



GRUP
DE SENSORS I BIOSENSORS

UAB
Universitat Autònoma
de Barcelona

Unitat de Química Analítica
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

Desenvolupament d'analitzadors automàtics per a la monitorització de processos industrials i mediambientals

Memòria presentada per:

Mariona Massana i Aiguadé

Per optar al grau de Doctora en Ciències Químiques

Programa de Doctorat en química

Bellaterra, novembre de 2005

Aquesta tesi doctoral, que porta per títol “Desenvolupament d’anàlitzadors automàtics per a la monitorització de processos industrials i mediambientals”, ha estat realitzada als laboratoris del Grup de Sensors i Biosensors del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per na Mariona Massana Aiguadé, sota la direcció del Dr. Julián Alonso i Chamarro.

Vist i plau,

Dr. Julián Alonso i Chamarro
Catedràtic d’universitat
Unitat de Química Analítica, Departament de Química

Bellaterra, novembre de 2005

Grup de Sensors i Biosensors

Departament de Química, Edifici Cn

Universitat Autònoma de Barcelona

[Http://sensors.uab.es/](http://sensors.uab.es/)

Tf. +34 93 581 18 26 Fax: +34 93 581 23 79

El treball descrit en la present memòria ha estat parcialment finançat pel projecte del MEC- Plan nacional I+D FEDER (2FD97-1169) "Desarrollo de un analizador para la monitorización en continuo del proceso de producción de cloroderivados del ácido isocianurico" i per l'Agència Catalana de l'Aigua mitjançant el projecte "Desarrollo de un nuevo sensor para la determinación de ácido sulfhídrico en lodos de depuradora".

Als de casa

AGRAÏMENTS

Somric, sí, detallo realment aquest moment, el que sento, un novembre fred, un ordinador no gaire nou, els ulls expectants per les darreres paraules... pau. Aixeco la mirada...el laboratori, ple de ginys amb cert desordre, l'indret on he passat els darrers anys, on he fet els trenta, on m'he fet gran. D'il·lusions inicials a les finites, del fracàs a la solució, de la persuasió a la suggestió, a la solitud, de la tenacitat, de la confiança, de la genuïnitat d'aquelles persones que he conegut, que no oblidó, a les que estimo i he tingut sempre al meu costat: família i amics.

La meva família, la més propera, els meus pares, el Josep, la Marta, el Josep, les iaies, els d'Igualada que han viscut a prop l'eterna carrera de la Mariona. La meva fillola...és preciosa. Voldria agrair l'oportunitat que em va oferir el Dr. J Alonso per incorporar-me al grup i per la feina ben feta del final. Als membres constituents del grup, en especial, al Salvador per aquelles converses que havíem tingut en més d'una ocasió. Agrair a aquelles persones que m'han ajudat i col·laborat amb entusiasme en el treball experimental: Lucília Penteado (obligada pela sua amizade na distancia), Antero Soares, Gemma Mestres, Glòria Navarro, Carolina Gimbert. Per la bona entesa i disponibilitat de la Sílvia Riera i la Helena Sala dels laboratoris de l'Agència de Residus de Catalunya, del Sr. Trabal de DELSA, del Julián Carrera del departament d'Enginyeria Química de l'UAB, del Roger Travesset de l'EDAR de Vilanova del Camí.

De l'admiració infinita que li tinc, genuí per excel·lència, gran amic, mestre incansable, sé que sempre tinc la teva mà per agafar-me, Eugeni, gràcies.

De terres marcianes, amb múltiples emocions compartides, minuciosa complicitat, confident, fidel, gràcies Anna. Serena, clara, tenaç, t'agraeixo sincerament les teves aportacions en la correcció, per compartir el mateix mal, és més agradable...com riem, Núria ets única. Ja saps el primer que et dic, Laia, ets petant. Viva amb caràcter, m'agrada discutir amb tu sobre les trivialitats de la química analítica i sobre el misteri de les relacions humanes, gràcies. A veure, aquest lab.. la comicitat personificada, com la "lies", de tu ha sortit el nom de "se que tu", "juani", "dino", i la iaia, m'agrada estar al teu costat i viure aquests moments, però, ja

està, sóc la primera nominada. Deixem pas als que venen darrere nostre, amb ganes, amb inquietuds, no deixeu d'il·lusionar-vos... on sigui: Manel i Íker (mira, ara em quedaria una temporadeta més amb vosaltres a jugar a les sèries... però us passàrieu amb les fotos, ho sé), Eva i Rosa, molta sort. Mireia, que conste, que quede escrit, eres una màquina, siempre valiente, gracias.

Al costat, molt aprop, sigui just a l'altra banda de la paret, el Xavi, la Manu i la Pivi, o a 10000 km, l'Alfredo Villalobos, compadre espero tu vuelta. I no hem puc deixar al Lluís i al Campi, aquells dijous incansables, i al Dani i Manu. Gallardo, ostres sí que et trobo a faltar! A tots aquells amb qui he compartit més d'un moment durant aquest període, especialment, la Meri, l'Omi, l'Héctor, la Judit, el Xixe, l'Albert i el Jorgito. L'admiració que sento per aquells que s'han arriscat i lluitat sempre per aconseguir la felicitat, pels meus amics Arben i Leda.

Als companys de carrera, nosaltres sí que vàrem guanyar, aquell any 92, les olimpíades. Mantinent l'amistat durant tots aquest anys i ben segur que així continuarà. Una forta abraçada. Records vius i emotius per aquells amb els qui vaig començar plenament la majoria d'edat, a l'UAB, a la Vila... a l'Aida (te quiero mucho xati), a l'Eva, al Biel, al Raúl i al Juan. Als de la meva terra, no en la majoria d'edat, no, des de molt abans que compartim batalletes, gràcies pel vostre suport, una abraçada a tots. Als col·legues de francès que han patit la tesi de ben a prop, a la Carme, al Marc, al Robert i al Sergi. Compte amb la cançó, "dáme una M, dáme una A, dáme una R...", a bientot!. Roger, ens vàrem conèixer precisament a francès, molta sort. Marc and James, it has been great to meet you babies.

Entre nosaltres ha passat de tot, una mescla explosiva de sentiments, d'incerteses, t'aprecio molt, gràcies per animar-me amb aquest treball, Jordi.

Per deformació professional, aquesta és la darrera etapa d'un procediment llarg i tediós, espero amb impaciència i cautela el resultat final, i començar amb curiositat una nova fita. Sort i moltes gràcies a tots.

ÍNDIX

CAPÍTOL 1. Introducció general

1.1 Producció neta	3
1.2 Química Analítica	6
1.3 Química Analítica de Processos	7
1.4 Sensors químics	12
1.5 Sensors potenciomètrics.....	15
1.5.1 ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS DE PORTADOR MÒBIL.....	18
1.5.2 ELÈCTRODES DE MEMBRANA CRISTAL·LINA.....	23
1.6 Anàlisi per injecció en flux	25
1.6.1 POTENCIOMETRIA EN SISTEMES D'INJECCIÓ EN FLUX	28
1.6.2 ESPECTROFOTOMETRIA EN SISTEMES D'INJECCIÓ EN FLUX	29
1.6.3 MÈTODES DE PRETRACTAMENT DE LA MOSTRA	30
1.7 Instrumentació per al control de processos industrials i de tractament d'aigües	31
1.8 Objectius generals.....	33
1.9 BIBLIOGRAFIA	35

CAPÍTOL 2. Desenvolupament d'un analitzador industrial per a la monitorització *on-line* d'isocianurat durant el procés de fabricació de cloroisocianurats

2.1 INTRODUCCIÓ	45
2.1.1 Marc del treball	48
2.1.2 Control del procés industrial	49

2.2 MATERIALS I MÈTODES	51
2.2.1 Reactius	52
2.2.1.1 INTERFERÈNCIES	54
2.2.2 Construcció dels elèctrodes d'ió isocianurat	55
2.2.2.1 PREPARACIÓ DE LES MEMBRANES SELECTIVES DE PORTADOR MÒBIL.....	55
2.2.2.2 ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL.....	56
2.2.2.3 ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ TUBULAR.....	57
2.2.3 Instrumentació per a <i>mesurament en discontinu (BATCH)</i>	58
2.2.4 Instrumentació per a <i>mesurament en continu</i>	59
2.2.4.1 MESURAMENT <i>IN-LINE</i> AMB ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL	59
2.2.4.2 MESURAMENT <i>ON-LINE</i> AMB ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ TUBULAR	60
2.2.5 Procediment per determinar la composició del patró de control	60
2.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	61
2.3.1 Desenvolupament de l'elèctrode selectiu d'ió isocianurat. Antecedents.....	61
2.3.2 Caracterització de la resposta del sensor	63
2.3.2.1 EFECTE DEL pH	63
2.3.2.2 AVALUACIÓ DE LA RESPOSTA A pH 9	65
2.3.2.3 AVALUACIÓ DE LA RESPOSTA A pH 13,5	66
2.3.2.4 EFECTE DEL MEDI EN LA RESPOSTA DE L'ELÈCTRODE.....	68
2.3.3 Estudi d'interferències	70
2.3.3.1 AVALUACIÓ DIRECTA DE LA INTERFERÈNCIA	71
2.3.3.2 AVALUACIÓ DE LA INTERFERÈNCIA SEGONS EL MÈTODE DE LES SOLUCIONS MESCLADES	72

2.3.4 Mesures en continu	74
2.3.5 Desenvolupament de l'analitzador industrial. Configuració del sistema de flux	77
2.3.5.1 CONFIGURACIÓ MONOCANAL DEL SISTEMA DE FLUX	77
2.3.5.2 CONFIGURACIÓ BICANAL DEL SISTEMA DE FLUX	79
2.3.6 Validació del sistema	83
2.3.6.1 SELECCIÓ DEL PATRÓ DE CONTROL	85
2.4 CONCLUSIONS	89
2.5 BIBLIOGRAFIA	90

CAPÍTOL 3. Desenvolupament d'un analitzador automàtic per a la monitorització de nitrat en aigües residuals

3.1 INTRODUCCIÓ	95
3.1.1 Tractament d'aigües residuals	95
3.1.2 Eliminació biològica de nitrogen	96
3.1.3 Monitorització de nitrat en una planta depuradora industrial	97
3.1.3.1 PARÀMETRES CLAU PER AL DESENVOLUPAMENT DEL SISTEMA ANALÍTIC: DESCRIPCIÓ DEL PROCÉS	99
3.1.4 Analitzador de nitrat	101
3.2 MATERIALS I MÈTODES	102
3.2.1 Reactius	102
3.2.1.1 MEMBRANA SENSORA	102
3.2.2 Construcció dels elèctrodes d'ió nitrat en configuració tubular	103
3.2.3 Instrumentació	104

3.2.3.1 FUNCIONAMENT	106
3.2.3.2 SISTEMA DE PRESA DE MOSTRA.....	108
3.2.3.3 MANTENIMENT DE L'EQUIP	109
3.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	110
3.3.1 Disseny del sistema FIP.....	110
3.3.2 Característiques del sistema	112
3.3.3 Estudis preliminars amb mostres reals.....	115
3.3.4 Minimització de la interferència de nitrit i bicarbonat en la determinació d'ió nitrat.	121
3.3.4.1 ELIMINACIÓ QUÍMICA DEL NITRIT.....	122
3.3.4.2 ELIMINACIÓ QUÍMICA DEL BICARBONAT	124
3.3.5 Resposta de l'elèctrode de nitrat en un fons interferent	127
3.3.5.1 ESTUDI A pH 2,3.....	127
3.3.5.2 ESTUDI A pH 4.....	129
3.3.5.3 INFLUÈNCIA DE LA SOLUCIÓ CONDICIONADORA	132
3.3.6 Exactitud i precisió	133
3.3.6.1 Robustesa del mètode	135
3.3.7 Validació de l'analitzador en camp.....	137
3.4 CONCLUSIONS	141
3.5 BIBLIOGRAFIA.....	143

CAPÍTOL 4. Desenvolupament d'un analitzador automàtic per a la monitorització de nitrit en aigües residuals

4.1 INTRODUCCIÓ.....	149
----------------------	-----

4.1.1 L'ió nitrit en el tractament d'aigües residuals	150
4.1.2 Mètodes d'anàlisi	151
4.1.3 Estratègia per al monitoratge <i>on-line</i> de l'ió nitrit en processos de depuració: desenvolupament de l'equip.....	152
4.2 MATERIALS I MÈTODES	153
4.2.1 Reactius	153
4.2.1.2 DETERMINACIÓ D'IÓ NITRIT	155
4.2.2 Instrumentació	156
4.2.3 Prototip d'analitzador industrial de nitrit.....	157
4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	159
4.3.1 Disseny del sistema de flux amb separació gasosa i naturalesa de la mostra.....	159
4.3.2 Optimització del sistema FIA amb difusió gasosa (GD).....	161
4.3.2.1 CABAL.....	161
4.3.2.2 VOLUM D'INJECCIÓ.....	162
4.3.2.3 TUB DE MESCLA	163
4.3.2.4 COMPOSICIÓ DE LA SOLUCIÓ ACCEPTORA.....	163
4.3.2.5 EFECTE DE LA MATRIU.....	165
4.3.3 Característiques del sistema.....	167
4.3.4 Validació del mètode amb l'anàlisi de mostres reals	170
4.3.5 Ampliació de l'interval de treball	172
4.3.5.1 EFECTES DEL BUCLE D'INJECCIÓ I DEL TUB DE REACCIÓ EN EL SENYAL ANALÍTIC.	175
4.3.5.2 OPTIMITZACIÓ DELS PARÀMETRES QUÍMICS DELS PROCÉS DE DIFUSIÓ GASOSA... ..	176
4.3.5.3 CARACTERÍSTIQUES DEL SISTEMA EN EL NOU INTERVAL DE CONCENTRACIÓ	178

4.3.6 Construcció i avaluació de l'equip AQUANITRI.....	179
4.3.6.1 SISTEMA DE DETECCIÓ.....	181
4.3.7 Validació del prototip d'analitzador de nitrit	182
4.3.7.1 CARACTERÍSTIQUES DE RESPOSTA DE L'ANALITZADOR.....	183
<i>Repetibilitat</i>	185
<i>Reproductibilitat</i>	187
4.4 CONCLUSIONS	188
4.5 BIBLIOGRAFIA.....	189

CAPÍTOL 5. Desenvolupament d'un sistema d'anàlisi per injecció en flux per a la determinació de sulfur d'hidrogen en fangs residuals

5.1 INTRODUCCIÓ.....	195
5.1.1 Gestió dels fangs	197
5.1.2 Àcid sulfhídric	199
5.2 MATERIALS I MÈTODES	200
5.2.1 Reactius.....	200
5.2.1.1 ESTANDARDITZACIÓ.....	201
5.2.2 Construcció dels elèctrodes d'ió sulfur	201
5.2.2.1 SÍNTESI Ag ₂ S.....	201
5.2.2.2 CONFIGURACIÓ TUBULAR DELS ELÈCTRODES	203
5.2.3 Instrumentació per a mesuraments en sistemes de flux continu	204
5.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	206
5.3.1 Consideracions teòricoexperimentals de l'elèctrode selectiu d'ió sulfur	206

5.3.2	Avaluació de la resposta de l'elèctrode de sulfur en un sistema FIA	207
5.3.2.1	VOLUM D'INJECCIÓ.....	208
5.3.2.2	SOLUCIÓ PORTADORA.....	212
5.3.2.3	CABAL.....	214
5.3.2.4	RESUM	215
5.3.3	Cel·la de pervaporació	218
5.3.4	Integració del procés de pervaporació en el sistema de flux	224
5.3.4.1	PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.....	225
5.3.5	Definició del procediment de calibratge del sistema PFIP	227
5.3.6	Optimització del procés de pervaporació per a la determinació de sulfur en una matriu sòlida.....	231
5.3.6.1	DISSOLUCIÓ DE LA MOSTRA SÒLIDA: SELECCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ D'ÀCID ..	231
5.3.6.2	TEMPERATURA	234
5.3.6.3	PES DE MOSTRA	234
5.3.6.4	LA MEMBRANA DIFUSORA.....	236
5.3.7	Estudi d'interferències.....	239
5.3.8	Validació	243
5.3.8.1	CARACTERÍSTIQUES DELS SISTEMA DISSENYAT	244
5.3.8.2	ANÀLISI DE MOSTRES REALS	244
5.3.8.3	ANÀLISI ESTADÍSTIC DE RESULTATS.....	250
5.3.8.4	REPRODUCTIBILITAT.....	252
5.3.9	Aplicació de la informació	254
5.4	CONCLUSIONS.....	255

5.5 BIBLIOGRAFIA.....	257
6. CONCLUSIÓ GLOBAL	265

ABREVIATURES I SÍMBOLS

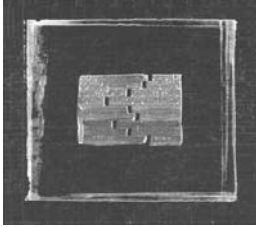
ABREVIATURES

§	Apartat.	C_J	Concentració de l'ió J .
∅	Diàmetre.	DBP	Ftalat de dibutil (plastificant).
a	Valor de l'ordenada a l'origen en l'ajust lineal del calibratge (capítol 4).	DBO	Demanda bioquímica d'oxigen.
A_1	Terme independent en la regressió lineal (1.3) i (3.1), equació de Nernst. Equival a E_1^0 .	DBS	Sebacat de dibutil (plastificant).
A_2	Terme independent en la regressió no lineal de l'equació tipus (1.6) i (3.2).	dèc.	Dècada logarítmica.
a_i	Activitat de l'ió principal I .	DELSA	Derivados electroquímicos de Levante, sa
a_j	Activitat de l'ió interferent J .	DOS	Sebacat de dioctil (plastificant).
AVS	<i>Acid Volatile sulfide</i> .	DQO	Demanda química d'oxigen.
AC	Àcid isocianúric.	ϵ	Constant dielèctrica.
AC	Àcid isocianúric fabricat a DELSA.	emf	Força electromotriu d'una cel·la electroquímica.
DELSA		E_i^0	És un paràmetre que engloba tots els termes considerats constants en el sistema de mesura potenciomètric. S'usa la nomenclatura A_1 i A_2 en l'equació (1.2) i (1.6).
AC_n	Àcid isocianúric d'origen comercial i de diferent puresa.	E_J	Potencial d'unió líquida.
Aliquat 336	Clorur de Tri-caprilmetil amoni.	ESI	Elèctrode selectiu d'ions.
b	Valor de la pendent en l'ajust lineal del calibratge (capítol 4).	ET	Elèctrode de terra.
B_1	Pendent en la zona lineal en l'ajust de l'equació (1.2).	Eq.	Equació.
B_2	Pendent del sensor en tot l'interval de calibració segons l'expressió (1.6).	F	Constant de Faraday, $9,6486 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
BREF	Document de referència sobre les MTD (Millor tècnica disponible) aplicables.	FIA	Flow Injection Analysis (Anàlisi per injecció en flux).
c	Paràmetre de l'equació (1.6) que engloba la interferència del medi (quan hi és present) i el límit de detecció inherent.		

FIP	<i>Flow Injection Potentiometric</i> (sistema d'anàlisi per injecció en flux amb detecció potenciomètrica).	LDI	Límit de detecció inferior.
ΔG^θ	Energia lliure.	LDS	Límit de detecció superior.
GSB	Grup de Sensors i Biosensors.	LD _{ap}	Límit de Detecció aparent, diferent al definit per la IUPAC.
H	Alçada de pic (diferència entre el senyal de línia base i el màxim).	OD	Oxigen dissolt.
H ₂ AC ⁻	Dihidrogen isocianurat.	<i>o</i> -NPOE	<i>o</i> -nitrofenil octil èter (plastificant).
HYAMINA	Clorur de benzetoni (surfactant).	NED	N-(1-naftil)etilendiamina (reactiu cromogènic).
IAS	<i>Integrated Analytical Systems</i> (sistemes analítics integrats).	P	Bomba peristàtica.
IEF	Information Exchange Forum.	P1	Patró n° 1 dels analitzadors.
IPPC	Control Integrat de Prevenció de la Pol·lució.	P2	Patró n° 2 dels analitzadors.
ISFET	<i>Ion-selective field effect transistor</i> (element sensor que utilitza com a transductor del senyal un transistor d'efecte de camp).	P3	Patró n° 3 dels analitzadors.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.	PAC	Process Analytical Chemistry (Química analítica de procés).
K ^{POT} _{I,J}	Coefficient de selectivitat potenciomètrica de l'espècie <i>J</i> (ió interferent) sobre <i>I</i> (ió principal).	PTFE	Politetrafluoroetilè, tefló.
K ^{POT} _{ap}	Coefficient de selectivitat potenciomètrica aparent. Calculada en diferents condicions a les definides per la IUPAC.	PVC	<i>Polyvinylchloride</i> (Clorur de polivinil).
L	Ionòfor emprat (lligand).	R	Tub de reacció (sistema FIA).
LB	Potencial de Línia Base.	RSD	<i>Relative standard deviation</i> (desviació estàndard relativa).
LD	Límit de Detecció definit per la IUPAC. Equival a LDI.	s _i	Sensibilitat del sensor .

