,20	5,53	3,44	0,70	3,80	0,85	2,52	0,11
19	39,55	9,74	4,69	7,89	12,00	0,18	14,59	2,90	1,08	3,20	0,70	2,30	0,11
20	39,13	8,68	8,21	6,16	12,60	0,13	14,88	3,17	1,90	3,58	0,73	0,87	0,28
21	37,15	8,26	7,10	4,30	13,81	0,19	13,77	3,39	2,06	5,49	1,25	1,58	0,55
22	68,40	16,00	1,00	2,20	1,40	0,00	1,10	4,10	3,40	0,60	0,20	0,90	0,10
23	55,30	23,00	4,00	4,40	2,50	0,00	0,50	1,30	3,20	1,00	0,20	4,50	0,20
24	74,70	12,81	2,23	---	0,56	---	Ind.	---	0,35	0,35	---	1,12	---
25	64,10	15,37	0,32	4,23	2,22	0,07	3,95	3,82	3,95	1,48	0,19	0,70	0,01
26	72,16	17,68	0,30	0,21	0,00	0,04	0,09	6,56	0,92	0,00	0,06	0,69	0,17
27	53,83	16,08	0,07	1,69	2,47	---	5,27	5,01	6,16	1,01	0,06	0,16	0,32
28	42,52	13,94	0,61	7,33	10,01	0,11	8,09	4,49	1,63	2,74	0,65	2,91	0,89
29	65,93	15,11	4,1	4,08	2,82	0,04	3,17	3,76	2,64	0,83	0,07	0,05	0,02
30	47,75	27,02	1,39	7,33	2,95	0,06	0,62	2,90	5,63	1,24	0,13	2,79	0,25
31	70,38	14,71	5,20	5,19	1,33	---	2,25	3,01	4,59	1,25	0,11	0,15	0,06
32	63,43	12,76	0,28	2,77	3,39	0,04	2,48	4,17	4,72	0,54	0,16	1,10	0,48
34	68,95	14,48	0,68	2,40	1,07	0,08	7,19	4,10	4,94	2,41	0,22	0,92	0,40
35	53,92	20,16	1,15	3,32	4,35	Ind.	0,16	3,03	1,94	Ind.	Ind.	0,25	0,12
36	74,85	12,29	0,24	0,50	3,20	---	3,27	2,64	5,33	0,61	---	0,01	---
37	62,10	19,87	0,00	3,96	2,30	---	5,91	3,42	4,39	0,80	---	2,48	0,87
38	53,31	16,07	3,95	3,96	3,83	0,11	9,76	2,16	3,41	4,55	1,25	2,20	0,71
39	40,90	15,05	7,36	6,48	7,07	0,12	9,54	8,28	2,59	0,44	0,12	0,22	---
40	64,78	17,81	2,91	0,24	0,08	0,10	0,54	8,28	4,16	0,44	0,12	0,22	0,13





Ref.	Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-
41	46,46	18,70	6,72	3,35	5,85	---	9,71	2,55	1,36	---	0,65	4,13	---	
42	44,82	14,06	4,56	7,27	8,60	---	9,56	3,69	2,30	---	0,67	0,30	0,05	
43	44,29	14,14	3,84	8,60	9,20	---	9,10	6,72	3,15	---	0,48	0,58	---	
44	44,29	12,62	3,61	8,84	9,96	---	9,23	3,25	1,82	---	0,57	0,21	0,09	
45	40,81	10,03	6,81	5,84	11,06	0,14	13,50	2,97	2,02	---	0,31	2,73	0,97	
46	47,84	14,81	4,21	7,26	7,73	---	9,18	3,06	2,28	---	---	1,79	0,71	
47	45,12	10,65	4,04	8,67	9,33	0,11	9,84	4,06	2,02	---	0,56	3,03	0,34	
48	45,11	11,61	6,64	7,30	9,36	---	10,20	2,29	1,39	---	---	3,90	0,89	
49	38,58	9,34	9,16	6,47	14,25	0,13	10,20	1,22	1,65	---	0,88	3,54	2,98	
50	60,72	20,56	3,19	4,68	2,31	---	0,62	0,75	3,25	---	---	3,06	0,40	
51	54,26	24,40	2,84	3,78	2,52	---	6,53	1,47	0,92	---	---	4,33	0,96	
52	43,86	13,21	4,63	7,84	19,23	0,03	4,30	2,00	4,19	---	0,13	1,06	0,05	