S_a	Desviació típica de l'ordenada a l'origen.	TOA	Tetraoctilamoni.
S_b	Desviació típica de la pendent.	v .	Vegeu.
SAICA	Sistema Automàtic de Informació de la Calidad de las Aguas.	V	Vàlvula injectora o selectora.
SAM	Sulfanilamida (reactiu cromogènic).	V_{inj}	Volum d'injecció.
T	Temperatura absoluta.	X^{nX}	Ió principal.
t	t d'estudent.	XACQA	Xarxa Automàtica de Control de la qualitat de l'Aigua.
TEHP	Fosfat de tris(2-etilhexil) (plastificant).	γ^{nY}	Ió interferent.
THF	Tetrahidrofuran.	Z_I	Càrrega de l'ió I.
TOABr	Bromur de tetraoctilamoni.	Z_J	Càrrega de l'ió J.

INTRODUCCIÓ GENERAL



CAPÍTOL 1

Introducció general

L'aspiració natural a assolir un estat de benestar tant dels països industrialitzats com dels països en vies de desenvolupament, provoca un increment de la demanda de recursos naturals de forma imparable. Tret que satisfem aquesta demanda per vies diferents a les d'ara (i més adequades), el nostre medi ambient es veurà sotmés a pressions i impactes sense precedents.

La protecció ambiental planteja tant problemes com oportunitats. No només cal tenir en compte l'aspiració de les persones a viure en una ambient sa i sense contaminar sinó que cal conèixer, també, els danys que a curt, mig i llarg termini provoca la contaminació antropogènica sobre el mediambient i el cost econòmic que se'n deriva. Protegir el medi ambient no implica limitar el creixement o el consum. Els estàndards mediambientals rigorosos són també un estímul per a la innovació empresarial. El creixement econòmic s'ha de basar en una productivitat ecoeficient, o sigui utilitzar menys recursos naturals per obtenir el mateix nivell de producció econòmica.¹

1.1 Producció neta

Avui en dia s'anomena producció neta l'idea de concebre tot un procés productiu d'una manera integral amb la finalitat de reduir el màxim nombre de focus contaminants possibles, elevar l'eficiència energètica i afavorir l'estalvi de matèries primeres.² Aquesta estratègia genera beneficis econòmics per la via de l'estalvi i millora la imatge corporativa de les empreses. Aquest procés és complex ja que comprèn des de mesures senzilles a grans

innovacions tecnològiques que, ara per ara, només són a l'abast d'uns quants. Aquesta visualització global del procés té la finalitat de minimitzar els residus i maximitzar la rendibilitat del procés. Però, a la pràctica, la major part de les inversions actuals es dirigeix encara vers les solucions a finals de línia i, al si de la indústria, encara existeix una certa reticència a fer un estudi global. Aquesta concepció del respecte al medi ambient per "imperatiu legal" suposa una sèrie de despeses que no aporten cap més valor afegit al negoci que el d'evitar les possibles sancions. Actualment, el concepte de la responsabilitat mediambiental s'està reorientant cap a la prevenció i la minimització en origen. Els avantatges que aporta la minimització davant les solucions final de línia queden reflectides en la figura 1.1. En general, es pot afirmar que les solucions al final de línia suposen un increment dels costos de producció. Per contra, amb les solucions de minimització, especialment les de tipus preventiu, s'estalvia en energia, en matèries primeres i augmenta la productivitat amb un cost menor de gestió i de tractament de residus.

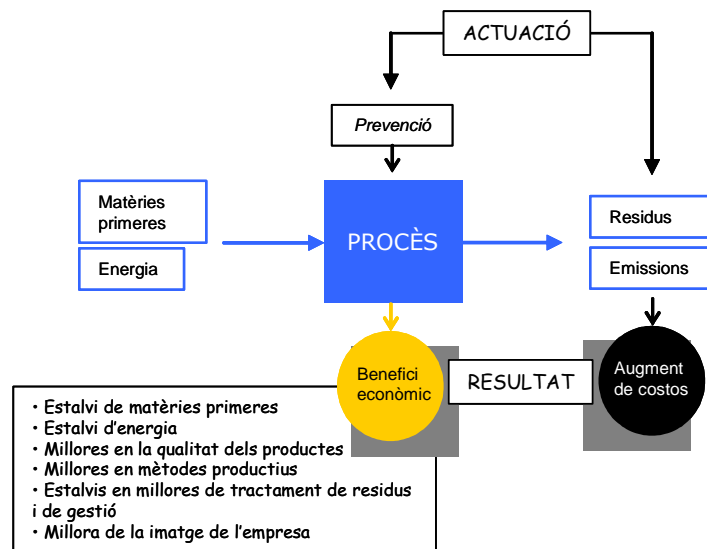


Figura 1.1 Concepte de producció neta.²

No existeix una metodologia universal per a l'execució d'un estudi de minimització ja que depèn, en gran part, del tipus d'indústria, de la seva grandària i estructura. No obstant això, els manuals de minimització existents en el mercat són molt similars i estableixen la següent metodologia: 1) planificació i organització del projecte; 2) recollida i avaluació de la informació (*dades útils*) i generació de possibles solucions de minimització; 3) anàlisi de viabilitat de cada solució des d'un punt de vista tècnic, econòmic i ambiental; 4) implantació de les solucions viables; 5) repetició del procés.² L'èxit de la minimització com a estratègia davant de la problemàtica mediambiental de la indústria rau a implantar la filosofia de la prevenció com quelcom natural i habitual dins l'empresa.

Un procés industrial competitiu implica que tingui una cinètica ràpida, flexible, eficient i, sobretot, rendible. Per al bon funcionament d'una indústria cal una bona sincronització, optimització i coordinació des de l'administració fins a la línia de producció. Això possibilitaria millorar significativament la qualitat del producte amb un ús racional de les matèries primeres i de l'energia, i generar menys residus. D'altra banda, l'empresa té l'interès que la societat tingui una bona referència sobre les seves activitats.

L'aprovació de la Llei de Control Integrat de Prevenció de la Pol·lució (IPPC) (Llei 16/2002) té com a objectiu disminuir la pol·lució mediambiental i promoure l'estalvi energètic de les instal·lacions industrials (noves o preexistents) de tots els països membres en l'Unió Europea. Aquesta llei, coneguda també com llei general del medi ambient, es basa en la directriu europea de l'IPPC de l'any 1996 (Directiva 96/61/CE). En aquesta llei s'estableix que per desenvolupar qualsevol activitat industrial cal demanar una concessió d'activitat, complint unes condicions establertes en unes guies d'equipament i practicant processos tècnics MTD (Millor Tècnica Disponible).^[1] Aquesta llei també estableix els valors límit d'emissió de contaminants a l'aire, aigua i sòl segons la decisió de la directriu 2000/479/CE; les empreses tenen l'obligació de facilitar anualment informació del seu nivell d'emissió de contaminants.

Acompanyant aquesta llei, l'*Information Exchange Forum* (IEF) va aprovar un document de referència (BREF) sobre els principis generals de monitoratge, que serien de tres tipus: sobre les emissions al medi ambient, per al monitoratge del procés i per a l'avaluació de l'impacte mediambiental —el BREF només es centra en el primer punt—.

La publicació *Principis generals de monitoratge* del Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya, recull com s'ha de realitzar el monitoratge d'un paràmetre, com establir el règim de seguiment, l'avaluació i la redacció dels informes, que serveixen per obtenir el permís d'activitat, i per elaborar els informes mediambientals sobre les emissions industrials.³ Segons aquesta publicació el monitoratge inclou el mesurament del valor d'un paràmetre concret i, també, el seguiment de les variacions del valor. En ocasions, el monitoratge també pot referir-se a la vigilància d'un paràmetre sense valors numèrics, és a dir, sense mesurament.

¹⁾ "Per tècniques disponibles s'entenen aquelles tècniques desenvolupades a una escala que en permeti l'aplicació en el context del sector industrial corresponent, en condicions econòmicament i tècnicament viables, tenint en compte els costos i els beneficis tant si les tècniques s'utilitzen o es produeixen en un Estat membre de la UE com si no, sempre que el titular pugui tenir-hi accés en condicions raonables." (*Informació emesa pel Departament de Medi Ambient i Habitatge* © 2004 a www.mediambient.gencat.net).

Segons la guia, el monitoratge de les tècniques aplicades MTD pot ser necessària per dues raons principals: verificar que les emissions estan dins dels límits autoritzats i establir la contribució d'una instal·lació concreta a la contaminació ambiental general. Aquestes normes ambientals rigoroses suposen un motor per a la innovació en les empreses, una millora contínua de l'activitat industrial el que permet adaptar-se a les exigències d'un mercat cada vegada més sensibilitzat amb la protecció del medi ambient.

Finalment, cal tenir en compte el paper de la ciutadania, que cada dia pren decisions d'efecte directe o indirecte sobre el medi ambient. La possibilitat d'accedir amb més facilitat a la informació (de millor qualitat) sobre el medi ambient i sobre qüestions pràctiques ajudarà a formar opinions i a prendre decisions; com a consumidor podrà elegir els productes més respectuosos amb el medi ambient.

1.2 Química Analítica

Les necessitats actuals d'informació són molt diverses i alhora estrictes, i es fan extensives en diversos camps, com per exemple: el mèdic, on es necessita informació analítica per efectuar una diagnosi o per programar una teràpia mèdica; el mediambiental, ja que un món sostenible implica el seguiment de paràmetres químics en el sòl, aire i aigua; i l'industrial que necessita determinar paràmetres indicadors de qualitat pel desenvolupament tecnològic i industrial.

Per respondre a aquestes demandes, la química analítica ha de modificar, millorar i/o buscar alternatives al procés convencional proposant instrumentació que permeti dur a terme mesuraments *in-situ* amb una bona selectivitat, de fàcil manipulació i que es pugui aplicar a més d'un tipus de mostra. Aquests mètodes es poden usar per analitzar una gran quantitat de mostres i els mètodes convencionals per confirmar o obtenir informació més exhaustiva sobre determinats índexs.

Des d'un punt de vista analític, actualment apareixen nous objectes d'anàlisi i es demana informació de paràmetres a nivells de concentració cada vegada més baixos. El subjecte de la informació també ha canviat, així com el tipus d'informació, la freqüència, el nombre d'analits per mostra, els nivells i distribució d'aquests. Entre els principis bàsics de la química analítica (exactitud, traçabilitat, precisió, selectivitat i sensibilitat), ara cal considerar altres més pragmàtics com el temps de realització de l'anàlisi, el cost, la seguretat, la facilitat d'ús i d'interpretació, i la repercussió mediambiental.⁴ Això provoca que la dada analítica perdi aquella concepció discreta –associada a una quantitat d'analit de naturalesa persistent- i es tendeixi també cap a l'obtenció d'informació genèrica (índex total). Aquesta informació s'utilitza en diferents camps per diagnosticar la qualitat de l'aigua (ex. índex pol·lució, DQO),

la qualitat alimentària (ex. índex total de polifenols, índex d'activitat antioxidant) i, en l'anàlisi clínica i industrial, per establir la tolerància límit de determinats components actius o contaminants.⁵

Des d'un punt de vista mediambiental, tot i que estan establertes una sèrie de mètodes analítics per a la monitorització mediambiental, es dona una situació paradoxal en la qual moltes de les estratègies analítiques adoptades generen residus químics més tòxics que l'espècie a monitoritzar. Per tant, en el desenvolupament d'un nou mètode analític, s'ha de considerar quin serà el tractament més adequat pels residus generats i/o seleccionar estratègies menys contaminants. Aquest és el concepte de "química analítica verda" (*Green Analytical Chemistry*) que significa una sèrie de pràctiques i estratègies que redueixen o eviten els efectes pol·luents dels mètodes analítics. Amb l'objectiu de mantenir els fonaments de la química analítica sense sacrificar importants paràmetres com el cost i la velocitat de l'anàlisi, és clar que la millora s'ha de focalitzar cap a: 1) reducció de residus i miniaturització i, 2) descontaminació en línia o reciclament dels residus.⁶

1.3 Química Analítica de Processos

Els grans avenços aconseguits en àrees com la microelectrònica, la informàtica o la ciència dels materials, han propiciat el desenvolupament d'eines analítiques que subministren informació de qualitat dels sistemes materials. Un camp d'aplicació important ha estat el control industrial.

El control de processos exigeix, per ser viable, l'ús de metodologies analítiques de gran simplicitat i robustesa. Per procedir correctament, les mostres problema s'haurien d'analitzar el més ràpid possible i mantenir-les en el seu propi entorn fins al moment de ser analitzades. Però, en molts casos (tant sigui per la falta d'infraestructura com per les característiques de l'analit) això resulta impossible i la mostra ha de traslladar-se a un lloc llunyà per ser analitzada. A més, l'anàlisi pot precisar de nombroses operacions preliminars (variables i complexes) que requereixen de l'atenció acurada d'un especialista. Això qüestiona la utilitat i validesa de la dada obtinguda per al procés després d'una llarga demora.

Aleshores, seguint amb la filosofia actual de la química analítica, seria fonamental el desenvolupament de sistemes analítics integrats que eliminin el màxim nombre d'etapes per disminuir aquesta incertesa. En aquest cas, generar molta informació a baix cost implica sacrificar l'exactitud del resultat, però aquesta informació pot ser més útil per adoptar decisions que permetin una actuació ràpida sobre un problema.⁷

El nou plantejament descrit ha provocat l'aparició d'una branca específica de la química analítica especialitzada en el disseny de procediments analítics i d'instrumentació per al

control i monitorització de processos industrials. La nova metodologia de control es denomina Química Analítica de Processos (PAC, *Process Analytical Chemistry*). El seu objectiu és la monitorització de processos químics, a través del mostreig ràpid i continu que permet obtenir informació en temps real o quasi real a peu de procés. Aquesta metodologia implica l'explotació, per part de la Química Analítica, de nombrosos recursos provinents de les diverses branques de la ciència com l'enginyeria, la física, la biologia, etc. Aquest creuament multidisciplinari d'esforços genera una informació analítica més completa i obtinguda amb menor temps.

La metodologia PAC va ser aplicada, a l'inici dels anys cinquanta, a la indústria petroquímica. Avui en dia s'aplica en diferents àrees com la indústria farmacèutica, alimentària, biotecnològica, etc. A més, s'ajusta als requeriments de producció de qualitat (ISO 9001) i afavoreix l'establiment d'estratègies per a la minimització de residus.⁸ Tot i les reticències inicials, la seva acceptació és cada cop més generalitzada sobretot per la necessitat d'obtenir resultats de qualitat en el menor temps possible en sectors altament competitius i sota una estricta regulació governamental.⁹

Tradicionalment, les metodologies de control de processos industrials es sustentaven en mètodes poc sofisticats donant més importància al seguiment de paràmetres físics: temperatura, pressió, densitat, etc. Aquests paràmetres són fàcilment controlables mitjançant dispositius transductors que es caracteritzen per la seva simplicitat, fàcil integració, disponibilitat, aplicabilitat i robustesa. Tot i això, aquestes tècniques no permeten caracteritzar amb exactitud la gran majoria de processos químics i/o determinar la qualitat d'un producte.

A continuació (figura 1.2) es classifiquen les diferents metodologies analítiques emprades habitualment per al control de processos,^{10,11} que s'ordenen de dreta a esquerra segons la seva vinculació amb el procés. En funció de les característiques d'informació desitjada i de les necessitats instrumentals per obtenir-la, tenim:

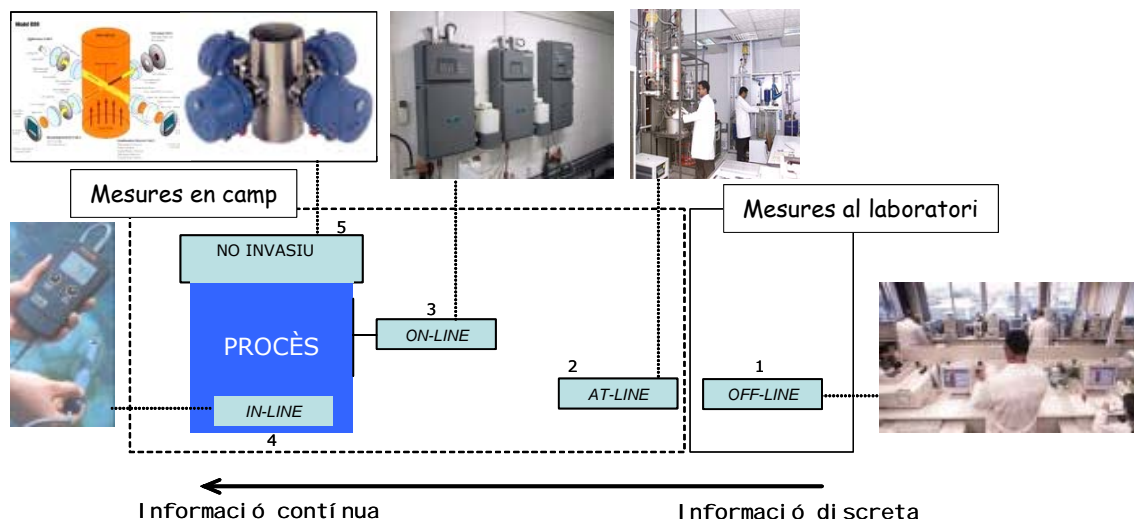


Figura 1.2 Diferents tècniques per a l'anàlisi de processos. (1) Laboratori centralitzat d'anàlisi; (2) laboratori a peu de procés (*la informació continua essent discreta*); (3) analitzadors de processos: la freqüència d'anàlisi és elevada i la informació s'obté amb una breu demora. El mostreig és automàtic; (4) sondes inserides directament al procés (anàlisi de pH, temperatura, redox); (5) instrumentació no invasiva: analitzador de terbolesa.

L'anàlisi *off-line* (1) segueix el procediment analític clàssic des de la presa de mostra, transport i mesura analítica en un laboratori extern amb personal qualificat. Habitualment s'usen tècniques i instrumentació d'elevada sensibilitat i selectivitat, i la determinació pot ser multiparamètrica. Aquests equips són sofisticats, inclús robotitzats, en un entorn d'ús molt controlat i necessiten mà d'obra especialitzada. Normalment, s'usa per caracteritzar el producte final.

De forma general són tècniques que requereixen nombroses etapes de pretractament de la mostra per realitzar la seva determinació. Des d'un punt de vista pràctic aquesta casuística es resumeix en un llarg temps d'espera entre la presa de mostra i l'obtenció de resultats. Aquesta demora de la informació pot suposar enormes pèrdues econòmiques per a l'empresa i, a més, pot ser que la informació subministrada no sigui representativa de l'estat del procés en aquell moment. Aquesta situació es dona en petites indústries amb poca infraestructura i recursos, on normalment els processos de producció estan molt establerts i optimitzats. La necessitat d'informació es planteja quan es produeix alguna alteració del procés, per a la caracterització del producte final o per verificar el compliment de les normatives referents a l'abocament de residus. L'ús d'aquesta metodologia és inviable quan es pretèn controlar en temps real paràmetres claus del procés.

La metodologia *at-line* (2) es basa en la utilització d'instruments d'anàlisi dedicats per una aplicació molt concreta (instruments poc versàtils) i que es situen en la mateixa indústria.

D'aquesta forma es redueix significativament el temps d'execució i el cost per l'anàlisi. Es modifica la tècnica de mesura de manera que possibiliti un ús robust (inclús pot arribar a ser portàtil, donant lloc als laboratoris mòbils). Tot i que no desapareix el mostreig manual, de forma general, el tractament de la mostra és més simple. Ara bé, les tècniques emprades requereixen d'un personal mínimament qualificat per executar el protocol de mostreig i condicionament de la mostra.¹²

La metodologia *on-line* (3) apareix quan s'automatitza des de la presa de mostra fins a la mesura. En aquest grup s'inclouen tots els sistemes automàtics d'anàlisi. En aquest cas, el sistema s'ubica a peu de procés i es pren mostra de forma més o menys continuada a diferents profunditats i/o distàncies. La mesura de la mostra es realitza en temps quasi-real de manera que pot subministrar informació de processos en contínua evolució.

En la metodologia *in-line* (4), la mesura es realitza directament en el procés evitant la presa de mostra i el seu tractament. Els dispositius de mesura subministren informació específica sobre paràmetres claus del procés. Per aquest objectiu, la reacció de reconeixement ha de ser selectiva (a fi d'evitar etapes de pretractament), reversible i ràpida. En aquest àmbit és on cal incloure els sensors, instruments amb un nivell d'integració del procés analític suficient com per a poder efectuar mesures directes de la mostra sense etapes prèvies de pretractament. Tot i que els (bio)sensors químics compleixen aquests requisits i han estat aplicats en l'anàlisi de processos,¹³ existeix un limitat nombre de dispositius amb característiques òptimes per a mesures directes. Això és conseqüència de la limitada selectivitat i la baixa estabilitat en entorns agressius.

Una manera innovadora de solucionar els problemes de selectivitat és utilitzar una matriu de sensors (*array sensors*) no específics. El posterior tractament estadístic de les dades multicomponents generades permet obtenir la informació sense necessitat d'eliminar les interferències.¹⁴ Una matriu de sensors representa una nova categoria de sistema d'anàlisi integrat que pot agrupar una sèrie de sensors per al mateix analit, sensors multianalit on cada sensor respon a un component de la mostra, o sensors multidimensionals que es caracteritzen per presentar sensibilitats entrecruades.¹⁵ Els sensors poden ser des d'elèctrodes selectius d'ions, sensors òptics, biosensors, sensors gravimètrics, etc.¹⁶ Amb tècniques de processament de senyals i mètodes de reconeixement és possible reduir o aprofitar positivament els entrecruaments de sensibilitats entre els sensors per determinar certes propietats o qualitats de la mostra analitzada i/o per quantificar espècies individuals. Aquest procediment és biomimètic, relacionat amb els sentits de l'olfacte i del gust, d'aquí el nom de nassos^{17,18} (quan està format per sensors a gasos) i llengües electròniques^{16,19,20} (quan s'utilitzen sensors per a líquids). Però continuen havent una sèrie de limitacions associades a la pròpia tecnologia (deriva, fiabilitat, selectivitat, etc) i a la seva aplicació en

camp (canvis freqüents de temperatura, pressió, flux, etc).²¹ L'èxit definitiu dels enfocis *in-line* o *on-line* en l'anàlisi de processos s'esdevindrà si es progressa cap a la completa automatització del procés d'obtenció d'informació, interpretació i actuació, desenvolupant sistemes de comunicació remota per obtenir informació sobre diferents punts del procés,²² i l'ús de sistemes experts per prendre decisions respecte a la freqüència d'anàlisi i de calibratge, repetició de mesures anòmales, etc.²³

La metodològia *no invasiva* (5) es presenta com a alternativa a les mesures *in-line* amb el concurs de tècniques molt específiques. La mesura es realitza sense entrar en contacte directe amb la matriu de la mostra. Això redueix enormement els problemes derivats de l'agressivitat de les mostres. Per exemple, mitjançant una interfase adequada és possible utilitzar l'espectroscòpia d'infraroig proper com a detector no invasiu.^{24,25}

Actualment, hi ha un creixent interès en el desenvolupament d'instrumentació analítica que operi *on-line* per seguir l'evolució de la qualitat del producte durant la producció.²⁵ Per aquest objectiu es fa evident la necessitat d'abandonar el laboratori centralitzat per apropar-se al procés. Atesa la dificultat d'aconseguir informació analítica ràpida amb el procediment clàssic (procediments llargs i tediosos), la Química Analítica de Processos ha evolucionat ràpidament cap al disseny de sistemes analítics (analitzadors de processos) capaços de proporcionar informació útil que permeti actuar correctament i d'immediat sobre el procés. S'elimina la discontinuïtat i complexitat del procediment analític clàssic, s'integra i s'automatitza el màxim nombre d'etapes amb què s'aconsegueix reduir el temps d'anàlisi, l'error humà i el cost. La modificació del procediment analític es dona progressivament ja sigui per reducció del nombre d'etapes, per l'automatització o finalment per la utilització d'una tècnica específica i no invasiva. Gràcies a la introducció de metodologies de flux continu, s'han pogut automatitzar en major o menor grau varies etapes del procediment analític. Això ha dotat a la monitorització de noves característiques com: mesura *in situ* i informació en temps real, major robustesa, anàlisi simultània, etc. Entre les tècniques de flux i d'anàlisi continu podem destacar la tècnica FIA (*Flow Injection Analysis*) i la SIA (*Sequential Injection Analysis*). La tècnica FIA ha estat àmpliament acceptada per a l'anàlisi de processos²⁶ i s'ha utilitzat per desenvolupar analitzadors portàtils. La introducció de la tècnica SIA²⁷ vint-i-cinc anys més tard que la tècnica FIA, va respondre a la necessitat d'oferir tècniques de flux més versàtils, amb capacitat d'autoadaptació (controlades amb un sistema expert),²⁸ i de menor consum de reactius per al control de processos.^{29,30}

Malauradament, la limitació en l'ús dels anomenats mètodes *in-situ* i no invasius rau en què requereixen d'una selectivitat a hores d'ara no aconseguida. Tot i que els mètodes o tècniques no invasives són el futur de les tècniques analítiques, en l'actualitat encara es troben en una fase inicial de desenvolupament. A més, aquesta informació obtinguda requereix una validació

contínua amb mètodes estàndards (bàsicament classificats com anàlisi *off-line*). Això confirma que la classificació feta no és una descripció evolutiva sinó que, en realitat, existeix una relació complementària entre les diferents metodologies que perdurarà durant molt de temps. Així mateix, la complementarietat de la informació que proporcionen per a l'obtenció de resultats fiables ho fa imprescindible.³¹

1.4 Sensors químics

El concepte de sensor químic constitueix una estratègia autònoma en el desenvolupament d'instrumentació analítica ja que aporta solucions originals per a la simplificació, miniaturització i automatització del procediment analític.¹⁵ Aquests tipus d'instrumentació sorgeix de la necessitat creixent d'instrumentació analítica que pugui generar informació fora de les parets del laboratori com, per exemple, en el camp, al costat d'un reactor o en una visita mèdica domiciliària.

Un sensor és concebut com un petit dispositiu, robust, portàtil i fàcil d'utilitzar que subministra informació analítica fiable de paràmetres físics, químics o biològics d'una manera contínua. Una particularitat intrínseca dels sensors químics és que integren la major part de les etapes dels procediments analítics tradicionals, reduint-les bàsicament a dues: la de reconeixement i la de transducció (figura 1.3).

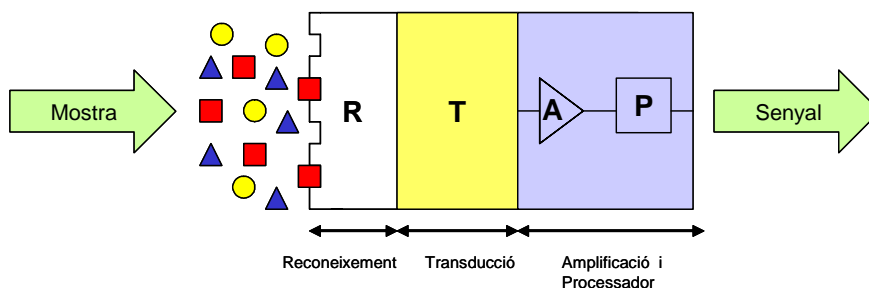


Figura 1.3 Esquema general del funcionament d'un sensor químic. (R) Receptor o element de reconeixement, (T) transductor, (A) amplificador, (P) processador.

Ambdues parts poden trobar-se físicament separades o integrades en el propi transductor. Concretament, la primera etapa correspon a la codificació de la quantitat d'analít present en la mostra en un senyal primari (de tipus òptic, elèctric, màssic o tèrmic) derivat de la interacció selectiva d'un element de reconeixement iònic o molecular amb l'analít. En la segona etapa, un component instrumental, format bàsicament pel transductor, converteix el senyal primari en un senyal secundari, normalment de tipus elèctric, fàcilment mesurable i interpretable. La magnitud d'aquest senyal es podrà correlacionar amb la concentració d'analít reconegut en l'etapa de generació del senyal. En funció dels materials emprats com a element

de reconeixement o segons el principi de funcionament del transductor és pot obtenir una àmplia varietat de sensors.

El transductor és un dispositiu capaç de transformar l'energia que codifica la informació química procedent de la mostra en un senyal analític mesurable. La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) va donar una classificació definitiva dels sensors químics segons el mecanisme de transducció. Aquesta pauta defineix els dispositius òptics (basats en el mesurament de propietats òptiques com absorbància, fluorescència, índex de refracció i dispersió de llum); els electroquímics (sensors voltamètrics, potenciomètrics, CHEMFETs i sensors potenciomètrics d'electròlit sòlid per a gasos); els elèctrics (mesura del canvi de propietats elèctriques en la interacció de l'analit amb el dispositiu); els sensibles a massa (piezoelèctrics, dispositius d'ona acústica superficial), els magnètics, els termomètrics i d'altres. Atesa la simplicitat conceptual i instrumental de la transducció electroquímica, aquesta constitueix una ruta exitosa per a la creació de dispositius sensors sensibles i selectius de baix cost.³²

Segons l'element de reconeixement podem distingir entre sensors químics i biosensors. Aquests últims es caracteritzen per contenir un element biològic actiu (enzims, quimiorceptors, anticossos, àcids nucleics, etc)³³ integrat en el transductor que ha d'establir una interacció específica i preferentment reversible amb l'analit. L'especificitat característica d'un biosensor ve donada per la capacitat del component biològic per reaccionar només amb l'espècie d'interès. D'altra banda, la sensibilitat no només depèn de l'element de reconeixement sinó també de l'eficàcia del transductor per detectar la reacció de reconeixement. Els biosensors, com a conseqüència de la seva resposta més selectiva que els clàssics sensors químics, poden ser ideals per anàlisi de processos en àrees ben diferents i complexes.³⁴ Els biosensors ja han assolit la seva maduresa conceptual (encara que no tecnològicament i comercial) i s'han aplicat en la determinació de la demanda biològica d'oxigen (BOD),³⁵ fenols, metalls pesants i alguns pesticides.^{13,36} Però, de forma progressiva, nous pol·luents emergents com els surfactants, hormones i antibiòtics són determinats per també per biosensors. Els biosensors ofereixen la possibilitat de determinar no només determinades espècies sinó també els seus efectes biològics, com la toxicitat i els efectes dels disruptors endocrins.³⁷

A l'hora de desenvolupar un sensor electroquímico cal considerar: l'elecció de l'element de reconeixement químic o biològic; la transducció electroquímica (normalment potenciomètrica o amperomètrica); i la integració d'ambdós elements. Tradicionalment, l'element químic s'immobilitza directament sobre la superfície del transductor (absorció, entrecreuament, enllaç covalent), o mitjançant un gel o una membrana. Aquest procediment acostuma a ser laboriós i poc reproduïble, i per això la seva producció a gran escala és difícil i costosa. Els

compòsits conductors són una interessant alternativa per a la construcció de sensors electroquímics. A diferència dels elèctrodes de superfície modificada, els compòsits es caracteritzen per integrar més d'un material (element reconeixedor i material conductor) i en resulta una millora de la sensibilitat, la selectivitat i estabilitat del dispositiu dissenyat. La superfície d'un compòsit pot renovar-se per poliment el que garanteix l'obtenció de material actiu per a un nou assaig. Les propietats d'aquests materials s'avaluen exhaustivament en la monografia publicada per ALEGRET i MERKOÇI.³⁸

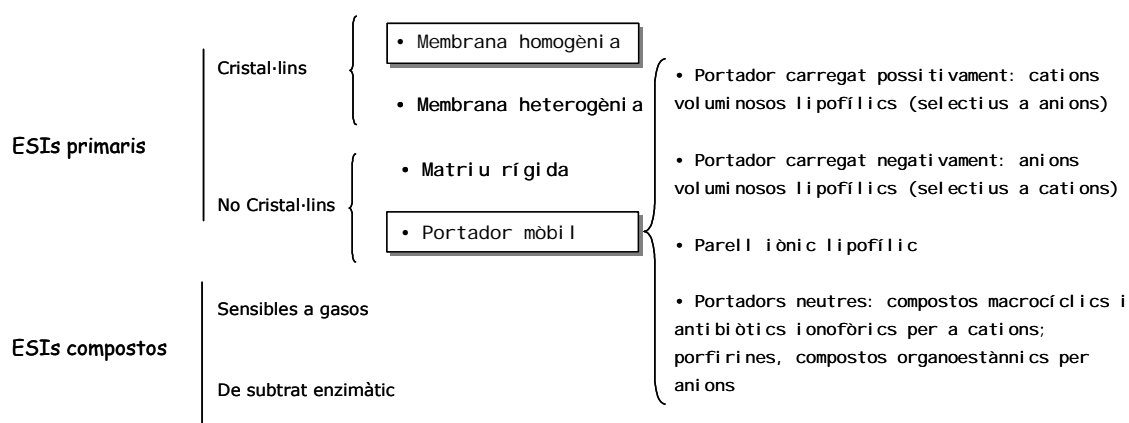
Un altre exemple d'integració (i simplificació) en la tecnologia dels sensors són els sensors d'estat sòlid (*All-solid-state*) que estan formats per materials sòlids o semisòlids (semiconductors, electròlits sòlids, FET (*Field-Effect Transistor*), metalls o membranes plàstiques^[11]) que no contenen cap element líquid intern. Aquests són dispositius robustos mecànicament, versàtils en configuració i gràcies a les tecnologies microelectròniques o serigràfiques, es poden fabricar massivament a baix cost. La substitució de la referència interna líquida per materials de contacte sòlid ha suposat un gran avenç dins del món dels elèctrodes selectius d'ions ja que li confereix al sensor una major robustesa i versatilitat mecànica. En aquesta línia, cal destacar la utilització al Grup de Sensors i Biosensors d'un compòsit conductor basat en una resina epoxi amb plata o grafit³⁹ com a referència interna sòlida que permet obtenir sensors de diferents configuracions a baix cost.⁴⁰⁻⁴³

Els avenços observats en el camp de la bioquímica, química, electrònica i bioelectrònica tindran una important influència en la producció futura dels sensors i biosensors. Els progressos en la recerca i desenvolupament en el camp dels sensors estan dirigits en dos aspectes. D'una banda cap a l'obtenció de sistemes de transducció més sensibles. Per altra, actualment ja hi ha una recerca incessant de receptors químics de major especificitat tan sintètics com naturals. La síntesi es dirigeix a crear nous agents complexants receptor-substrat on les espècies implicades es complementen alhora en forma i dimensions (geometria) i grups enllaçants (energia).⁴⁴ Aquests principis aconseguen trencar el patró de comportament de la sèrie de Hofmeister. Quant a la investigació dels receptors biològics, la biotecnologia i l'enginyeria genètica ofereixen la possibilitat de dissenyar molècules enllaçants amb propietats ben definides. RODRÍGUEZ-MOZAZ *et al.* recullen, en el seu article, les diferents tendències en el desenvolupament dels biosensors.³⁷ La conjunció dels resultats d'aquestes investigacions amb les noves tecnologies de fabricació, permet el desenvolupament d'eines d'anàlisi química cada vegada més selectives, el que es tradueix en metodologies més fiables, més ràpides i/o més barates.

¹¹⁾ Cal remarcar que les membranes líquides selectives d'ions també s'inclouen dins d'aquesta classificació, doncs l'ús d'un suport polimèric o agent gelatinós els dona una consistència sòlida.

1.5 Sensors potenciomètrics

En el context de simplificació i integració del procediment analític, els sensors tenen un potencial intrínsec important. Encara que no presentin unes característiques idealment òptimes, la utilització d'aquests dispositius com a detectors viabilitza el desenvolupament de sistemes de monitorització automàtics. En aquesta línia, cal destacar en especial els sensors electroquímics potenciomètrics com per exemple els elèctrodes selectius d'ions. Les tècniques potenciomètriques permeten extreure informació (qualitativa i quantitativa) sobre la composició d'una solució aprofitant l'establiment d'una diferència de potencial entre un elèctrode indicador i un de referència. La mesura d'aquesta diferència de potencial sota condicions de corrent pràcticament nul·la és l'essència de la potenciometria, esdevenint un mètode electroanalític molt útil i simple. La classificació recomanada per la IUPAC dels elèctrodes selectius d'ions es realitza en funció del disseny de la membrana emprada per obtenir el sensor. El següent esquema, mostra els eixos principals de la classificació on es destaquen els tipus de membrana utilitzats al llarg de la present tesi.



ESIs de contacte metàl·lic o *all-solid-state*

Figura 1.4 Esquema de la classificació dels ESI en funció del disseny de la membrana d'acord amb les recomanacions de la IUPAC.⁴⁵

En els ESI, la membrana és responsable tant del reconeixement selectiu com de transduir el potencial de membrana generat com a senyal elèctric, és a dir, el transductor i el receptor formen part d'un mateix element que seria la membrana de l'elèctrode. La selectivitat de la membrana ve determinada per la seva estructura, per la classe, i per la localització i mobilitat iònica. La membrana freqüentment conté càrrega que pot ser fixa com la de vidre, en els cristalls simples o policristalls, o bé mòbil com en els bescanviadors iònics o portadors neutres, substàncies que reben el nom genèric de ionòfors.

En la següent taula es presenten un llistat d'avantatges i desavantatges d'aquests dispositius.

AVANTATGES	INCONVENIENTS
<p><i>Integració:</i> simplificació del procediment analític. Tendència a la miniaturització, fent possible la determinació <i>in situ</i> i <i>in vivo</i> de paràmetres biomèdics o mediambientals.</p> <p><i>Portabilitat:</i> els sensors i la instrumentació són petits, simples i construïts amb una tecnologia disponible i fàcilment transferible.</p> <p><i>Interval dinàmic:</i> la resposta logarítmica dels ESI permet ampliar l'interval de treball en comparació a les altres tècniques analítiques com l'espectrofotometria. Això permet monitoritzar un procés en un ampli interval de treball sense que impliqui gaires modificacions del mètode analític.</p> <p><i>Tecnologia establerta:</i> el primer elèctrode de pH de vidre comercial apareix l'any 1930. Des d'aleshores la recerca de nous materials i configuracions ha permès construir una àmplia varietat d'elèctrodes per a diferents analits. També està establerta la tecnologia per fabricar diferents configuracions planars, cilíndriques o tubulars.</p> <p><i>Baix consum de reactius:</i> es necessiten petits volums de dissolvent o reactius per realitzar una anàlisi.</p> <p><i>Multiparamètric:</i> múltiples sensors poden ser incorporats en un únic dispositiu desenvolupant una matriu de sensors. A través de mètodes d'anàlisi multivariant (xarxes neuronals) s'obté una major informació de la mostra i es resolt els problemes de selectivitat d'alguns sensors.</p>	<p>Fenòmens d'histèresi.</p> <p>Deriva inherent a causa de les pròpies característiques estructurals del material.</p> <p>Qüestionable selectivitat per a determinades aplicacions (selectivitat limitada, $K^{POT_{I,J}}$).</p> <p>Fotosensible (ex. AgI).</p> <p>Varia el senyal amb la temperatura.</p>

Un ESI convencional es pot descriure com una semicel·la electroquímica constituïda per una membrana encarregada del reconeixement, una solució electrolítica interna i un referència intern. Via un elèctrode de referència extern submergit en la mateixa solució, la força electromotriu de la cel·la (*emf*) mesurada representa el canvi de potencial a través de la membrana. La diferència de potencial a l'interfase de l'ESI governa la resposta final.⁴⁶ La informació obtinguda es relaciona amb la concentració/activitat de l'analit.

Segons aquest model de resposta, es considera que el potencial de difusió dintre de la membrana (que està relacionat amb la mobilitat de les espècies constituents) és negligible. Assumint que la transferència de l'ió i la complexació (bescanvi) són ràpides, s'estableix un

equilibri a l'interfase. Atés que hi ha una diferència d'activitat de l'ió en les dues interfícies de la membrana, es forma una doble capa que genera una diferència de potencial que depèn de l'activitat de l'ió principal a cada interfície. En aquestes condicions i considerant que l'activitat de l'ió a la interfície interna i la referència interna són constants, el potencial de membrana només depèn de l'activitat de l'ió a la mostra. Sota aquestes premisses es dedueix la llei de Nernst que relaciona l'activitat de l'espècie (a_i) amb el potencial. L'expressió és la següent:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (1.1)$$

E^0 és el potencial estàndard de l'elèctrode; R , la constant de gasos (8,314 J/K·mol); T , la temperatura absoluta; F , la constant de Faraday (96487 C·mol⁻¹); z_i , càrrega de l'ió.

Aleshores, el potencial de l'ESI es pot escriure com:

$$E_i = emf + E_{ref} - E_j = ct + s_i \cdot \log a_i = A_1 + B_1 \cdot \log a_i \quad (1.2)$$

El potencial d'unió líquida (E_j) depèn també de la concentració de la mostra i s'origina per la diferent mobilitat de les espècies iòniques en la solució mostra i el pont salí de l'elèctrode de referència. A fi de mantenir aquest potencial constant s'usa un solució d'electròlit concentrada i de mobilitat similar entre els cations i els anions (e.x. KCl, NH₄NO₃ o LiOAC).

Aleshores, segons l'equació mostrada (1.2), és d'esperar que la relació entre el senyal analític i el logaritme d'activitat sigui lineal. El terme (ct) engloba la suma de les diferents constants que contribueixen en la mesura de la cel·la i, en la linealització de l'equació, es correspondria a l'ordenada; $s_i = 2,303 RT / (z_i F) = 59,16 / z_i$ (25°C) és el pendent nernstià, que resulta positiu per a cations i negatiu per a anions. (A_1 i B_1 és la nomenclatura utilitzada per designar aquests termes en la presentació dels resultats de la memòria).