53	56,19	20,25	2,76	7,32	1,12	---	9,84	6,33	3,25	---	0,54	1,06	0,05	
54	43,73	8,34	7,00	7,47	7,98	0,44	12,26	3,00	4,37	---	0,15	1,25	0,53	
55	39,20	13,47	7,54	7,59	11,10	0,12	12,35	3,89	1,53	---	0,36	1,23	0,17	
56	45,39	14,25	4,40	5,28	9,38	---	9,50	2,36	2,71	---	0,11	1,00	0,15	
57	56,68	10,73	2,81	4,76	11,50	0,01	1,41	1,71	7,62	---	0,95	1,00	0,15	
58	57,42	11,05	2,53	3,59	9,91	Ind.	2,90	1,43	6,62	---	0,81	2,76	---	
59	57,42	9,78	2,74	3,60	9,80	Ind.	2,67	1,77	9,15	---	0,81	1,02	0,21	
60	55,24	10,42	3,23	1,31	5,20	0,04	7,01	3,26	5,22	---	1,05	4,81	1,17	
61	53,90	8,88	1,78	4,16	13,24	0,13	3,76	1,17	7,56	---	0,65	1,23	---	
62	47,35	5,68	4,03	3,06	17,92	0,08	8,98	3,41	2,61	---	1,96	3,80	---	
63	60,61	16,06	4,15	2,63	3,52	0,06	2,65	1,93	2,83	---	0,34	2,72	2,00	
64	57,69	16,31	3,13	3,32	4,31	0,08	6,36	2,25	2,59	---	0,13	1,89	0,81	
65	75,22	8,83	4,98	0,85	0,43	---	0,42	3,38	2,74	---	0,17	1,25	0,16	
66	65,10	12,66	6,37	3,60	3,21	---	0,83	2,86	0,81	---	---	4,29	0,20	
67	58,86	9,86	5,79	0,65	5,11	0,09	1,61	1,49	9,92	---	0,36	1,61	2,32	
68	53,39	10,93	2,11	2,77	12,79	0,04	5,00	2,49	8,53	---	0,63	0,68	0,45	
69	59,78	19,11	3,01	1,74	0,10	0,07	10,02	2,84	1,26	---	0,16	0,84	0,68	
70	53,85	19,17	2,93	4,98	3,26	0,08	10,53	2,43	0,36	---	0,06	1,40	0,35	
71	53,67	15,91	4,26	5,93	5,34	0,12	10,29	2,30	0,84	---	0,19	0,44	0,72	
72	48,00	23,15	16,50	---	0,80	---	5,00	1,00	---	---	---	3,20	---	
73	42,16	3,01	4,06	---	---	---	Ind.	Ind.	Ind.	---	0,02	7,55	---	
74	76,34	14,85	1,89	4,15	0,50	0,07	0,10	Ind.	5,11	---	0,05	0,40	---	
75	87,22	6,81	0,02	0,45	0,02	Ind.	0,67	2,44	1,05	---	0,20	0,57	0,20	



Ref.	Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
76		60,53	20,02	2,62	2,60	1,78	Ind.	1,31	4,87	3,74	0,96	0,24	0,25	0,08
77		41,22	11,91	5,35	19,99	5,41	0,10	9,64	1,38	2,26	0,48	0,24	1,70	0,05
78		90,30	1,30	6,00	-----	0,10	Ind.	0,30	0,30	-----	-----	-----	0,40	-----
79		70,04	13,07	-----	2,00	0,84	0,04	-----	0,44	2,24	1,03	0,15	3,16	0,11
80		58,24	20,45	-----	5,38	1,84	0,06	0,55	1,74	3,09	0,90	Ind.	5,63	0,17
81		65,84	16,07	2,58	1,08	0,22	0,17	0,92	6,91	4,86	0,52	Ind.	0,46	0,19
82		44,62	22,12	2,63	5,62	4,80	0,08	15,56	1,44	0,42	2,08	0,12	0,71	0,02
83		35,66	6,64	13,75	11,31	10,10	0,12	15,06	0,49	0,20	6,40	Ind.	0,47	0,13
84		68,34	-----	4,78	0,15	0,15	Ind.	0,93	5,39	4,81	0,25	0,05	0,89	0,75
85		42,78	13,68	11,43	1,71	11,66	0,12	10,84	2,39	1,21	3,62	0,07	0,73	0,13