El potencial mesurat per l'elèctrode es pot relacionar directament amb la concentració, si es coneix el coeficient d'activitat (γ_i ; 1.3). A la pràctica es treballa amb una força iònica elevada i constant ja que, d'aquesta manera, el coeficient d'activitat es manté constant i el potencial es relaciona directament amb la concentració de l'ió principal.

$$a_i = \gamma_i [I] \quad (1.3)$$

1.5.1 ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS DE PORTADOR MÒBIL

Aquests tipus d'ESIs són basats en membranes permselectives que afavoreixen la discriminació entre diferents ions.⁴⁷ L'íó d'interès es difon des de la solució de mesura a la membrana on s'estableix un equilibri reversible de partició de l'analit entre ambdues fases. Si la membrana conté un ionòfor, l'analit es complexa amb el lligand i el procés de bescanvi membrana/solució determina la selectivitat de la membrana. Derivat d'aquest procés es genera un potencial interfacial mesurable, correlacionat amb l'activitat de l'espècie.

Una membrana sensora d'aquest tipus consta bàsicament de tres components: el material electroactiu o ionòfor, el dissolvent mediador o plastificant i una matriu polimèrica encarregada de proporcionar el suport físic. Existeixen estudis que descriuen la necessitat d'introduir additius (sals lipofíliques) que afavoreixen la resposta de la membrana ja que disminueixen la resistència elèctrica d'aquesta, afavorint el procés d'extracció i complexació del ionòfor. La seva presència és important sobretot en els casos on el ionòfor té poca capacitat extractant, com ara els portadors neutres.⁴⁸ A més, la incorporació de llocs mòbils de bescanvi iònic (additius) redueix la interferència de coions lipofílics de la mostra⁴⁹ i pot alterar la selectivitat.^{50,51} Aquests són compostos lipofílics aniònics (tetraarilborat d'alquil) o bé catiònics (sals de tetraalquilamoni).

El *ionòfor* és el component responsable de l'extracció i reconeixement químic. Idealment, forma un complex relativament fort i de forma reversible amb l'analit i no complexa amb altres ions. La primera família de ionòfors que es va estudiar va ser les sals d'amoni quaternari. Modificant el nombre de carbonis i la simetria d'aquests compostos s'aconseguia perfilar la selectivitat de la membrana.⁵² En l'actualitat existeix més interès pel disseny de macromolècules amb setis coordinants molts més selectius.⁴⁴ A més, s'aprofita aquest fet per introduir cadenes hidrocarbonades en la molècula que disminueixen la polaritat i afavoreixen la seva retenció en la fase membrana. No obstant això, en general, els ionòfors molt lipofílics tenen una cinètica de transferència lenta. Per tant, el ionòfor escollit serà el que presenti millors característiques de resposta, fent un balanç entre les situacions mencionades en funció de les nostres necessitats. La recerca en aquest camp es dirigeix cap a la millora de les característiques de resposta dels ESIs intentant comprendre millor el seu mecanisme de resposta.^{53,54} Gràcies a nombrosos ionòfors dissenyats, actualment es poden mesurar més de cinquanta ions.⁵⁵ Generalment, la quantitat de ionòfor en la membrana és variable i la proporció en la membrana s'optimitza per millorar el límit de detecció, limitada, en últim terme, per la solubilitat en el dissolvent mediador.⁵⁶

El ionòfor es troba dissolt en un *dissolvent mediador* que, a més, plastifica la matriu polimèrica i influeix en nombrosos paràmetres que caracteritzen la resposta de l'elèctrode.⁵⁷

Generalment, la seva proporció en fase membrana és del 60% en pes. Es caracteritza per la seva lipofília i inèrcia química i , en la preparació de les membranes, cal que presenti suficient poder solubilitzant del ionòfor (i dels additius). El caràcter hidrofòbic que el caracteritza afavoreix la retenció dels components en la fase membrana i assegura, a priori, un major temps de vida del dispositiu.

La constant dielèctrica (ϵ) del plastificant encamina la selectivitat de l'elèctrode per ions monovalents o divalents.⁵⁸ També una elevada constant dielèctrica disminueix la resistivitat de la membrana. Segons l'aproximació del model de Born, la influència de ϵ en la energia de transferència és,

$$\Delta G_B \text{ (KJ/mol)} = - [Bz^2/r'] (1-1/\epsilon) \quad (1.4)$$

on B és una constant igual a $-69,47 \text{ KJ}\cdot\text{nm/mol}$ (independent de la temperatura); z és la càrrega de l'ió d'interès; i $r' = r + \Delta r$ (radi iònic solvatat).

Així, per exemple, si es desitja mesurar selectivament anions monovalents és preferible utilitzar un material amb baixa constant dielèctrica com els adipats o ftalats. En el cas d'anions divalents s'escull un plastificant de polaritat elevada com per exemple els derivats nitroaromàtics.⁵⁹ Però, aquest efecte es pot veure esmorteït per la composició total de la membrana, ja que el PVC i la presència de sals lipofíliques (additius) poden compensar diferències de polaritat entre dissolvents mediadors.⁶⁰ A fi d'obtenir unes bones característiques de resposta, la proporció de plastificant i de polímer ha de ser 70:30 en pes, aproximadament.

El paper fonamental del *polímer* és proporcionar un medi insoluble en fase aquosa (solució test), consistència mecànica a la membrana, adhesió, biocompatibilitat, etc.⁶¹ La matriu polimèrica més emprada és el clorur de polivinil (PVC).^{60,62,63} Es selecciona en base a la seva inèrcia química (que eviti l'adsorció de molècules no específiques) i baixa resistència elèctrica. Un dels requeriments del material per ser utilitzat en la construcció de membranes d'ESIs, és que la seva temperatura de transició vítreua estigui per sota la temperatura ambient. Si més no, en combinar el PVC i el plastificant, s'aconsegueixi rebaixar la temperatura per esdevenir un líquid viscos que faciliti la mobilitat dels components dissolts. D'altra banda, s'ha demostrat que el PVC presenta impureses aniòniques inherents que generen permselectivitat a cations en membranes que no contenen cap tipus de ionòfor i a més afavoreixen la resposta del sensor ja que disminueixen la resistència elèctrica de la membrana.^{64,65} En general, aquest fet millora la resposta dels elèctrodes desenvolupats i pot arribar a ser fonamental. El contingut de PVC acostuma a estar al voltant del 30%. També es poden utilitzar com a matrius polimèriques altres polímers com goma de silicó,⁶⁶ poliuretà,⁶⁷ metacrilat,⁶⁸ etc.

SELECTIVITAT

La selectivitat d'un ESI és un dels paràmetres importants que defineix sovint l'aplicabilitat del sensor. En les membranes polimèriques, la interferència en la resposta provocada per altres ions presents en la mostra és dictada principalment per la seva extracció competitiva en fase membrana, relacionada amb les propietats complexants del lligand lipofílic. Conseqüentment, la resposta dels ESI es podria preveure per constants termodinàmiques.⁶⁹

La resposta dels elèctrodes selectius d'ions ha estat objecte de nombrosos estudis on s'han trobat nombrosos entrebancs que impedeixen aconseguir un model únic i convenient per a totes les situacions possibles.^{70,71} L'equació de Nickolsky-Eisenman amplia el model de resposta de Nernst i descriu la resposta de l'ESI en presència de varis ions en solució.^{72,73} La selectivitat es pot quantificar determinant el coeficient de selectivitat potenciomètrica ($K_{I,J}^{POT}$). Aquest valor ens dona una idea del grau en què la membrana discrimina l'ió primari de la resta d'ions en solució:⁷⁴

$$E_I = ct + s_I \cdot \log\left(a_I + \sum K_{I,J}^{POT} \cdot a_J^{z_I/z_J}\right) \quad (1.5)$$

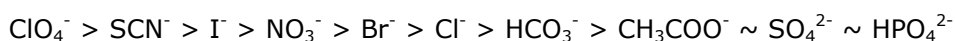
on a_J és l'activitat de l'ió interferent, z_I i z_J són les valències de l'ió primari i dels ions interferents, respectivament. En general, la resposta de potencial de l'elèctrode és deguda principalment a l'ió I quan $K_{I,J}^{POT} \ll 1$, i es torna selectiva a l'ió J quan $K_{I,J}^{POT} \gg 1$. Ara bé, s'han d'interpretar amb cura els valors numèrics del coeficient de selectivitat potenciomètrica ja que l'aportació de l'ió interferent en el senyal mesurat és el resultat del producte $a_J K_{I,J}^{POT}$.

La determinació del coeficient de selectivitat és important si es pensa en l'aplicació final dels sensors. Per a la seva determinació s'utilitzen dues metodologies: el mètode de les solucions mesclades i el de les solucions separades.⁷⁵ En el disseny experimental s'han de complir uns requisits lligats directament amb l'equació de Nickolsky-Eisenman (1.5).⁷⁶ Per això nombrosos estudis mostren discrepàncies sobre l'ús d'aquesta equació. Es demostra que el model depèn de les condicions experimentals de mesura i no és vàlida quan els ions en estudi presenten diferent càrrega o no responen idealment segons Nernst.^{77,78} Si s'usa el mètode de les solucions mesclades (FIM, *Fixed Interference Method*) l'estimació del coeficient té associada una certa inexactitud quan hi ha una substitució parcial de l'ió primari de la fase membrana per l'ió interferent.^{77,79} Un nou model descriu la resposta de l'ESI en solucions mixtes d'ions monovalents i divalents.⁸⁰ Diversos autors proposen una metodologia empírica complementària als mètodes ideals denominada *Matched Potential Method* (MPM).^{81,82} Igualment, el valor derivat d'aquest procediment no reflecteix de forma adient el paràmetre de selectivitat i no prediu el comportament de l'ESI sota cap condició experimental que no

sigui la definida per aquest mètode. No obstant això, MPM és una clara alternativa en casos on perd validesa l'equació de Nickolsky-Eisenman i no existeix un model de resposta adequat.^{83,84}

MACCA realitza una revisió dels diferents mètodes proposats per la IUPAC en la caracterització de la selectivitat d'un elèctrode i alhora recull diferents exemples publicats durant els anys 2000-2001. Conclou que, de vegades, les dades presentades sobre la metodologia aplicada per a la determinació del coeficient en les publicacions són insuficients i, per tant, resulten poc comparables entre els diferents elèctrodes desenvolupats per a la mateixa espècie.⁸⁵ Malgrat tot, aquesta dada pot utilitzar-se per avaluar un resultat analític sota unes condicions específiques.

Des d'un punt de vista del mecanisme de resposta, els elèctrodes de membrana líquida basats en portadors mòbils selectius d'anions no manifesten una resposta específica sinó que responen preferentment als ions més hidrofòbics. La selectivitat en la resposta d'aquest tipus d'elèctrodes queda definida segons la sèrie de Hofmeister:



Aquesta classificació dels anions es basa simplement en la diferent lipofília sense tenir en compte altres variables que poden modificar sensiblement les posicions dintre la sèrie. Segons aquesta sèrie, l'elèctrode és més selectiu als anions més hidrofòbics que presenten energies d'hidratació més petites. Fins al moment, només les membranes basades en ionòfors neutres provoquen grans desviacions de la selectivitat descrita per la sèrie de Hofmeister ja que en aquests casos s'estableix una interacció específica entre el ionòfor i l'analit.⁴⁸

LÍMIT DE DETECCIÓ

A la pràctica, la resposta de l'ESI segons l'equació de Nernst es correspon únicament a un interval d'activitat de l'ió principal. Cada ESI té una zona en què la resposta comença a desviar-se de la teòrica sensibilitat.

D'acord amb les recomanacions de la IUPAC, el límit de detecció (o límit de detecció inferior, LDI o LD) d'un elèctrode selectiu d'ions es defineix com la concentració en què el potencial mesurat es desvia del potencial mitjà de la regió no lineal en un múltiple arbitrari de l'error estàndard.⁷⁴ En els elèctrodes de membrana plàstica, el límit de detecció és afectat per la solubilitat de la substància electroactiva (ionòfor) i del dissolvent mediador. En elèctrodes on la referència interna és líquida, el límit de detecció depèn del flux d'ions de la membrana cap a la solució test o el generat a l'interior de la membrana per un gradient de concentració.^{86,87,88} Quan es negligeix o instrumentalment s'elimina el flux d'ions provinents de

la solució referència interna,⁸⁹ el LDI dependria de la concentració del ionòfor, dels coeficients de difusió i del gruix de la membrana.⁹⁰ Altres factors experimentals poden afectar el seu valor com: la presència d'ions inteferents en la solució test que desplacen l'ió primari cap a la mostra,⁸⁶ les condicions de mesura (agitació o flux), la història de l'elèctrode, etc.

La pèrdua de linealitat a activitats majors de l'ió principal és conseqüència d'un procés de coextracció del coió i el contraió de la mostra a la membrana derivant a una pèrdua de permselectivitat de la membrana. En la zona on l'elèctrode perd especificitat vers l'ió principal es pot determinar el límit de detecció superior (LDS).^{56,74} Per a usos pràctics, la IUPAC defineix un límit de detecció inferior *pràctic* com l'activitat en el punt d'intersecció de la recta extrapolada de l'interval lineal de resposta amb l'equació de la zona de no resposta (on el potencial és independent de l'activitat iònica).⁷⁶ D'altra banda, seguint la metodologia establerta al GSB,⁹¹ la corba de resposta del sensor es pot ajustar a un model tipus $E = A_2 + B_2 \cdot \log(a_I + c)$. El terme c (vegeu l'equació 1.6) seria una aproximació al límit de detecció (anomenat LD aparent) quan els calibratges es realitzen en absència de fons interferent.

$$E = A_2 + B_2 \cdot \log(a_I + c) \quad \text{on} \quad c = LD_{ap} + \sum K_{I,J}^{POT} \cdot (a_J)^{n_i/n_j} \quad (1.6)$$

Aquest paràmetre té molta utilitat pràctica ja que assenyala el punt de curvatura de la corba de resposta on l'elèctrode comença a detectar l'espècie principal. A més, és un indicador de la pèrdua de les característiques de resposta de l'elèctrode quan aquest terme augmenta en successius calibratges.

1.5.2 ELÈCTRODES DE MEMBRANA CRISTAL·LINA

L'element sensitiu dels elèctrodes de membrana cristal·lina es compon de cristalls iònics de sals pocs solubles. Aquests sòlids estan basats en materials que poden ser classificats com a bescanviadors iònics dels seus propis constituents. Per a què un dispositiu tingui un ús pràctic, aquest procés de bescanvi ha de ser ràpid i reversible d'un ió vers un altre. Tot i que en una mesura potenciomètrica, el pas de corrent és pràcticament nul, la densitat de corrent de flux generada en el procés de bescanvi ha de ser superior a la que passa a través del circuit de mesura a fi de mantenir l'equilibri termodinàmic a nivell superficial del cristall. Aleshores, un dels requeriments d'aquests materials és que han de ser conductors.

La conducció elèctrica es realitza mitjançant anions o cations de radi petit. Durant el transport, els ions adjacents mòbils migren a vacants (defectes de cristall) d'aquests cristalls,

mentre que altres ions no es poden moure a causa de la barrera de la xarxa cristal·lina. També podria ser causa d'imperficcions o defectes intrínsecs del material que provocarien una alta mobilitat. Hi ha pocs materials que presentin aquestes propietats conductores a temperatura ambient i són bàsicament sals insolubles. Per aquesta classe d'elèctrodes, altres processos com la difusió dels ions en el sí del cristall o d'adsorció no són observables en l'equilibri.⁹² PUNGOR provà que la difusió dels ions en fase membrana era molt menor que en solució, ja que si es considerés el temps de reposta hauria de ser molt més llarg que el valor mesurat.⁹³ MORF afirmà que no era necessari que es donés l'equilibri entre la solució de mesura i el sinus de la membrana.⁹⁴ Així, doncs, es podria descriure que l'origen del potencial és comparativament simple: un canvi d'activitat en la solució de mesura provoca a l'interfície de la membrana un reequilibri que un cop establert genera la diferència de potencial. El comportament d'aquests sensors és similar a un elèctrode de segona espècie.⁹⁵

Els ESIs de membrana cristal·lina són àmpliament usats. Aquest fet resulta, no sols per l'interès analític de les espècies primàries per a les que es poden construir aquests elèctrodes sinó que, en general, són els que presenten millors característiques de resposta quant a major durabilitat, menor temps de resposta i millor selectivitat.

Les membranes que incorporen sals inorgàniques poc solubles es poden classificar en dos grups: membranes homogènies i heterogènies. D'homogènies tenim dos subgrups: (a) les que incorporen monocristalls, i (b) les preparades a partir de la compactació (a pressió elevada) de pòlvores d'una o diverses sals (policristalls). L'elèctrode més representatiu de membrana cristal·lina homogènia simple és el de fluorur, compost per un monocristall de fluorur de lantà descobert l'any 1966 per FRANT i ROSS.⁹⁶

Les membranes policristal·lines s'obtenen d'una forma senzilla —per precipitació a partir d'una solució aquosa— i presenten unes propietats mecàniques que afavoreixen l'aplicació de tècniques de premsat o de sinterització (acció de pressió i temperatura). Així es poden fabricar una gran varietat d'elèctrodes selectius d'anions (S^{2-} , halurs X^- , SCN^- , CN^-) i de metalls pesants (Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}).

Les membranes heterogènies es componen del material electroactiu i una matriu inerta (habitualment un polímer) en una mescla íntima que li confereix estabilitat química i mecànica. Les substàncies que es poden utilitzar per aquest propòsit inclouen metacrilat, tefló, polietilè, poliestiré o resina epoxi.^{97,98} En termes de resposta potenciomètrica, existeix poca diferència amb els de membrana homogènia que utilitzin el mateix material actiu. El mecanisme de resposta és similar i únicament es veuen afectats els paràmetres de transport. S'ha observat que l'interval de mesura lineal i la velocitat de resposta són inferiors.

SELECTIVITAT

De forma general, ions o substàncies que poden interaccionar amb les espècies del material constituent es consideren interferents. La interferència seria de tipus destructiu quan l'espècie que intervé pot alterar la composició o estructura de la membrana.

Quan el potencial de difusió dintre de la membrana és menyspreable, el coeficient de selectivitat potenciomètrica $K_{A,B}^{pot}$ es determina per la relació de magnituds del producte de solubilitat de les substàncies amb nomenclatura MA i MB, on A és l'espècie principal, B és la interferent i M el contraió. Aquesta relació és independent de la mobilitat d'ambdues espècies.⁹⁹

LÍMIT DE DETECCIÓ

El límit de detecció d'un elèctrode de membrana cristal·lina està relacionat amb la solubilitat del material sensor en contacte amb la solució de mesura (K_{ps}). A la pràctica, però, el límit de detecció pot desviar-se notablement del calculat mitjançant el principi termodinàmic de la solubilitat. Això és degut a què resulta difícil detectar amb precisió aquest nivell de concentració tan baix quan es dona l'adsorció de l'analit en totes les superfícies conductores, inclús en el mateix recipient. Aquest fet provoca una disminució de la sensibilitat i un possible efecte d'histèresi. L'ús de metodologies indirectes com ara la titulació^{100,101} o per precipitació i redissolució amb l'ajut d'agents complexants¹⁰² possibilita una determinació més fiable del límit de detecció. Per altra part, MORF proposa un tractament teòric de la selectivitat i límit de detecció per a compostos d'argent⁹⁴ i considera que a part de dependre del producte de solubilitat també pot relacionar-se amb l'activitat de defecte de plata (α) a la superfície de la membrana sensora. Teòricament, predominarà el valor de major magnitud i dependrà de si la resposta és a l'anió o al catió. El valor α és característic de cada material tot i que no és un terme constant ja que depèn, en cert grau, del procés de condicionament realitzat i de la història de l'elèctrode. Tot i això es va trobar amb desviacions d'aquest tractament teòric. Dos anys més tard, BUCK, acceptant la idoneïtat de les equacions, va proposar que també es donen altres processos com la lixiviació de sals solubles de plata presents en la membrana. Aquestes sals, ocluides durant el procés de precipitació, s'alliberen en la solució test provocant la pèrdua de linealitat.¹⁰³ Aquest processos són determinants en la quantificació del límit de detecció. Aquestes desviacions també s'han atribuït a un lent establiment d'un veritable equilibri químic sobretot a concentracions baixes.

En la bibliografia apareix que en la preparació de la membrana d'estat sòlid el més important és tenir un control de les impureses ja que la resposta del sistema pot veure's alterada a causa de la irreproductibilitat de les propietats de la membrana tant a nivell superficial com

en el seu sinus.^{92,95,103,104} També, s'ha relacionat amb el procés de condicionament de l'elèctrode.^{105,106} A més, s'observa que els elèctrodes proporcionen una resposta ràpida si es conserven en la mateixa solució condicionadora.

1.6 Anàlisi per injecció en flux

Com a resultat de la cerca d'una metodologia que permetés automatitzar els assaigs rutinaris va sorgir, a la dècada dels 70, el concepte de sistema de flux continu. L'anàlisi per injecció en flux (FIA) proposat per RUZICKA i HANSEN l'any 1975¹⁰⁷ va demostrar ser una eina molt útil per realitzar assaigs en continu de mostres discretes. La seva acceptació ha estat general a la comunitat científica i ha esdevingut una eina essencial per a la l'automatització d'operacions rutinàries de laboratori, per a la monitorització mediambiental¹⁰⁸ i l'anàlisi de processos.²⁶ A més, els sistemes de flux continu resulten una molt bona eina per subministrar informació qualitativa a través de la simplificació, automatització i minituarització de les operacions preliminars dels mètodes analítics (sistemes d'*screening*).¹⁰⁹

L'anàlisi per injecció en flux constitueix una important innovació metodològica en la química analítica.¹¹⁰ Instrumentalment, aquesta tècnica es caracteritza per un fonament simple, una instrumentació barata i un maneig senzill i còmode. Té una gran capacitat per processar un elevat nombre de mostres en un temps reduït amb exactitud i precisió. Així mateix, la repetibilitat del resultat millora en reduir dràsticament la intervenció de l'analista.

A diferència dels sistemes en discontinu la deterrminació de l'espècie té lloc en un flux líquid o gasós sense interrupcions. En aquest mètode, petits volums de mostra (μl) són succesivament introduïts en intervals de temps fixats en un canal on circula una solució (solució transportadora) que pot contenir un reactiu. Alternativament, aquest reactiu es pot introduir a través d'un canal auxiliar. En aquest camí, la mostra s'adequa als requeriments de mesura del detector. Aleshores, el producte o la mostra sense reaccionar passa a través del detector on el senyal enregirat depèn directament de la concentració de l'analit a la mostra. El pas de la mostra pel detector genera un senyal transitori, l'alçada i l'àrea del qual són proporcionals a la concentració de l'analit a la mostra.

Els tres punts bàsics en el que està basada la tècnica FIA són: (1) control i reproductibilitat de la quantitat de mostra injectada, (2) control de la dispersió de la mostra i (3) temps d'anàlisi o reacció reproduïble. La dispersió que sofreix la mostra –entesa com a sinònim de dilució- és un dels paràmetres claus en els sistemes FIA i depèn del volum d'injecció, de la longitud i diàmetre del tub, de la velocitat del flux (temps de residència), i de la induïda pel sistema detector. Quan la mostra dispersada arriba al detector, ni l'equilibri químic (reacció completa) ni el físic (homogeneïtat total del flux) cal que s'hagin assolit, fet que redueix dràsticament el

temps d'anàlisi en comparació als procediments clàssics manuals. La dispersió de la mostra determina la freqüència d'anàlisi (essent inversament proporcionals). Així, la determinació d'una concentració d'analit coneguda en les mostres i patrons (corba de calibratge) es realitza sota unes condicions d'anàlisi fixades per l'analista. Emprant la corba de calibratge, es quantifica la concentració de l'analit en la mostra.

Un sistema FIA simple consta d'una sèrie d'elements bàsics connectats com són (figura 1.5): un sistema de propulsió, d'injecció, de reacció (pretractament de la mostra), de detecció i un registrador.

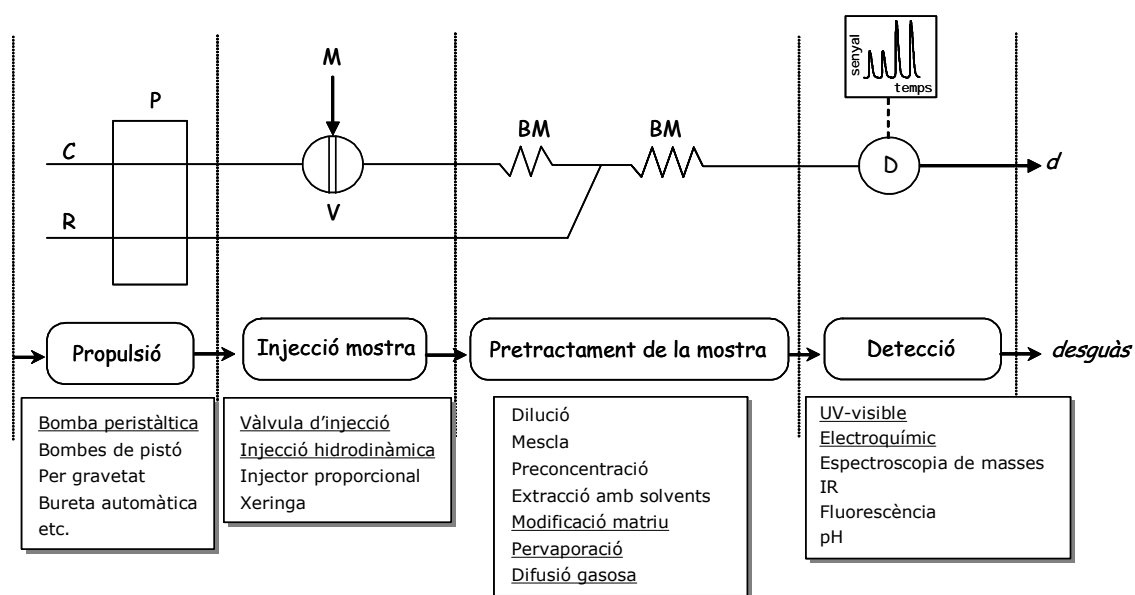


Figura 1.5 Esquema d'un sistema FIA. (C) Solució transportadora, (R) reactiu, (P) sistema de propulsió, (V) sistema d'injecció de mostra, (M) mostra, (BM) tub de mescla, (D) detector, (d) desguàs. Es senyala els diferents dispositius utilitzats en la present tesi.

El sistema de propulsió té la funció de generar un flux estable de solució transportadora i, eventualment, de solucions o reactius auxiliars al llarg del sistema de flux. En el trajecte cap al detector, i aprofitant els fenòmens de dispersió en flux laminar, la solució transportadora pot modificar *in situ* i en funció del temps de contacte les característiques de la mostra. A la figura 1.5 s'indiquen els diferents tipus de bombes. El sistema d'impulsió més emprat és la bomba peristàltica ja que és fàcil d'utilitzar i econòmica. El cabal depèn del diàmetre dels tubs flexibles de bomba i de la velocitat gir de la bomba. L'inconvenient principal és que subministra un flux polsant.

El sistema d'injecció permet inserir un volum de mostra o patró amb gran reproductibilitat perturbant mínimament les característiques hidrodinàmiques de la solució transportadora. El volum de mostra inserit és clau ja que afecta, de forma apreciable, el gradient de

concentració de la mostra que es genera camí del detector. D'entre els nombrosos sistemes d'inserció, en aquest treball s'ha utilitzat la injecció controlada per temps i la injecció controlada amb un bucle de volum prefixat. El dispositiu d'injecció de la mostra ha evolucionat des l'any 1975 quan es realitzava de forma manual amb una xeringa o una agulla hipodèrmica. Una novedosa tècnica per a la inserció de la mostra amb l'ús de vàlvules solenoides és la multicommutació que aconsegueix augmentar la sensibilitat respecte els mètodes clàssics de FIA, incrementar la freqüència d'anàlisi i reduir el consum de reactius.¹¹¹

Els elements *intermedis*, que es situen entre la vàlvula d'injecció i el detector, tenen la funció de condicionar la mostra per obtenir el senyal analític al detector. L'esquema FIA de la figura 1.5 és un cas simple (inclou únicament tubs de mescla). Diversos investigadors han aprofitat la versatilitat i senzillesa de la tècnica per integrar una àmplia varietat d'etapes com dilució, preconcentració,¹¹² extracció,¹¹³ difusió gasosa,¹¹⁴ etc.¹¹⁵ D'aquesta manera s'aconsegueix millorar tant el límit de detecció del mètode com la selectivitat per emmascarament o separació de les interferències de la mostra. En aquesta tesi s'han utilitzat diferents processos de tractament de la mostra basats en la difusió gasosa i en la pervaporació.

Els atributs d'un *detector* ideal per a un sistema d'injecció en flux són: volum mort petit, baix soroll, senyal independent del cabal, elevada sensibilitat, resposta ràpida i, si és possible, resposta lineal en un ampli interval de concentracions. Tot i que, de forma clàssica, el principal sistema de detecció era el fotomètric, els sistemes de detecció emprats fins ara inclouen gairebé totes les tècniques de mesura existents.^{116,117} En aquest treball s'han utilitzat la detecció potenciomètrica amb elèctrodes selectius d'ions i la detecció colorimètrica.

1.6.1 POTENCIOMETRIA EN SISTEMES D'INJECCIÓ EN FLUX

Els detectors potenciomètrics són de gran utilitat en sistemes dinàmics de flux continu per la seva selectivitat, sensibilitat, ampli interval dinàmic de treball, simplicitat instrumental i resposta ràpida. Les condicions experimentals d'un procediment són fàcilment ajustables i sovint simplement consisteix en mantenir la força iònica constant i/o pH. Per això, la tècnica FIP (*Flow Injection Potentiometry*) esdevé una eina molt útil per a la monitorització de processos destacant la seva simplicitat i robustesa instrumental que garanteix la qualitat de les mesures en ambients poc controlats i la possibilitat d'operar a una freqüència de mostreig elevada. A més, possibilita dissenyar sistemes capaços de seguir grans fluctuacions dels paràmetres a analitzar. La integració dels elèctrodes selectius d'ions en la tècnica FIA suposa una sèrie de millores respecte al seu ús en configuració *batch*.¹¹⁸ D'una banda, el flux continu de la solució transportadora té un efecte condicionador i regenerador de la membrana sensora, el que provoca millores en l'estabilitat i la reproductibilitat del senyal de l'elèctrode.

Adicionalment, s'evita la contaminació de la mostra per la lixiviació de l'analit de la membrana (millora del LD) i per l'elèctrode de referència, que es situa corrent avall. Ara, la cinètica té una major importància en la selectivitat del sensor i segons la configuració del sistema de flux pot adequar-se a les necessitats plantejades en l'anàlisi de mostres reals.^{119,120} En les condicions dinàmiques de treball és important que la resposta del detector sigui ràpida. Quan s'integra un elèctrode en un sistema de flux, el temps de resposta es redueix a causa de la disminució del gruix de la capa de difusió en la interfase mostra-membrana. També, es controla la variació sistemàtica de senyal d'aquests dispositius (deriva) ja que el senyal analític es pot obtenir per una mesura relativa del màxim del senyal respecte al potencial de línia base (alçada de pic).^[III]

La configuració de la cel·la detectora i del mateix sensor és clau,¹²¹⁻¹²³ per la influència que té sobre la transferència de l'analit cap a la superfície sensora de l'elèctrode. Els sensors potenciomètrics es consideren detectors de superfície per la pròpia naturalesa dels processos electroquímics que generen el senyal i que es verifiquen a la superfície sensora enlloc de fer-ho al si de la solució.¹²⁴ Aleshores, és molt important que sigui reproduïble la distribució radial de la concentració l'analit. Per tant, el sistema de flux ha d'assegurar una mescla reproduïble de les solucions abans d'assolir el detector i que el disseny de la cel·la de flux garanteixi un transport efectiu de les espècies electroactives cap a la membrana.

Tot i que són nombrosos els avantatges d'usar un detector electroquímic és inevitable l'existència dels potencials de corrent per un fenomen electrocinètic que apareix al treballar en condicions de flux continu. El potencial de corrent és una diferència de potencial que es genera quan la solució flueix entre dos extrems d'un tub i que desapareix en aturar el moviment del líquid.¹²⁵ La seva magnitud depèn del cabal, del diàmetre del tub, la conductivitat de la solució, la distància entre els extrems, etc. Els polsos de la bomba provoquen fluctuacions d'aquest potencial que poden assolir desenes de mil·livolts. Aquesta magnitud depèn del cabal, del diàmetre del tub, la conductivitat de la solució, la distància entre els extrems etc. Per amortir aquestes oscil·lacions hi ha, bàsicament, dues opcions: incrementar la concentració iònica de la solució portadora afegint un electròlit inert (per augmentar la conductivitat del medi) i inserir un elèctrode de terra just abans del detector (per minimitzar el polsos de la bomba peristàtica).¹²⁶

La detecció potenciomètrica amb ESIs presenta certs avantatges respecte a la detecció colorimètrica. Caldria destacar la simplicitat metodològica, una elevada selectivitat, un ampli interval lineal i la no influència de mostres colorejades i/o tèrboles.

^{III)} Aquest valor correspon al potencial de la solució que circula pel detector abans de l'injecció de la mostra.

Per aquest motiu, la detecció potenciomètrica ha estat àmpliament utilitzada en sistemes de flux continu, basats principalment en la tècnica FIA.¹²⁷

1.6.2 ESPECTROFOTOMETRIA EN SISTEMES D'INJECCIÓ EN FLUX

Des dels inicis de la tècnica FIA,^{107,128} la espectrofotometria UV-VIS ha estat la tècnica de detecció més utilitzada tant als laboratoris d'investigació com en la instrumentació FIA comercial ja desenvolupada.¹²⁹ L'ús de fenòmens d'absorció de radiació exigeix, experimentalment, la realització de mesures de transmitància, que es relaciona amb l'absorbància a través de l'expressió:

$$A = -\log T \quad (1.7)$$

La llei de Lambert-Beer ens permet relacionar la mesura experimental amb la concentració de les espècies absorbents (C):

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (1.8)$$

on (a) és la constant d'absortivitat molar i (b) el camí òptic de la radiació a través de la mostra. La utilització de reactius cromogènics ha permès ampliar el nombre de compostos absorbents, fet que ha suposat una ampliació del seu camp d'aplicació en la química analítica.¹³⁰ Així, aquesta tècnica és la més utilitzada rutinàriament en laboratoris d'anàlisi clínic, mediambiental o industrial.¹³¹

En el disseny de les cel·les de flux per a mesures fotomètriques en FIA, cal minimitzar el volum mort i aconseguir una adequada homogenització de la solució a mesurar. Un volum de cel·la gran pot provocar una baixa reproductibilitat en l'alçada i forma del pic FIA, i disminueix la sensibilitat. Per a la fabricació de sistemes de detecció en la regió del visible es poden utilitzar components optoelectrònics,¹³² robustos i de baix cost, com els díodes d'emissió de llum (LEDs) com a font de llum, i els fotodíodes o fototransistors com a detectors.^{133,134}

Un problema constant que es planteja en totes les tècniques d'injecció en flux és el derivat de les diferències físiques (índex de refracció, força iònica, viscositat, turbulència, etc) que poden existir entre la solució de la mostra i la solució transportadora. En el cas concret dels sistemes de flux amb detecció òptica, si les solucions mostra-transportadora no tenen similar índex de refracció, la llum és dispersada al passar la zona de mostra pel detector, produint una absorció major o menor de la real. Aquest efecte es coneix amb el nom de *Schlieren*.^{135,136} Aquest fenomen es pot evitar mesclant prèviament i homogeniant ambdues solucions,

modificant la solució portadora,¹³⁷ o matemàticament, mitjançant la substracció de la resposta obtinguda per un blanc en les mateixes condicions de la mostra.¹³⁸

1.6.3 MÈTODES DE PRETRACTAMENT DE LA MOSTRA

La selectivitat és la capacitat d'un mètode o instrument per determinar específicament un analit a la matriu de la mostra. El procés de desenvolupament d'un mètode és un exercici de creació que persegueix assolir la selectivitat desitjada. Per aconseguir aquesta millora s'han incorporat reactius auxiliars, detectors específics, separacions i mètodes cinètics. Ara bé, si l'objectiu últim del mètode és permetre la realització de determinacions ràpides, automàtiques i contínues, cal afegir una nova exigència al mètode, la simplicitat.

Com ja s'ha comentat, la millora de la selectivitat en els mètodes FIA s'assoleix integrant etapes prèvies de separació i/o de modificació de la matriu. Les tècniques no cromatogràfiques de separació contínua són una alternativa per simplificar determinades etapes d'un procediment analític. La tècnica més aplicada en els sistemes automàtics de flux continu per separar espècies gasoses és la difusió gasosa basada en processos de membrana.¹³⁹ De forma general, si l'analit no es troba en fase gasosa en la mostra original líquida, s'addiciona un reactiu per transformar-lo en un gas. Una vegada s'han realitzat tots els tractaments necessaris, aquesta solució (anomenada donadora) es condueix cap a un dels costats de la membrana. En aquest moment, l'analit gasós es difon vers una nova matriu, anomenat corrent acceptor, que no conté interferències ni químiques ni físiques, però que pot contenir un reactiu addicional.^{140,141} Aquest mètode presenta dos inconvenients en l'anàlisi de mostres reals: quan la membrana difusora és porosa es pot produir l'obturació dels porus per partícules en suspensió o per components d'alt pes molecular presents en la mostra; i el deteriorament progressiu de la membrana pel contacte continu amb la mostra i/o reactius. Aquests problemes es poden solucionar parcialment utilitzant un procés de pervaporació.

La pervaporació és una tècnica de separació que ha estat molt utilitzada en la indústria, en competició amb altres processos com la destil·lació, l'extracció o l'adsorció.¹⁴² En contrast, s'ha utilitzat molt poc per aplicacions analítiques. El terme pervaporació s'usa per emfatitzar que l'analit o el producte de la reacció sofreix un canvi de fase de líquid a vapor abans d'assolir la membrana. Uns dels atractius que ofereix la pervaporació és que possibilita l'agrupació i simplificació d'etapes de poca complexitat, però que necessàriament es realitzen de forma manual, en un únic dispositiu.^{143,144} La contribució principal d'aquesta tècnica és que permet analitzar mostres de diferent estat físic (sòlides i semisòlides) mitjançant tècniques de flux orientades bàsicament a mostres líquides.¹⁴⁵ També es pot destacar que, a diferència d'altres mètodes de separació gasosa, la separació física que existeix entre la mostra i la

membrana allarga el temps de vida d'aquesta última, tot i que disminueix l'eficiència del procés de transferència de massa. Malgrat utilitzar els mateixos polímers i igual morfologia de la membrana, la diferència respecte el procés de difusió clàssic recau en el mecanisme de transport de l'analit: en una etapa de pervaporació, l'analit sofreix un canvi de fase de líquid o sòlid a vapor abans d'entrar en contacte amb la membrana. Posteriorment, hi ha la solubilització i difusió de l'analit en fase membrana i, finalment, la desorció cap a una fase líquida. Aquest procés s'ha utilitzat per analitzar mostres molt complexes com per exemple fluids biològics, mostres de fermentació industrial^{146,147} i d'origen mediambiental.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰

1.7 Instrumentació per al control de processos industrials i de tractament d'aigües

La introducció d'una normativa mediambiental més restrictiva provoca la demanda d'informació eficaç i intensiva que pugui oferir als responsables les eines adients per optimitzar la gestió i administració dels recursos (control, vigilància, prevenció, alerta). Relacionat amb la gestió de residus, les plantes de tractament d'aigües residuals precisen de sistemes de control que permetin millorar l'efectivitat dels processos depuratius. En aquest àmbit, l'enorme complexitat de la mostra dificulta extraordinàriament la feina d'extreure informació per optimitzar l'efectivitat del procés depuratiu i reduir el seu cost econòmic. La creixent demanda d'informació sobre nous paràmetres que permetin una major caracterització del procés, està impulsant el desenvolupament d'una nova generació de sensors més selectius i fiables així com d'analitzadors *on-line* de nous paràmetres químics basats en sistemes de flux continu amb funcionament autònom. Per assolir aquests objectius, els instruments han de ser simples, robustos i dedicats. En aquest cas, la pèrdua de versatilitat ha d'anar compensada per una major fiabilitat dels resultats obtinguts al llarg del temps de monitorització. Els dispositius de mesura han d'oferir selectivitat suficient, sensibilitat adequada, temps de resposta ràpid i llargs períodes operatius sense supervisió.

Actualment, la monitorització d'aquests processos es realitza de forma general amb sensors físics i amb un nombre reduït de sensors químics capaços de subministrar informació *in-line*. Així, la instrumentació disponible per determinar de forma contínua la qualitat de les aigües (superficials, residuals, etc) es redueix als sensors de pH, terbolesa, conductivitat i oxigen dissolt. Però, l'ús *in-line* d'aquests dispositius ocasiona importants problemes de funcionament i manteniment quan les mostres són molt brutes o agressives. També existeixen analitzadors *on-line* comercials per a diferents ions. Per exemple, uns dels equips amb major demanda són per a la determinació de nitrat i nitrit atesa la vinculació d'aquests ions en nombrosos processos tant naturals com industrials. En la majoria d'analitzadors comercials existents, el principi de mesura és fotomètric basant-se en l'absorció del nitrit i nitrat en la regió UV (190-230 nm) o en una detecció fotomètrica en el visible emprant un reactiu colorimètric auxiliar.

Ara bé, l'operativitat d'aquest tipus d'analitzadors es veu greument afectada per la turbidesa, la brutícia i la matèria orgànica present en la mostra.

El disseny d'analitzadors de procés basats en metodologies de flux continu i sensors electroquímics (potenciomètrics) com a detectors permetria solventar molts dels problemes existents. Aquests equips conjugarien les avantatges derivades de la simplificació del procediment analític que aporten els sensors potenciomètrics amb la simplificació en termes d'automatització, pretractament de mostra i funcionament autònom que aporten les metodologies de flux continu.

1.8 Objectius generals

Aquesta tesi s'emmarca dins de diferents projectes de desenvolupament tecnològic I+D+T.