86		65,80	15,40	5,33	Ind.	0,16	Ind.	0,22	6,17	4,65	0,63	0,01	0,92	0,82
87		62,66	18,34	1,92	2,41	0,28	0,09	2,10	5,30	3,11	0,99	0,09	1,22	0,23
88		58,22	19,41	3,21	1,14	0,45	0,27	0,74	6,61	4,11	0,50	Ind.	1,30	0,38
89		46,92	15,31	14,31	0,18	1,45	-----	2,62	1,90	9,39	2,80	-----	4,18	6,72
90		44,63	15,00	5,96	4,90	6,23	0,19	9,75	3,91	0,50	4,94	1,28	1,00	1,07
91		42,86	13,03	2,03	8,98	8,48	0,18	9,99	3,93	1,62	6,16	0,60	1,99	0,54
92		42,73	16,53	2,14	8,92	5,67	0,20	9,98	3,10	1,60	5,71	0,74	1,85	1,58
93		77,36	6,81	3,24	0,69	0,12	0,13	1,16	1,14	2,80	0,79	Ind.	4,38	0,54
94		67,10	13,93	1,78	1,91	0,09	0,11	1,04	5,44	4,05	0,68	Ind.	4,97	0,61
95		66,78	11,00	3,09	3,15	0,38	0,31	0,60	7,35	5,50	0,95	-----	1,65	0,35
96		59,17	17,23	3,69	1,00	0,75	0,15	0,90	4,17	4,54	1,40	0,27	1,40	0,50
97		52,30	19,71	2,68	2,59	0,85	0,12	4,50	8,17	0,45	1,65	0,10	1,55	0,50
98		39,64	12,49	4,05	6,43	6,30	0,10	9,85	4,45	0,80	5,00	1,15	1,70	0,50
99		49,10	9,75	6,05	8,00	9,90	0,15	9,95	4,00	0,20	3,90	1,80	0,75	0,45
100		38,12	9,70	7,25	6,30	9,95	0,05	15,45	3,30	1,20	0,20	1,10	0,01	0,25
101		48,80	19,30	3,50	1,00	3,45	0,09	14,65	1,50	0,75	2,38	0,80	2,57	1,20
102		45,70	17,63	7,48	3,03	3,00	0,09	8,46	3,74	4,00	2,30	0,80	1,50	0,20
103		48,85	16,55	5,85	5,65	3,25	Ind.	6,50	5,50	2,90	4,65	0,05	1,10	0,20
104		44,55	13,00	3,95	9,20	8,25	0,15	10,65	3,10	1,25	4,42	0,36	0,88	0,92
105		49,95	15,50	8,20	3,50	5,35	0,23	10,85	4,92	0,85	4,90	0,40	0,15	0,05
106		36,38	12,62	10,61	6,10	9,65	0,20	15,25	6,75	0,45	0,80	0,05	1,60	0,50
107		63,55	16,55	2,85	1,35	0,45	0,15	1,25	8,20	4,45	0,55	0,10	0,80	0,35
108		59,85	18,20	2,95	1,15	1,50	0,15	0,95	8,40	4,85	0,75	0,15	1,05	0,30
109		60,00	19,15	2,95	0,70	0,45	0,20	0,85	9,80	5,00	0,80	0,15	0,20	0,30
110		59,10	20,00	1,00	2,05	0,65	0,15	1,40	9,15	4,95	0,75	0,15	0,05	0,10
111		58,35	19,45	2,05	1,90	0,50	0,05	1,00	9,15	5,85	0,50	0,35	0,35	0,10





Ref.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-
112	56,65	19,80	1,50	2,85	0,04	0,25	1,05	8,35	4,85	0,80	0,15	3,20	0,55
113	55,30	19,45	2,83	2,10	1,65	0,15	3,60	7,90	4,05	1,35	0,15	1,40	0,15
114	54,78	18,51	3,41	3,13	2,35	0,05	4,25	5,90	3,42	1,90	0,85	1,95	0,55
115	54,25	16,25	3,30	3,75	2,45	0,15	5,00	6,40	2,95	1,95	0,45	1,95	0,90
116	50,85	17,70	3,45	5,70	3,45	0,20	6,85	5,35	2,45	2,30	0,40	0,80	0,30
117	48,67	18,15	5,40	5,00	4,10	0,20	7,65	4,15	2,25	2,10	0,30	0,55	1,40
118	45,70	20,70	4,25	3,65	7,00	0,15	9,75	7,55	1,10	4,00	0,45	0,30	0,05
119	43,25	15,10	4,95	8,10	9,65	0,20	9,99	3,50	1,85	3,95	0,45	0,25	0,20
120	43,50	12,65	4,65	0,65	0,65	0,05	2,20	3,32	2,45	1,45	0,90	1,25	0,50
121	71,95	14,25	1,05	0,55	0,60	0,05	1,95	3,80	3,75	Ind.	0,10	1,75	0,10
122	71,70	14,45	0,85	0,65	0,15	0,02	2,05	3,85	4,60	0,20	0,10	0,65	0,80
123	71,50	14,50	1,05	0,55	0,85	0,05	1,90	4,55	3,40	0,35	0,15	0,45	0,75
124	72,00	14,00	0,90	0,95	1,00	0,05	1,90	3,80	3,85	0,25	0,10	0,20	0,65
125	63,65	17,50	2,50	1,15	0,50	0,10	5,20	3,10	3,45	0,25	0,25	1,20	0,15
126	58,45	19,20	1,40	2,85	3,10	0,05	6,60	4,65	4,25	0,30	0,20	0,65	5,15
127	62,50	15,50	1,20	0,65	0,95	0,05	2,70	2,75	2,55	0,85	0,15	1,05	0,25
128	60,40	18,40	1,15	2,40	1,00	0,06	7,10	4,05	4,25	1,85	0,10	0,55	0,20
129	56,54	18,00	1,25	5,20	4,00	0,10	7,00	2,65	3,50	0,85	0,10	0,55	0,20
130	55,72	17,65	4,15	3,15	6,00	0,10	9,05	2,75	3,15	2,75	0,30	2,05	0,60
131	49,00	15,35	5,90	1,65	6,00	0,15	3,35	2,95	4,40	0,65	0,40	1,45	0,05
132	71,30	12,35	2,55	1,20	0,65	0,10	2,25	2,95	3,25	0,25	0,35	1,45	0,20
133	68,80	13,88	1,75	1,30	0,10	1,95	3,25	4,65	1,65	0,50	0,35	0,15	0,20
134	56,05	17,45	1,25	5,55	6,95	0,10	6,10	1,25	1,35	0,85	0,15	0,30	0,05
135	57,60	12,60	2,50	7,45	2,35	0,10	5,10	3,75	1,80	1,40	0,05	0,70	0,05
136	60,55	14,25	3,55	2,95	2,95	0,05	7,75	3,45	3,80	0,50	0,25	0,50	0,15
137	55,55	14,65	3,15	5,25	3,25	0,10	5,75	2,65	3,85	0,35	0,15	0,55	0,05
138	50,95	16,00	3,50	7,55	5,90	Ind.	8,40	4,65	1,80	0,65	0,35	0,40	0,30
139	75,42	11,10	0,85	0,70	0,15	Ind.	0,25	2,42	6,20	0,65	0,35	0,90	0,15
140	69,20	9,65	4,30	2,05	1,30	0,15	3,15	1,75	3,45	3,80	0,45	0,45	0,05
141	61,20	16,15	3,30	2,35	2,40	0,15	6,00	4,20	2,55	1,10	0,45	0,30	0,20
142	69,05	14,25	1,75	1,05	1,30	0,01	1,95	4,55	4,30	1,00	0,20	0,70	0,15
143	72,25	12,85	0,95	1,50	0,15	Ind.	2,30	3,95	4,00	1,55	0,20	1,25	0,35
144	58,60	13,60	2,35	7,10	4,00	0,10	6,55	3,05	1,90	0,50	0,10	2,25	0,15
145	50,26	13,05	4,70	8,30	4,65	0,25	9,00	3,05	1,45	2,35	0,10	4,10	0,15
146	49,45	15,20	1,85	9,95	5,00	0,25	7,00	3,00	0,95	1,50	0,10	4,10	0,15
147	46,20	12,95	3,15	10,00	9,55	0,20	9,45	2,25	0,95	1,45	0,10	1,95	0,15
148	61,55	21,15	1,25	0,84	0,30	0,20	6,65	5,30	5,55	0,40	0,30	1,95	0,85



Ref.	Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Feo	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-
149	71,05	14,55	0,65	1,85	0,55	0,05	1,65	2,55	5,35	0,30	0,05	0,65	0,20	
150	69,86	15,32	0,05	2,49	0,64	0,09	2,45	3,68	3,79	0,93	0,20	0,25	0,15	