La present tesi constitueix un intent d'aprofundir en la idoneïtat dels sensors químics combinats amb tècniques de flux continu per al desenvolupament d'analitzadors industrials automàtics i autònoms que subministrin informació en continu sobre paràmetres químics claus de diferents processos industrials i mediambientals.

Els processos i paràmetres químics estudiats al llarg d'aquesta tesi han estat:

1. Procés de fabricació de cloroderivats de l'àcid isocianúric:

La monitorització d'ió isocianurat possibilitarà determinar indirectament la composició òptima (NaOH/àcid cianúric) per iniciar l'etapa de cloració de l'àcid isocianúric.

2. Procés de depuració d'aigües residuals industrials i, en concret, del tractament secundari (procés de nitrificació/desnitrificació):

La monitorització d'ió nitrat permetrà determinar la quantitat de matèria orgànica que s'ha d'addicionar al procés de desnitrificació a fi d'obtenir l'òptima relació DQO/N.

La monitorització d'ió nitrit farà possible detectar la inhibició de les bacteries involucrades en l'etapa de nitrificació.

3. Procés de tractament de fangs provinents d'estacions depuradores d'aigües residuals:

La monitorització d'ió sulfur permetrà prevenir emanacions espontànies de gasos tòxics durant la manipulació de llots de depuradores urbanes (EDARs).

La tesi s'ha dividit en quatre capítols corresponents a cada objectiu d'aplicació.

El segon capítol té com a objectiu el desenvolupament d'un analitzador d'ió isocianurat. Els primers estudis es centraran en el disseny, desenvolupament i avaluació de l'elèctrode selectiu d'ió isocianurat. L'avaluació ens permetrà seleccionar la membrana més adient per l'aplicació final del sensor. A continuació, es dissenyarà el sistema de gestió de fluids que permeti la integració del sensor i l'automatització del procediment d'anàlisi. En la validació del mètode proposat es té en compte l'elevada complexitat i variabilitat de la matèria primera durant el procés de fabricació d'isocianurat sòdic.

El tercer capítol, té com a objectiu el disseny d'un analitzador de nitrat basat en un elèctrode selectiu d'ions. En l'optimització de les condicions operatives de l'equip es tindrà en compte l'elevada càrrega d'hidrogencarbonat i la possible acumulació de nitrit durant la monitorització de nitrat. Aquestes espècies poden interferir de forma significativa en la resposta de

l'elèctrode atesa la seva elevada concentració en el medi. En l'etapa final de desenvolupament, es validarà la resposta de l'analitzador durant la seva instal·lació a camp, en un planta pilot de tractament biològic d'aigües residuals.

En el quart capítol es planteja la construcció d'un analitzador de nitrit amb detecció colorimètrica. Per aconseguir aquest objectiu es dissenya i s'optimitza les condicions del sistema FIA que incorpora en línia una etapa de separació gasosa. Una vegada definit el procediment d'anàlisi, es construeix l'equip industrial que es verificarà en condicions controlades de laboratori.

En el darrer capítol es desenvolupa un analitzador semiautomàtic per a l'anàlisi de sulfur en llocs. En primer lloc es construeix el sensor i s'avalua les característiques d'un elèctrode selectiu de sulfur en condicions de flux continu. Pel tipus de mostra a analitzar, es construeix un dispositiu que incorpora conjuntament el tractament i l'extracció de l'analit d'una fase sòlida (matriu original). Aquest dispositiu s'integrarà en un sistema de gestió de flux a fi d'automatitzar el procés de mesura. S'optimitzarà les condicions del sistema analític i es validarà analitzant fangs residuals de diferent procedència.

1.9 BIBLIOGRAFIA

1. *Medi ambient 2010: el futur és a les nostres mans*. 12 vol. Departament del Medi Ambient i Habitatge. Generalitat de Catalunya, 2002.
2. Baena, A. *Metodologia de la minimització de residus*. Departament del Medi Ambient. Generalitat de Catalunya, 1995
3. Vara Blanco, A. *Principis generals de monitoratge*. 4 vol. 2004. Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria.
4. de la Guardia, M. "An integrated approach of analytical chemistry". *Journal of the Brazilian Chemical Society* 10, núm.6 (1999): 429-437.
5. Baena, J. R.; Valcárcel, M. "Total indices in analytical sciences". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 22, núm.10 (2003): 641-646.
6. Rocha, F. R. P.; Nobrega, J. A.; Fatibello, O. "Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. An overview". *Green Chemistry* 3, núm.5 (2001): 216-220.
7. Valcárcel, M.; Cárdenas, S. "We need reliable ways to bypass preliminary operations in (bio)chemical measurement". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21, núm.4 (2002): 211-212.
8. Clevett, K. J. "Process Analytical-Chemistry - Industry Perspectives - Trends in Applications and Technology". *Process Control and Quality* 6, núm.2-3 (1994): 81-90.
9. Riebe, M. T.; Eustace, D. J. "Process Analytical-Chemistry - An Industrial Perspective". *Analytical Chemistry* 62, núm.2 (1990): A65-A71.
10. Callis, J. B.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. "Process Analytical-Chemistry". *Analytical Chemistry* 59, núm.9 (1987): A624-&.
11. Casassas, E.; Alegret, S. *Compendi de nomenclatura de química analítica*. pp 43. Institut d'Estudis Catalans, Monografies de Secció de Ciències, Barcelona, 1987.
12. Converse, J. G. "Taking the analysis to the sample". *Process Control and Quality* 5, núm.2-3 (1993): 131-136.
13. Rogers, K. R.; Mascini, M. "Biosensors for field analytical monitoring". *Field Analytical Chemistry and Technology* 2, núm.6 (1998): 317-331.
14. Alegret, S. *Chapter 12. Application of electronic nose technology for monitoring water and wastewater*. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier, 2003.
15. Alegret, S. *Chapter 1. Integration, a new paradigm in analytical chemistry*. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier, 2003.
16. Krantz-Rulcker, C.; Stenberg, M.; Winqvist, F. et al. "Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review". *Analytica Chimica Acta* 426, núm.2 (2001): 217-226.
17. Persaud, K.; Dodd, G. "Analysis of Discrimination Mechanisms in the Mammalian Olfactory System Using A Model Nose". *Nature* 299, núm.5881 (1982): 352-355.
18. James, D.; Scott, S. M.; Ali, Z. et al. "Chemical sensors for electronic nose systems". *Microchimica Acta* 149, núm.1-2 (2005): 1-17.
19. Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A. "Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions". *Sensors and Actuators B-Chemical* 44, núm.1-3 (1997): 532-537.

20. Hayashi, K.; Toko, K.; Yamanaka, M. *et al.* "Electric Characteristics of Lipid-Modified Monolayer Membranes for Taste Sensors". *Sensors and Actuators B-Chemical* 23, núm.1 (1995): 55-61.
21. Bourgeois, W.; Romain, A. C.; Nicolas, J. *et al.* "The use of sensor arrays for environmental monitoring: interests and limitations". *Journal of Environmental Monitoring* 5, núm.6 (2003): 852-860.
22. Glasgow, H. B.; Burkholder, J. M.; Reed, R. E. *et al.* "Real-time remote monitoring of water quality: a review of current applications, and advancements in sensor, telemetry, and computing technologies". *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 300, núm.1-2 (2004): 409-448.
23. Bonastre, A.; Ors, R.; Capella, J. V. *et al.* "In-line chemical analysis of wastewater: Present and future trends". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 24, núm.2 (2005): 128-137.
24. Workman, J. J. Jr. "Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999". *Applied Spectroscopy Reviews* 34, núm.1 & 2 (1999): 1-89.
25. Workman, J.; Creasy, K. E.; Doherty, S. *et al.* "Process analytical chemistry". *Analytical Chemistry* 73, núm.12 (2001): 2705-2718.
26. Van der Linden, W. E. "FIA in on-line process". *Analytica Chimica Acta* 179, (1986): 91.
27. Ruzicka, J.; Marshall, G. D. "Sequential Injection - A New Concept for Chemical Sensors, Process Analysis and Laboratory Assays". *Analytica Chimica Acta* 237, núm.2 (1990): 329-343.
28. Baeza, M. "Nuevas estrategias de gestión de fluidos en sistemas automatizados de análisis". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 2004. Tesi Doctoral.
29. Baxter, P. J.; Christian, G. D. "Sequential injection analysis: A versatile technique for bioprocess monitoring". *Accounts of Chemical Research* 29, núm.11 (1996): 515-521.
30. Barnett, N. W.; Lenehan, C. E.; Lewis, S. W. "Sequential injection analysis: an alternative approach to process analytical chemistry". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 18, núm.5 (1999): 346-353.
31. Valcárcel, M.; Cárdenas, S. "Vanguard-rearguard analytical strategies". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 24, núm.1 (2005): 67-74.
32. Bakker, E. "Electrochemical sensors". *Analytical Chemistry* 76, núm.12 (2004): 3285-3298.
33. Subrahmanyam, S.; Piletsky, S. A.; Turner, A. P. F. "Application of natural receptors in sensors and assays". *Analytical Chemistry* 74, núm.16 (2002): 3942-3951.
34. Alegret, S. "Biosensores. Su utilización en los campos biomédicos, ambiental e industrial". *Industria Farmaceutica* (1990): 33-44.
35. Rastogi, S.; Rathee, P.; Saxena, T. K. *et al.* "BOD analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min". *Current Applied Physics* 3, núm.2-3 (2003): 191-194.
36. Marco, M. P.; Barceló, D. "Environmental applications of analytical biosensors". *Measurement Science & Technology* 7, núm.11 (1996): 1547-1562.
37. Rodríguez-Mozaz, S.; de Alda, M. J. L.; Marco, M. P. *et al.* "Biosensors for environmental monitoring - A global perspective". *Talanta* 65, núm.2 (2005): 291-297.
38. Alegret, S.; Merkoçi, A. *Cap. VIII. Composite and biocomposite materials for electrochemical sensing. COMPREHENSIVE ANALYTICAL CHEMISTRY XXXIX*. pp 377-411 Elsevier Science B.V., 2003.
39. Céspedes, F.; Martínez-Fábregas, E.; Alegret, S. "New materials for electrochemical sensing .1. Rigid conducting composites". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 15, núm.7 (1996): 296-304.

40. Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C.; Florido, A. *et al.* "Nitrate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy". *Quimica Analitica (Barcelona, Spain)* 4, núm.2 (1985): 145-158.
41. Alegret, S.; Escalas, M. T. "Potentiometric Sensors Based on Humic Substances". *Biosensors & Bioelectronics* 6, núm.7 (1991): 609-613.
42. Alegret, S.; Florido, A. "Response Characteristics of Conductive Polymer Composite Substrate All-Solid-State Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes in Aerated and Nitrogen-Saturated Solutions". *Analyst* 116, núm.5 (1991): 473-476.
43. Moody, G. J.; Thomas, J. D. R.; Lima, J. L. F. C. *et al.* "Characterization of Polyvinyl-Chloride) Barium Ion-Selective Electrodes Without An Internal Reference Solution". *Analyst* 113, núm.7 (1988): 1023-1027.
44. Bianchi, A.; Bowman, E.Garcia, E. *Supramolecular Chemistry of Anions*. USA: Wiley-VCH, 1997.
45. IUPAC *Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive rules*. Oxford: Blackwell: Pergamon Press, 1997.
46. Bakker, E.; Buhlmann, P.; Pretsch, E. "The phase-boundary potential model". *Talanta* 63, núm.1 (2004): 3-20.
47. Akelah, A.; Moet, A. *Functionalized polymers and their applications*. pp 35 1995.
48. Amman, D. *Ion-Selective Microelectrodes. Principles, Design and Application*. Berlin Heideberg New York Tokyo: Springer-Verlag, 1986.
49. Morf, W. E.; Kahr, G.; Simon, W. "Reduction of Anion Interference in Neutral Carrier Liquid-Membrane Electrodes Responsive to Cations". *Analytical Letters* 7, núm.1 (1974): 9-22.
50. Eugster, R.; Spichiger, U. E.; Simon, W. "Membrane Model for Neutral-Carrier-Based Membrane Electrodes Containing Ionic Sites". *Analytical Chemistry* 65, núm.6 (1993): 689-695.
51. Eugster, R.; Gehrig, P. M.; Morf, W. E. *et al.* "Selectivity-Modifying Influence of Anionic Sites in Neutral-Carrier-Based Membrane Electrodes". *Analytical Chemistry* 63, núm.20 (1991): 2285-2289.
52. Wegmann, D.; Weiss, H.; Ammann, D. *et al.* "Anion-Selective Liquid Membrane Electrodes Based on Lipophilic Quaternary Ammonium-Compounds". *Mikrochimica Acta* 3, núm.1-2 (1984): 1-16.
53. Bakker, E. "Molecular recognition and chemical sensors". *Talanta* 63, núm.1 (2004): 1.
54. Shvarev, A.; Bakker, E. "Pulsed galvanostatic control of ionophore-based polymeric ion sensors". *Analytical Chemistry* 75, núm.17 (2003): 4541-4550.
55. Buhlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E. "Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors". *Chemical Reviews* 98, núm.4 (1998): 1593-1687.
56. Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. "Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics". *Chemical Reviews (Washington, D.C.)* 97, núm.8 (1997): 3083-3132.
57. Sakaki, T.; Harada, T.; Kawahara, Y. *et al.* "On the Selection of the Optimal Plasticizer for Calix[N]Arene-Based Ion-Selective Electrodes - Possible Correlation Between the Ion Selectivity and the Softness of the Plasticizer". *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 17, núm.4 (1994): 377-392.
58. Fiedler, U. "Influence of the dielectric constant of the medium on the selectivities of neutral carrier ligands in electrode membranes". *Analytica Chimica Acta* 89, núm.1 (1977): 111-118.
59. Ebdon, L.; Braven, J.; Frampton, N. C. "Nitrate-Selective Electrodes with Polymer Membranes Containing Immobilized Sensors". *Analyst* 115, núm.2 (1990): 189-193.

60. Harsany, G. *Polymers films in sensor applications. Technology, materials, devices and their characteristics*. Lancaster (Pensylvania): Technomic Company, inc., 1995.
61. Cha, G. S.; Liu, D.; Meyerhoff, M. E. *et al.* "Electrochemical Performance, Biocompatibility, and Adhesion of New Polymer Matrices for Solid-State Ion Sensors". *Analytical Chemistry* 63, núm.17 (1991): 1666-1672.
62. Lindner, E.; Niegreis, Z.; Toth, K. *et al.* "Electrical and Dynamic Properties of Non-Plasticized Potassium Selective Membranes". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 259, núm.1-2 (1989): 67-80.
63. Thomas, J. D. R. "Solvent Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes". *Analytica Chimica Acta* 180, (1986): 289-297.
64. Hodinar, A.; Jyo, A. "Contribution of Membrane-Components to the Overall Response of Anion Carrier Based Solvent Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes". *Analytical Chemistry* 61, núm.10 (1989): 1169-1171.
65. Vandenberg, A.; Vanderwal, P. D.; Skowronskaptasinska, M. *et al.* "Nature of Anionic Sites in Plasticized Polyvinyl-Chloride) Membranes". *Analytical Chemistry* 59, núm.23 (1987): 2826-2829.
66. Tsujimura, Y.; Sunagawa, T.; Yokoyama, A. *et al.* "Sodium ion-selective electrodes based on silicone-rubber membranes covalently incorporating neutral carriers". *Analyst* 121, núm.11 (1996): 1705-1709.
67. Yun, S. Y.; Hong, Y. K.; Oh, B. K. *et al.* "Potentiometric properties of ion-selective electrode membranes based on segmented polyether urethane matrices". *Analytical Chemistry* 69, núm.5 (1997): 868-873.
68. Qin, Y.; Peper, S.; Bakker, E. "Plasticizer-free polymer membrane ion-selective electrodes containing a methacrylic copolymer matrix". *Electroanalysis* 14, núm.19-20 (2002): 1375-1381.
69. Bakker, E.; Pretsch, E.; Buehlmann, P. "Selectivity of Potentiometric Ion Sensors". *Analytical Chemistry* 72, núm.6 (2000): 1127-1133.
70. Bakker, E.; Nagele, M.; Schaller, U. *et al.* "Applicability of the Phase-Boundary Potential Model to the Mechanistic Understanding of Solvent Polymeric Membrane-Based Ion-Selective Electrodes". *Electroanalysis* 7, núm.9 (1995): 817-822.
71. Boles, J. H.; Buck, R. P. "Anion Responses and Potential Functions for Neutral Carrier Membrane Electrodes". *Analytical Chemistry* 45, núm.12 (1973): 2057-2062.
72. Nikolskii, B. P. *Acta Physiochim* 7, (1937): 597.
73. Eisenman, G. *Glass electrodes for hydrogen and others cations: principles and practices*. pp.133. New York: 1967
74. Guilbault, G. G.; Durst, R. A.; Frant, M. S. *et al.* "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes". *Pure and Applied Chemistry* 48, (1976): 127-132.
75. Umezawa, Y.; Buehlmann, P.; Umezawa, K. *et al.* "Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part I. Inorganic cations". *Pure and Applied Chemistry* 72, núm.10 (2000): 1851-2082.
76. Buck, R. P.; Lindner, E. "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes". *Pure and Applied Chemistry* 66, núm.12 (1994): 2527-2536.
77. Bakker, E. "Selectivity of liquid membrane ion-selective electrodes". *Electroanalysis* 9, núm.1 (1997): 7-12.
78. Macca, C. "Determination of potentiometric selectivity". *Analytica Chimica Acta* 321, núm.1 (1996): 1-10.

79. Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H. "Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes - Recommended Methods for Reporting K-A,B(Pot) Values - (Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry* 67, núm.3 (1995): 507-518.
80. Nagele, M.; Bakker, E.; Pretsch, E. "General description of the simultaneous response of potentiometric ionophore-based sensors to ions of different charge". *Analytical Chemistry* 71, núm.5 (1999): 1041-1048.
81. Horvai, G. "The selectivity of polymer membrane ion-selective electrodes obeying the ion exchanger model". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 16, núm.5 (1997): 260-266.
82. Gadzekpo, V. P. Y.; Christian, G. D. "Determination of Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes by A Matched-Potential Method". *Analytica Chimica Acta* 164, núm.OCT (1984): 279-282.
83. Bakker, E. "Selectivity of carrier-based ion-selective electrodes: Is the problem solved?". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 16, núm.5 (1997): 252-260.
84. Bakker, E. "Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes". *Analytical Chemistry* 69, núm.6 (1997): 1061-1069.
85. Macca, C. "The current usage of selectivity coefficients for the characterization of ion-selective electrodes. A critical survey of the 2000/2001 literature". *Electroanalysis* 15, núm.12 (2003): 997-1010.
86. Sokalski, T.; Zwickl, T.; Bakker, E. *et al.* "Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes". *Analytical Chemistry* 71, núm.6 (1999): 1204-1209.
87. Sokalski, T.; Ceresa, A.; Zwickl, T. *et al.* "Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes". *Journal of the American Chemical Society* 119, núm.46 (1997): 11347-11348.
88. Ceresa, A.; Radu, A.; Peper, S. *et al.* "Rational design of potentiometric trace level ion sensors. A Ag⁺-selective electrode with a 100 ppt detection limit". *Analytical Chemistry* 74, núm.16 (2002): 4027-4036.
89. Fouskaki, M.; Chaniotakis, N. A. "Thick membrane, solid contact ion selective electrode for the detection of lead at picomolar levels". *Analytical Chemistry* 77, núm.6 (2005): 1780-1784.
90. Malon, A.; Radu, A.; Qin, W. *et al.* "Improving the detection limit of anion-selective electrodes: An iodide-selective membrane with a nanomolar detection limit". *Analytical Chemistry* 75, núm.15 (2003): 3865-3871.
91. Barquero, E. J. "Disseny, construcció i avaluació d'analitzadors per a la monitorització mediambiental". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 2001. Tesi Doctoral.
92. Covington, A. K. *Ion-selective electrode methodology*. 1 vol. 2^a ed., Florida: CRC press, 1980.
93. Pünger, E. "The theory of ion-selective electrodes". *Analytical Sciences* 14, núm.2 (1998): 249-256.
94. Morf, W. E.; Kahr, G.; Simon, W. "Theoretical treatment of the selectivity and detection limit of silver compound membrane electrodes". *Analytical Chemistry* 46, núm.11 (1974): 1538-1543.
95. Koebel, M. "Standard potentials of solid-state metal ion-selective electrodes". *Analytical Chemistry* 46, núm.11 (1974): 1559-1563.
96. Frant, M. S.; Ross, J. W., Jr. "Electrode for sensing fluoride ion activity in solution". *Science (Washington, DC, United States)* 154, núm.3756 (1966): 1553-1555.
97. Antonisse, M. M. G.; Reinhoudt, D. N. "Potentiometric anion selective sensors". *Electroanalysis* 11, núm.14 (1999): 1035-1048.

98. Alegret, S.; Florido, A.; Lima, J. L. F. C. *et al.* "Flow-through tubular iodide- and bromide-selective electrodes based on epoxy resin heterogeneous membranes". *Talanta* 36, núm.8 (1989): 825-829.
99. Pungor, E. *Ion-Selective Electrodes 5*. Budapest: Pergamon Press, New York; Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989.
100. Florence, T. M.; Farrar, Y. J. "Titration of microgram amounts of sulfide with a sulfide-selective electrode". *Analytica Chimica Acta* 116, núm.1 (1980): 175-179.
101. Tamele, M. W.; Irvine, V. C.; Ryland, L. B. "Potentiometric determination of sulfide ions and the behavior of silver electrodes at extreme dilution". *Anal. Chem.* 32, (1960): 1002-1007.
102. Baumann, E. W. "Determination of parts per billion sulfide in water with the sulfide-selective electrode". *Analytical Chemistry* 46, núm.9 (1974): 1345-1347.
103. Buck, R. P. "Ion selective electrodes". *Analytical Chemistry* 48, núm.5 (1976): 23R-39R.
104. Veselý, J.; Jensen, O. J.; Nicolaisen, B. "Ion-selective electrodes based on silver sulfide". *Analytica Chimica Acta* 62, núm.1 (1972): 1-13.
105. Glaister, M. G.; Moody, G. J.; Thomas, J. D. R. "Studies on flow injection analysis with sulfide ion-selective electrodes". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 110, núm.2 (1985): 113-119.
106. Van Staden, J. F. "Determination of sulfide using flow-injection analysis with a coated tubular solid-state silver sulfide ion-selective electrode". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 113, núm.6 (1988): 885-889.
107. Ruzicka, J.; Hansen, E. H. "Flow Injection Analyses .1. New Concept of Fast Continuous-Flow Analysis". *Analytica Chimica Acta* 78, núm.1 (1975): 145-157.
108. Andrew, K. N.; Blundell, N. J.; Price, D. *et al.* "Flow-Injection Techniques for Water Monitoring". *Analytical Chemistry* 66, núm.18 (1994): A916-A922.
109. Valcarcel, M.; Cardenas, S.; Gallego, M. "Continuous flow systems for rapid sample screening". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21, núm.4 (2002): 251-258.
110. Ruzicka, J.; Hansen, E. H. "Flow injection analysis". *Analytical Chemistry* 72, núm.5 (2000): 212A-217A.
111. Icardo, M. C.; Mateo, J. V. G.; Calatayud, J. M. "Multicommutation as a powerful new analytical tool". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21, núm.5 (2002): 366-378.
112. Martinez-Barrachina, S.; Alonso, J.; Matia, L. *et al.* "Determination of Trace Levels of Anionic Surfactants in River Water and Wastewater by a Flow Injection Analysis System with On-Line Preconcentration and Potentiometric Detection". *Analytical Chemistry* 71, núm.17 (1999): 3684-3691.
113. Luque de Castro, M. D. "Flow injection analysis: a new tool to automate extraction processes". *Journal of Automatic Chemistry* 8, núm.2 (1986): 56-62.
114. Kuban, V. "Gas diffusion/permeation flow injection analysis. Part I. Principles and instrumentation". *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 23, núm.5 (1992): 323-354.
115. Zhi, Z. I.; Rios, A.; Valcarcel, M. "Direct processing and analysis of solid and other complex samples with automatic flow injection systems". *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 26, núm.4 (1996): 239-260.
116. Gurev, I. A.; Zyuzina, L. F.; Lazareva, O. P. "Redox Electrodes As Detectors in Flow-Injection Analysis". *Journal of Analytical Chemistry* 50, núm.8 (1995): 765-768.
117. Rhee, J. S.; Dasgupta, P. K. "Determination of Acids, Bases, Metal-Ions and Redox Species by Peak Width Measurement Flow-Injection Analysis with Potentiometric, Conductometric, Fluorometric and Spectrophotometric Detection". *Mikrochimica Acta* 3, núm.1-2 (1985): 107-122.

118. Frenzel, W. "Enhanced Performance of Ion-Selective Electrodes in Flow-Injection Analysis - Non-Nernstian Response, Indirect Determination, Differential Detection and Modified Reverse Flow-Injection Analysis". *Analyst* 113, núm.7 (1988): 1039-1046.
119. Ferreira, I. M. P. L.; Lima, J. L. F. C. "Tubular potentiometric detector for flow injection based on homogeneous crystalline membranes sensitive to copper, cadmium and lead". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 119, núm.2 (1994): 209-212.
120. Lindner, E.; Gyurcsanyi, R. E.; Buck, R. P. "Tailored transport through ion-selective membranes for improved detection limits and selectivity coefficients". *Electroanalysis* 11, núm.10-11 (1999): 695-702.
121. Toth, K.; Fucsko, J.; Lindner, E. *et al.* "Potentiometric detection in flow analysis". *Analytica Chimica Acta* 179, (1986): 359-370.
122. Alegret, S.; Alonso, J.; Bartroli, J. *et al.* "Flow-through tubular PVC matrix membrane electrode without inner reference solution for flow injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 164, (1984): 147-152.
123. Lindner, E.; Toth, K.; Pungor, E. *et al.* "Switched Wall Jet for Dynamic-Response Measurements". *Analytical Chemistry* 59, núm.17 (1987): 2213-2216.
124. Toth, K.; Stulik, K.; Kutner, W. *et al.* "Electrochemical detection in liquid flow analytical techniques: Characterization and classification - (IUPAC Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry* 76, núm.6 (2004): 1119-1138.
125. Van den Winkel, P.; Mertens, J.; Massart, D. L. "Streaming potentials in automatic potentiometric systems". *Analytical Chemistry* 46, núm.12 (1974): 1765-1768.
126. Alonso, J. "Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA". Bellaterra: Univ. Autónoma de Barcelona, 1987. Tesis doctoral.
127. Couto, C. M. C. M.; Montenegro, M. C. B. S. "Potentiometric detectors for flow injection analysis systems, evolution and application". *Quimica Nova* 23, núm.6 (2000): 774-784.
128. Stewart, K. K.; Beecher, G. R.; Hare, P. E. "Automated High-Speed Analyses of Discrete Samples - Use of Nonsegmented, Continuous-Flow Systems". *Federation Proceedings* 33, núm.5 (1974): 1439.
129. Trojanowicz, M. *Flow injection analysis. Instrumentation and applications*. Singapore: World Scientific Publishing, 2000.
130. Ueno, K.; Imamura, I.; Cheng, K. L. *Handbook of organic analytical reagents*. Boca Raton: CRC, 1992.
131. Hassell, D. C.; Bowman, E. M. "Process analytical chemistry for spectroscopists". *Applied Spectroscopy* 52, núm.1 (1998): 18A-29A.
132. Bacon, C. P.; Mattley, Y.; DeFrece, R. "Miniature spectroscopic instrumentation: Applications to biology and chemistry". *Review of Scientific Instruments* 75, núm.1 (2004): 1-16.
133. Carroll, M. K.; Conboy, M.; Murfin, A. *et al.* "Solid-State Microprocessor-Controlled Detector for Doublet Peak Measurements in Flow-Injection Analysis". *Analytica Chimica Acta* 295, núm.1-2 (1994): 143-149.
134. Trojanowicz, M.; Worsfold, P. J.; Clinch, J. R. "Solid-State Photometric Detectors for Flow-Injection Analysis". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 7, núm.8 (1988): 301-305.
135. Zagatto, E. A. G.; Arruda, M. A. Z.; Jacintho, A. O. *et al.* "Compensation of the Schlieren Effect in Flow-Injection Analysis by Using Dual-Wavelength Spectrophotometry". *Analytica Chimica Acta* 234, núm.1 (1990): 153-160.
136. Rothman, L. D.; Crouch, S. R.; Ingle, J. D. "Theoretical and Experimental Investigation of Factors Affecting Precision in Molecular Absorption Spectrophotometry". *Analytical Chemistry* 47, núm.8 (1975): 1226-1233.

137. McKelvie, I. D.; Peat, D. M. W.; Matthews, G. P. *et al.* "Elimination of the Schlieren effect in the determination of reactive phosphorus in estuarine waters by flow-injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 351, núm.1-3 (1997): 265-271.
138. Calatayud, J. M.; Mateo, J. V. G.; David, V. "Multi-insertion of small controlled volumes of solutions in a flow assembly for determination of nitrate (photoreduction) and nitrite with proflavin sulfate". *Analyst* 123, núm.3 (1998): 429-434.
139. Moller, J.; Winter, B. "Application of Flow-Injection Techniques for the Analysis of Inorganic Anions". *Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie* 320, núm.5 (1985): 451-456.
140. Brunt, K. "Rapid determination of sulfide in waste waters by continuous flow analysis and gas diffusion and a potentiometric detector". *Analytica Chimica Acta* 163, (1984): 293-297.
141. Canham, J. S.; Gordon, G.; Pacey, G. E. "Optimization of Parameters for Gas-Diffusion Flow-Injection Systems". *Analytica Chimica Acta* 209, núm.1-2 (1988): 157-163.
142. Brusckhe, H. "Industrial Application of Membrane Separation Processes". *Pure and Applied Chemistry* 67, núm.6 (1995): 993-1002.
143. Luque de Castro, M. D.; Papaefstathiou, I. "Analytical pervaporation: a new separation technique". *TrAC, Trends in Analytical Chemistry* 17, núm.1 (1998): 41-49.
144. de Castro, M. D. L. "Preliminary steps of the analytical process. From sampling to detection". *Pure and Applied Chemistry* 74, núm.12 (2002): 2293-2298.
145. Luque de Castro, M. D.; Da Silva, M. P. "Strategies for solid sample treatment". *TrAC, Trends in Analytical Chemistry* 16, núm.1 (1997): 16-24.
146. Delgado-Reyes, F.; Papaefstathiou, I.; Fernandez Romero, J. M. *et al.* "Monitoring ethanol production during wine fermentation processes by a pervaporation-enzymic derivatization approach". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 123, núm.11 (1998): 2367-2372.
147. Gonzalez-Rodriguez, J.; Perez-Juan, P.; Luque de Castro, M. D. "Two-parameter determination in vinegar by a flow injection-pervaporation system". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 126, núm.7 (2001): 1177-1181.
148. Sheikheldin, S. Y.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. *et al.* "Determination of phenol in water by pervaporation-flow injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 419, núm.1 (2000): 9-16.
149. Rupasinghe, T.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. *et al.* "Pervaporation-flow injection determination of arsenic based on hydride generation and the molybdenum blue reaction". *Analytica Chimica Acta* 445, núm.2 (2001): 229-238.
150. Kamogawa, M. Y.; Nogueira, A. R. A.; Miyazawa, M. *et al.* "Determination of soil calcareous efficiency using flow system with pervaporative separation". *Analytica Chimica Acta* 438, núm.1-2 (2001): 273-279.

CAPÍTOL 2. Analitzador d'ió isocianurat



CAPÍTOL 2

Desenvolupament d'un analitzador industrial per a la monitorització *on-line* d'isocianurat durant el procés de fabricació de cloroisocianurats

2.1 INTRODUCCIÓ

L'administració pública ha de vetllar per la salut de la ciutadania. Una de les àrees en les quals s'ha d'incidir especialment és en la seguretat i higiene de l'aigua d'ús i consum públic.

L'aigua de les instal·lacions destinades al lleure, com ara les piscines, ha de ser objecte d'un control acurat ja que pot ser un vehicle transmissor de malalties. En absència d'un adequat tractament químic, l'aigua d'una piscina pot transformar-se en un cultiu de bacteries i fongs, microorganismes responsables de diverses enfermetats infeccioses (dermatitis, otitis, afeccions de l'aparell respiratori o del sistema digestiu).

Les regulacions de la Salut Pública exigeixen el compliment de les normatives de qualitat de les aigües de piscina garantint la qualitat fisicoquímica, microbiològica, organolèptica i estètica. Els riscos potencials per a la salut a les piscines poden ser disminuïts per l'aplicació de noves tècniques i materials de sanejament.¹ A més, és necessària una contínua vigilància de la qualitat sanitària de les instal·lacions i de l'aigua, i un comportament higiènic dels usuaris.

A fi que l'aigua de piscina mantingui un determinat poder desinfectant d'una forma constant i latent es recorre a l'ús de productes químics. La desinfecció té com a objectiu la destrucció o inactivació dels organismes patògens (virus, protozous, bacteries, fongs, etc) i la seva eficàcia depèn del tipus i concentració dels organismes i del desinfectant, i de les característiques fisicoquímiques de l'aigua. Els procediments químics de depuració de les aigües actuen per: inactivació a pH elevat, oxidació química per desinfectants halogenats, oxidants no clorats

(ozó), UV, etc. El mètode més usat per al tractament i potabilització de l'aigua és la cloració amb clor gas, un desinfectant efectiu i econòmic però de difícil manipulació i d'agressivitat elevada. El clor es dissol en l'aigua i desproporciona segons l'equació (2.1).



La quantitat de desinfectant que s'ha d'addicionar a l'aigua ve determinada per diferents factors com la demanda de clor, el temps de contacte, el pH, la temperatura i el volum del vas a tractar. El clor residual —que correspon a la quantitat d'agent desinfectant que roman a l'aigua després d'actuar sobre els microorganismes i d'oxidar la matèria orgànica— presenta l'inconvenient que pot combinar-se amb àcids orgànics, fenols o altres compostos no eliminats durant el tractament i poden generar substàncies organoclorades catalogades com a possibles carcinògens o carcinògens coneguts —trihalometans (THM) com el cloroform o el bromodiclorometà—. A més, pot formar cloramines — NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 (explosiu)—, al reaccionar amb compostos nitrogenats, que són substàncies menys efectives com a desinfectants i les responsables de la irritació de les mucoses nasals i de l'olor a clor.^{2,3} Actualment, existeixen processos alternatius a la cloració, com l'ozonització o les radiacions UV (menys agressives), però per qüestions econòmiques i d'eficàcia, la cloració continua essent el procés de desinfecció més comú.

Habitualment, s'usa el terme genèric "clor" per denominar una sèrie de compostos clorats que en solució alliberen àcid hipoclorós com l'hipoclorit sòdic, l'hipoclorit càlcic i els cloroisocianurats. Aquesta denominació prové de l'equivalència entre el Cl_2 i HClO expressada en l'equació (2.1). L'acció oxidant de l'àcid hipoclorós ataca directament als sistemes enzimàtics bacterians i, pel tamany i neutralitat de la molècula, penetra fàcilment en les cèl·lules patogèniques.

El compost clorat emprat per excel·lència és l'hipoclorit càlcic. En afegir-lo a l'aigua, l'anió hipoclorit reacciona segons



Atès que l'àcid hipoclorós és el component més actiu —té un efecte germicida 100 vegades major que l'anió hipoclorit— provoca que l'efectivitat del procés de tractament depengui, entre altres, del pH del medi. Altrament, aquests compostos presenten una sèrie

d'inconvenients ja que es degraden amb facilitat per efecte fotoquímic, per la presència de matèria orgànica, de metalls pesants i per la temperatura.

Aquest fet va impulsar la recerca de noves substàncies que evitessin aquests problemes i que al mateix temps oferissin millors o similars propietats bactericides. Des de l'any 1958, l'àcid cianúric i els seus derivats clorats han estat utilitzats en el tractament d'aigües amb l'objectiu de minimitzar el procés de degradació fotoquímica que produeix la llum solar sobre l'àcid hipoclorós i l'anió hipoclorit.⁴ Atesa la seva inèrcia química, s'han obtingut millores en la desinfecció i manteniment de l'aigua de piscines amb un cost menor ja que la dosificació es redueix de forma notable.

L'àcid cianúric i els seus derivats són compostos heterocíclics del grup triazina.

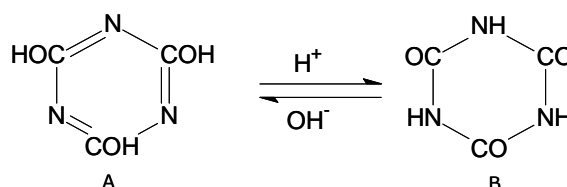


Figura 2.1 Formes tautòmeres de l'àcid cianúric: (A) àcid cianúric, (B) àcid isocianúric.

L'àcid no clorat, la forma ceto (figura 2.1-B), s'anomena àcid isocianúric i és la forma predominant en estat sòlid i en solució aquosa.⁵

Els compostos clorats de l'àcid isocianúric es caracteritzen per ser pràcticament innocus, posseir un alt contingut de clor actiu, no modificar el pH de l'aigua i ser biodegradables.⁶ En la figura 2.2 es mostra, com a exemple, el procés d'hidròlisi de l'àcid monocloroisocianúric (1) per donar àcid isocianúric (2) (que actua com agent estabilitzant) i àcid hipoclorós (3) (l'agent desinfectant).

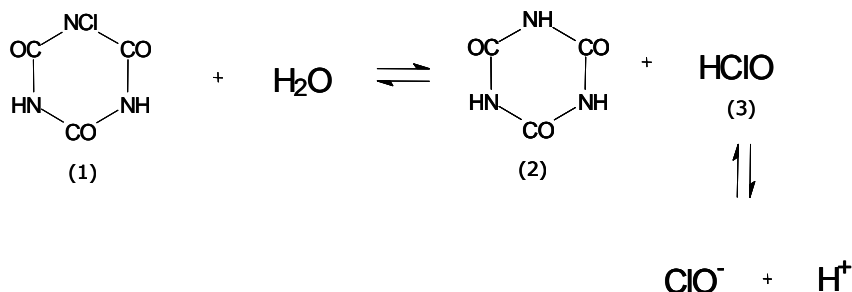


Figura 2.2 Hidròlisi de l'àcid monocloroisocianúric.

Aquest procés té una cinètica de reacció lenta que s'accentua si s'addiciona àcid isocianúric. No obstant això, l'àcid permet augmentar la persistència de l'agent oxidant en el medi. D'altra banda, tenim l'àcid dicloroisocianúric —un dels compostos més usats— que en solució aquosa genera una adequada proporció de desinfectant i estabilitzant. L'àcid tricloroisocianúric és el que aporta un major percentatge de clor disponible^[1] (80-91%) però és un compost molt àcid i cal addicionar una base per neutralitzar el pH durant el tractament.

2.1.1 Marc del treball

El present treball s'ha dut a terme en el marc d'una col·laboració Universitat-Empresa dirigida al desenvolupament d'un analitzador industrial per al control del procés de fabricació d'isocianurat sòdic. L'empresa DELSA (Derivados Electroquímicos de Levante, S.A.), del Grupo Aragonesas, és un fabricant pioner a nivell mundial de compostos de s-triazina triona. Des de l'any 1973, treballa en la fabricació de derivats clorats més estables i de menor risc com a agents desinfectants.



L'empresa DELSA opera en un cicle complet de fabricació. El procés inclou tant la síntesi de la s-triazina triona com la dels derivats, fins l'acabat dels productes per a la seva entrada en el mercat. Els productes de major interès comercial són el dicloroisocianurat sòdic i l'àcid tricloroisocianúric.

El procés de fabricació dels derivats clorats s'inicia amb l'obtenció d'àcid cianúric (AC) (figura 2.3-A). Aquesta matèria primera s'obté per piròlisi de la urea a 300 °C. A l'ésser un producte que es descomposa amb facilitat, es mescla amb àcid cianúric cru per millorar el rendiment de la reacció. Subproductes de la reacció (amoníac i diòxid de carboni) són recuperats i transformats en urea que es recircula al punt inicial.

¹⁾ La quantitat de clor disponible depèn de la substància utilitzada. $\text{Cl}_{2(g)}$ li correspon un 100%. Dicloroisocianurat sòdic: 62-63%.⁴

L'àcid cianúric cru produït conté entre un 20-30% d'impureses (amelida, amelina, melamina, urea, etc).^[1] Per a la purificació del producte es fa reaccionar amb àcid clorhídric calent per hidrolitzar l'amelida, l'amelina i la melamina a àcid cianúric.

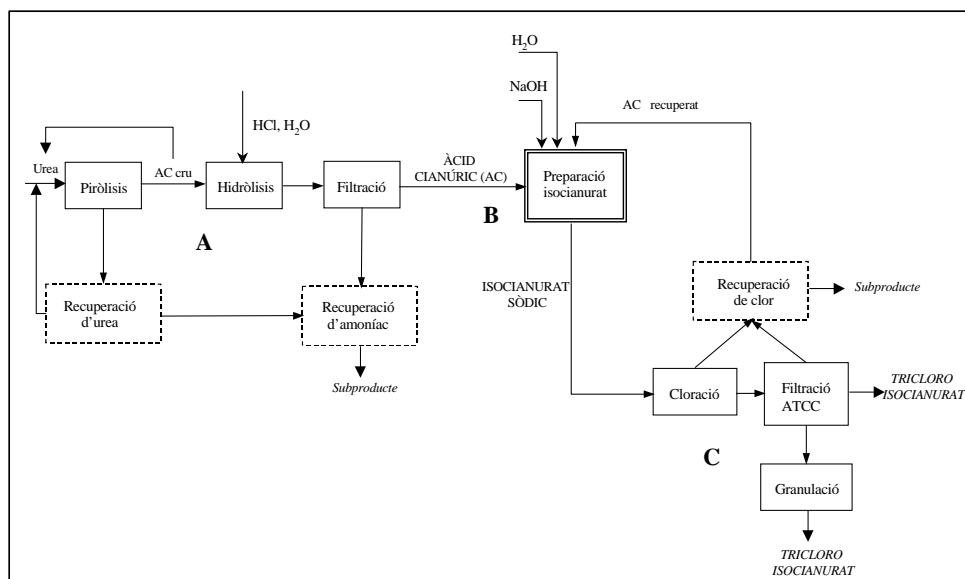


Figura 2.3 Diagrama del procés de fabricació dels cloroisocianurats a DELSA. Etapes. (A) obtenció d'àcid cianúric, (B) fabricació d'isocianurat sòdic i (C) etapa d'obtenció dels derivats clorats.