151	69,83	15,05	0,15	2,70	0,60	0,08	2,48	3,38	3,90	0,94	0,22	0,50	0,15	
152	68,20	13,66	1,38	3,00	1,43	0,07	2,45	3,05	3,95	0,55	0,15	1,15	0,25	
153	67,00	15,60	1,10	3,20	1,70	0,03	3,45	3,00	3,35	0,45	0,04	0,90	0,35	
154	58,25	16,25	3,05	4,10	4,00	0,15	4,80	3,25	2,85	0,80	0,10	1,40	0,20	
155	70,55	15,10	1,20	2,20	0,08	0,05	1,75	3,35	4,55	0,35	0,10	1,05	---	
156	57,25	16,20	2,50	5,15	4,45	0,10	4,80	2,45	2,70	1,00	0,07	2,35	0,05	
157	72,00	15,95	0,15	1,20	0,40	0,03	0,75	2,75	5,90	0,20	0,04	0,70	0,15	
158	70,25	16,05	0,40	1,85	0,15	Ind.	1,80	2,20	6,45	0,35	0,06	0,65	0,15	
159	65,25	20,30	0,15	0,30	0,45	Ind.	0,80	8,60	1,60	Ind.	0,55	1,25	0,40	
160	59,30	16,30	2,40	4,75	3,15	0,10	5,10	3,45	3,50	1,00	0,06	1,15	0,15	
161	67,05	18,10	0,20	0,40	0,06	---	0,15	2,65	9,95	1,00	0,30	0,55	0,15	
162	70,85	16,05	0,70	2,15	1,60	0,03	0,80	2,60	3,10	0,95	0,55	0,25	0,20	
163	46,15	11,15	5,35	5,55	11,15	0,15	9,35	2,65	2,35	4,35	0,70	0,80	0,25	
164	38,25	10,90	5,50	9,55	9,70	0,25	14,05	2,45	0,55	4,40	0,75	2,55	0,10	
165	40,03	9,60	2,90	7,60	12,65	0,20	10,90	2,55	1,10	5,80	0,95	2,45	1,35	
166	47,10	13,25	4,05	9,05	8,05	0,10	4,20	2,20	1,80	1,25	Ind.	1,95	0,85	
167	71,35	12,30	0,65	1,95	0,95	---	4,15	3,55	2,00	0,30	---	0,85	0,30	
168	66,60	18,15	0,35	1,95	1,05	0,05	4,15	4,50	2,70	0,40	0,10	0,95	0,25	
169	57,60	18,10	0,65	3,60	3,75	0,04	6,15	3,30	2,20	2,10	0,20	1,25	0,25	
170	74,70	14,40	0,65	0,35	0,05	0,05	0,15	2,70	6,25	Ind.	---	0,35	0,15	
171	44,25	16,20	4,65	5,20	9,95	0,15	8,85	3,25	3,45	1,40	0,95	1,20	0,55	
172	44,80	15,50	2,35	8,50	8,85	0,08	9,90	3,00	2,30	4,00	0,70	0,15	0,10	
173	57,10	9,70	2,75	3,05	7,95	0,07	4,15	3,80	5,15	1,60	1,20	1,85	1,90	
174	61,05	17,25	3,15	3,10	2,85	0,06	3,15	1,75	3,35	0,80	0,15	2,65	0,05	
175	56,35	16,05	3,70	5,35	4,45	0,10	9,25	2,40	0,55	0,50	0,20	0,80	0,40	
176	55,80	10,40	1,40	4,15	9,95	0,02	2,00	4,05	8,10	1,55	0,60	1,80	0,35	
177	46,70	14,60	5,40	6,25	4,20	0,08	7,80	3,75	4,85	2,15	0,80	3,65	---	
178	58,25	14,25	3,05	4,10	4,00	0,15	4,80	3,25	4,85	0,80	0,10	1,40	0,20	
179	71,05	14,55	0,65	1,85	0,55	0,03	1,65	2,55	5,35	0,30	0,07	0,65	0,25	
180	68,20	13,65	1,40	3,00	1,45	0,07	2,45	3,05	4,00	0,55	0,15	1,15	0,25	
181	72,00	15,95	0,15	1,20	0,40	0,03	0,75	2,75	5,90	0,25	0,04	0,70	0,15	
182	57,25	16,20	2,50	5,15	4,45	0,10	4,80	2,45	2,70	1,00	0,07	2,35	0,05	
183	71,10	16,55	0,30	1,55	0,15	0,15	1,00	2,90	5,65	0,30	0,07	0,60	0,10	