Posteriorment, es refreda i es renta el producte amb aigua. Un cop filtrat, l'àcid cianúric es transporta a la planta d'obtenció d'isocianurat sòdic (figura 2.3-B). L'àcid cianúric s'addiciona gradualment en un tanc de sosa concentrada per a la seva neutralització. Aquest procés és crític per iniciar l'etapa de formació dels derivats clorats (figura 2.3-C).

2.1.2 Control del procés industrial

De forma general, fabricar un producte químic de qualitat i competitiu depèn de nombrosos factors: les condicions de reacció, la qualitat de la matèria primera i del bon funcionament dels diferents elements del sistema (reactors, bombes, vàlvules). Cada paràmetre posseeix unes característiques pròpies de funcionament que són necessàries ajustar per obtenir un adequat nivell de productivitat. El desajust de qualsevol factor pot portar a l'obtenció de partides senceres defectuoses o, en el millor dels casos, la disminució de la qualitat del producte final. Això suposa una pèrdua important de recursos (matèria primera, energia, augment de residus) que introdueix un increment de cost indesitjable.

¹⁾ L'eliminació de l'amelida és clau ja que pot desencadenar una reacciona explosiva amb l'àcid tricloroisocianúric en posteriors etapes.⁵

L'empresa DELSA realitza el control de l'etapa de fabricació d'isocianurat sòdic establint una relació òptima en pes de *hidròxid sòdic/àcid cianúric total*. Empíricament, s'ha demostrat que l'etapa de cloració s'ha d'iniciar quan la relació en pes de $\text{NaOH}/\text{AC}_{\text{TOTAL}}$ es troba entre 0,963 i 0,983.

El procediment analític emprat per determinar la relació $\text{NaOH}/\text{AC}_{\text{TOTAL}}$ es basa en la realització d'una valoració potenciomètrica. Només quan els resultats analítics han confirmat que el medi de reacció té la composició òptima es dona pas a la següent etapa. El procediment d'anàlisi és laboriós ja que implica la presa de mostra en el tanc de reacció, el seu trasllat, manipulació i posterior anàlisi en el laboratori situat en la mateixa fàbrica. La freqüència d'anàlisi és baixa i es realitza únicament quan la proporció d'àcid cianúric i sosa és gairebé l'òptima segons l'opinió subjectiva de l'operari. Aquesta suposició resulta poc eficaç sobretot si la quantitat d'àcid a afegir en el reactor depèn de la qualitat de la matèria primera en estoc (no uniforme i de diferent procedència) i aleshores, sens dubte, la probabilitat d'error és força elevada. Aquest fet influeix directament i negativament en l'operativitat del procés global de producció i limita el nombre de processos complets que es poden realitzar per dia.

Disposar d'un mètode senzill, ràpid i fàcil d'automatitzar per a la determinació d'isocianurat en solució, permetria controlar el procés de fabricació d'isocianurat sòdic en temps real. Obtenir informació contínua de la composició del tanc de reacció des de l'inici del procés, permetria controlar adequadament l'addició de l'àcid isocianúric fins aconseguir la relació òptima. Això milloraria l'eficiència del procés quant a millora de productivitat i disminució del consum energètic (menys cost). En la figura 2.4 es marquen els punts de monitorització indispensables per controlar el procés de producció.

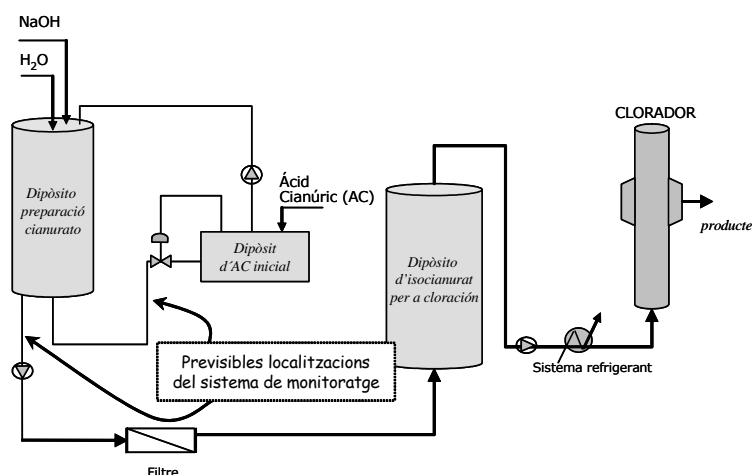


Figura 2.4 Esquema del funcionament de l'etapa B i C, on es senyalen els previsibles punts de control a instal·lar.

Els sensors químics, com a instruments analítics senzills, selectius i sensibles, presenten unes característiques funcionals clarament diferenciades respecte als equips de laboratori. La gran acceptació d'aquest concepte d'instrumentació analítica ha impulsat el desenvolupament de sensors químics d'ús més restringit, per aplicacions concretes en totes les àrees de la indústria. L'ampli interval dinàmic de treball i la robustesa dels elèctrodes selectius d'ions fan que siguin instruments molts adients per al control de processos químics. A més, els procediments analítics basats en aquests dispositius són fàcilment automatitzables.

La gran versatilitat de les tècniques electroquímiques per anàlisi tant quantitativa com qualitativa, fan pensar en la possibilitat de desenvolupar un sensor potenciomètric basat en la tecnologia dels elèctrodes selectius de membrana líquida per a la determinació d'ió isocianurat. L'obtenció d'un dispositiu d'aquestes característiques passa per l'obtenció d'un ionòfor selectiu a l'analit d'interès.

S'han descrit diferents ionòfors, bàsicament sals d'amoni quaternari, que incorporats en membranes sensores han permès l'obtenció d'elèctrodes selectius d'ió isocianurat de diferents configuracions per a l'anàlisi d'aigua de piscina.⁷ Una primera proposta, es compon d'un fil de platí recobert per una solució plastificada que conté un parell iònic d'isocianurat d'amoni quaternari com a element de reconeixement. La segona configuració inclou una modificació: s'utilitza un disc de platí on es dipositarà la membrana. L'elèctrode descrit en aquesta patent és capaç de realitzar mesures de la concentració de dihidrogenisocianurat (H_2AC^-) a pH pròxim al neutre i és lineal en quatre dècades de concentració. En un estudi previ a aquest treball, es van avaluar les característiques de resposta dels elèctrodes abans esmentats, on es va concloure que eren inviables pel control del procés industrial.⁸ L'escassa robustesa de la metodologia de construcció dels elèctrodes (a causa de la baixa adherència de la membrana sobre el metall) així com la limitada estabilitat de les membranes selectives en un entorn tan agressiu, feien impossible el seu ús. Per intentar solucionar aquests problemes es va iniciar l'estudi i avaluació de noves membranes i metodologies de construcció d'elèctrodes basades en la tecnologia d'elèctrodes d'estat sòlid (*all-solid-state*) que permet construir elèctrodes robustos a baix cost, i de mida i forma variables.

2.2 MATERIALS I MÈTODES

Aquest treball es divideix en dues parts en base al procediment de mesura emprat. Així s'estableix una primera que avalua la resposta dels elèctrodes preparats (mesurament en discontinu), i una segona part que descriu el desenvolupament de l'analitzador de flux en continu (mesurament en continu).

Aquestes parts difereixen també en la instrumentació emprada en la seva realització, així com en la filosofia de treball. En la caracterització de les membranes s'empra reactius i solvents de puresa elevada. En el tractament de mostres reals es substitueix la qualitat dels productes per reactius que s'adaptin més a la realitat i a l'objectiu de l'aplicació. En aquest cas s'utilitzen matèries primeres que subministra la pròpia empresa i, en alguns casos, es desconeix la concentració i naturalesa de les impureses presents. Aquest fet, com es veurà, repercutirà en els resultats obtinguts (§ 2.3).

2.2.1 Reactius

En les taules següents es presenten tan els reactius utilitzats per a la preparació de les membranes sensores com els emprats per a la caracterització de la resposta dels elèctrodes. En la figura 2.5 es pot observar l'estructura dels plastificants.

Taula 2.1: Reactius utilitzats en la preparació del còctel sensor . En cursiva la nomenclatura que identifica els diferents components. *Tots els reactius són de Fluka.*

FUNCIÓ	REACTIU
Ionòfor	Bromur de tetraoctilamoni (<i>TOABr</i>), $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_4\text{N}^+\text{Br}^-$
Plastificant (figura 2.5)	Fosfat de tris (2-etilhexil) (<i>TEHP</i>) (I) Ftalat de dibutil (<i>DBP</i>) (II) Sebacat de bis(2-etilhexil) (<i>DOS</i>) (III)
Matriu polimèrica	Clorur de polivinil <i>en pols</i> (<i>PVC</i>) (alt pes molecular)
Dissolvent	Tetrahidrofuran (<i>THF</i>)

Taula 2.2: Reactius per preparar la referència intern sòlid dels ESIs.

REACTIU	CASA COMERCIAL
Grafit en pols	Merck
Epoxi Araldit M	Ciba-Geigy
Enduridor HR	Ciba-Geigy

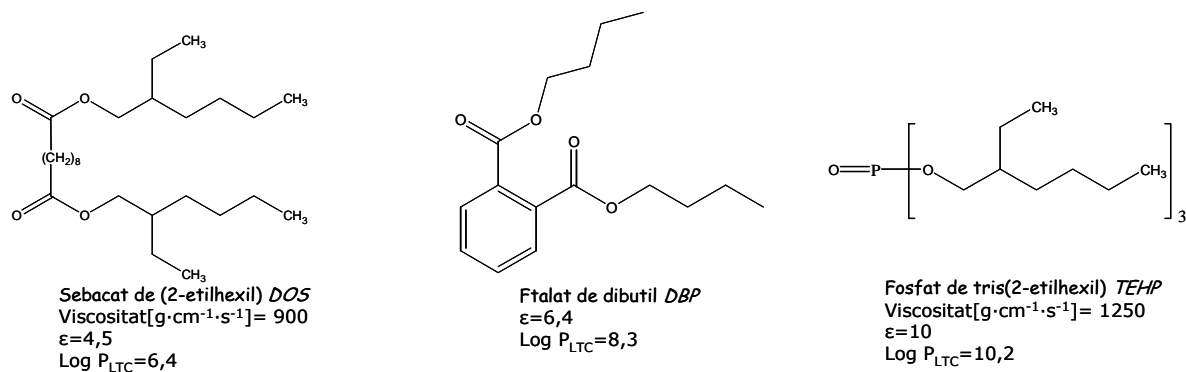


Figura 2.5 Estructura dels plastificants emprats en la preparació de les membranes. Dades:⁹ Viscositat (ρ^{20}), ϵ = constant dielèctrica del solvent pur, $\log\cdot P_{\text{LTC}}\sim$ estimació de la lipofília del plastificant.

Taula 2.3: Reactius emprats per a la caracterització de la resposta dels elèctrodes, excepte l'hidròxid sòdic totes les substàncies són de qualitat per anàlisi. Llevat d'algun cas indicat, totes les solucions es preparen en aigua bidestil·lada.

REACTIU	CASA COMERCIAL
NaOH	Panreac
KNO ₃	Merck
K ₂ SO ₄	Merck
KCl	Merck
Àcid cianúric (AC4)	Fluka

Per caracteritzar la resposta dels elèctrodes en discontinu a pH 9,5 i 13,5 s'utilitza una solució amortidora de pH d'amoni-amoníac preparada a partir d'amoniac 30% (Panreac). S'ajusta el pH amb una solució d'àcid sulfúric diluïda. Quan es caracteritza la resposta a pH 13,5 s'usa una solució de NaOH 0,3 M.

El procediment de calibratge escollit per a la caracterització dels elèctrodes en discontinu és el mètode de les solucions mesclades que reflexa més clarament la situació real on l'espècie principal varia contínuament en el medi. Sobre un volum de 15 ml, es realitzen microaddicions de diferents patrons de concentració coneguda de l'espècie a estudiar.

Pel calibratge dels elèctrodes front l'espècie principal s'usa una solució estandarditzada de 0,5 M d'àcid cianúric. Una de les principals limitacions trobades al utilitzar aquest mètode és la baixa solubilitat de l'àcid cianúric i l'elevada força iònica del medi a pH alt. Particularment, en

una solució de calibratge a pH 13,5 l'espècie principal (H_2AC^-) és minoritària i, en proporció, la concentració de l'espècie divalent i trivalent és major. En aquestes condicions el coeficient d'activitat s'allunya molt de la unitat i per estendre l'interval de treball front l'espècie principal (H_2AC^-) la concentració inicial d'àcid cianúric en solució ha de ser elevada. Tot i això, la limitació inherent de l'equació de resposta —que no relaciona directament el senyal amb la concentració sinó que ho fa a través del logaritme— provoca que, tot i augmentar considerablement la concentració inicial d'àcid cianúric en la solució test, la variació logarítmica de l'activitat és petita. A més, la baixa solubilitat de l'àcid cianúric limita la concentració final de les solucions patró. El resultat final ha estat un interval lineal de resposta molt petit, tal i com es veurà en la discussió dels resultats (§ 2.3).

D'altra banda, el procediment emprat per a la determinació d'isocianurat sòdic amb un sistema de flux continu consisteix en comparar, de forma continuada i alterna, el senyal obtingut amb un patró de control amb el senyal corresponen a una mostra de procés. El patró de control és una solució preparada per pesada d'isocianurat sòdic en medi alcalí (hidròxid de sodi). La concentració del patró de control es determina per valoració potenciomètrica (§ 2.2.5).

2.2.1.1 INTERFERÈNCIES

Atesa la possibilitat d'emprar àcids de diferent procedència i qualitat durant el procés de producció d'isocianurat sòdic, s'avalua la interferència de potencials impureses en la resposta de l'elèctrode. L'espècie interferent dependrà de l'àcid utilitzat durant la hidròlisi de l'àcid cianúric cru. És a dir, si s'utilitza àcid clorhídric serà clorur, si és l'àcid nítric serà nitrat, etc.

Durant el treball experimental s'utilitzen tres àcids comercials que s'identifiquen amb un nomenclatura senzilla : *àcid cianúric 1 (AC1): impuresa nitrat; àcid cianúric 2 (AC2): impuresa clorur; àcid cianúric 3 (AC3): impuresa sulfat*. En la fabricació d'isocianurat sòdic, l'empresa DELSA usa aigua de pou. La concentració mitjana d'espècies aniòniques (potencialment interferents) en l'aigua és de 150 ppm de clorur i 50 ppm de nitrat. Per minimitzar diferències de matriu entre el patró de control i les mostres reals, aquesta aigua s'utilitzarà en la preparació del patró de control.

2.2.2 Construcció dels elèctrodes d'ió isocianurat

2.2.2.1 PREPARACIÓ DE LES MEMBRANES SELECTIVES DE PORTADOR MÒBIL

Per a la preparació de la membrana sensora es segueix el mètode proposat per MOODY i THOMAS.¹⁰ Inicialment, es prepara una solució saturada d'isocianurat sòdic (~0,1 M) a pH 9 (s'ajusta el pH amb una solució 5 M NaOH). L'isocianurat sòdic no dissolt es deixa sedimentar i es separa el sobrenedant.

D'altra banda, es prepara una solució de sal d'amoni quaternari en un solvent mediador (Taula 2.1): es prepara una mescla de 5 ml solvent mediador (plastificant) amb un 12% en pes de la sal (TOABr). A fi d'incrementar el volum de fase orgànica i dissoldre els components s'afegeix 5 ml de cloroform (Panreac). A continuació es transvasa aquesta solució orgànica a un embut de decantació conjuntament amb 10 ml de fase aquosa (solució saturada d'isocianurat sòdic); s'agita el contingut durant 15 minuts i, finalment, es deixa reposar fins aconseguir una nítida separació de les fases. Amb aquest procediment es bescanvia l'anió bromur, inicialment present en la sal (TOABr), per l'espècie de la fase aquosa (H_2AC^-).

La fase aquosa es retira de l'embut de decantació i es substitueix per una nova alíquota de la solució saturada. Es realitzen deu repeticions d'aquest procés reservant sempre la fase orgànica. Després de l'última extracció, es seca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre (Panreac). Seguidament, es separa la sal inorgànica de la fase orgànica amb una pipeta Pasteur: es col·loca cotó a l'extrem de la pipeta per extreure el líquid i evitar l'arrossegament de partícules sòlides. Finalment, es deixa a l'aire lliure fins que s'evapori tot el cloroform existent. El nou parell iònic sintetitzat realitzarà la funció de ionòfor en les futures membranes.

Al final del procés la fase orgànica obtinguda conté, fonamentalment, el ionòfor i el solvent mediador, donant lloc al que es coneix com còctel sensor. Aquest es mescla amb la matriu polimèrica (PVC) i amb tetrahidrofur (THF) per tal d'obtenir la membrana sensora. El tetrahidrofur té la funció de dissoldre i homogeneïtzar els diferents components. Per obtenir la membrana sensora, les proporcions de cada component són:

- 0,21 g fase orgànica
- 0,09 g de clorur de polivinil
- 6 ml de THF

La composició final aproximada (expressada en percentatge en pes) és: 8,4% ionòfor, 61,6% plastificant i 30 % en PVC.

OBSERVACIONS

Durant el procés de preparació del còctel sensor i una vegada s'ha evaporat el cloroform, s'observa la formació d'un precipitat en l'etapa final de la preparació de les membranes DOS i TEHP. Aquest fet podria relacionar-se amb la saturació del dissolvent mediador en les condicions anteriorment descrites (12% sal d'amoni quaternària i 88% de plastificant). Com que el precipitat no apareix fins a la finalització del procediment, també suggereix que aquests plastificants tenen un menor poder solubilitzant del parell iònic en absència de cloroform respecte el plastificant DBP.

2.2.2.2 ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL

En l'estudi inicial de caracterització de les diferents membranes, es construeixen elèctrodes de configuració convencional segons el mètode desenvolupat en el nostre grup de recerca. Aquest disseny ofereix importants avantatges com són estabilitat elèctrica i mecànica, versatilitat d'ús i facilita una fabricació massiva. Aquest tipus de configuració destaca per la substitució de la referència interna líquida per un contacte intern sòlid que genera un potencial de referència intern a través del parell redox H_2O/O_2 .¹¹

L'elèctrode que es construeix consta de diferents parts bàsiques: el cos de l'elèctrode, la part elèctrica del sensor i la membrana sensora. Inicialment, es construeix el que serà el cos de l'elèctrode (figura 2.6-A). A l'interior d'un tub cilíndric de metacrilat de 10 centímetres de longitud i 0,8 cm de diàmetre intern, es col·loca un petit tros de tub de PVC (aprox. 0,4 cm de longitud) a cada un dels extrems. Aquests serviran de suport físic de la part elèctrica. Per un dels extrems s'introdueix el cable al qual hi ha soldada una placa de coure en la forma que indica la figura (figura 2.6-B). L'augment de temperatura sobre la placa durant la soldadura, provoca l'oxidació de la capa superficial que s'eliminarà al polir amb un paper de vidre 800. Es tensa el cable i s'encola en un dels extrems del cos de metacrilat però cal assegurar que la placa queda perfectament recolzada sobre l'altre suport de PVC (figura 2.6-C).

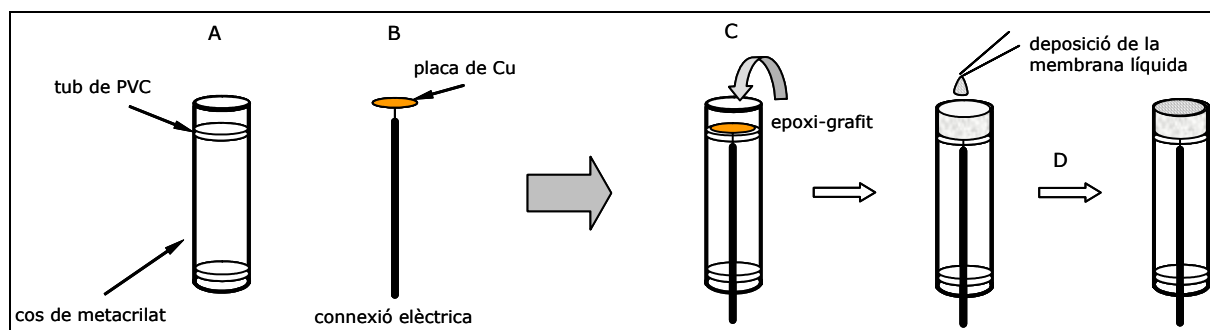


Figura 2.6 Esquema de construcció dels elèctrodes de configuració convencional.

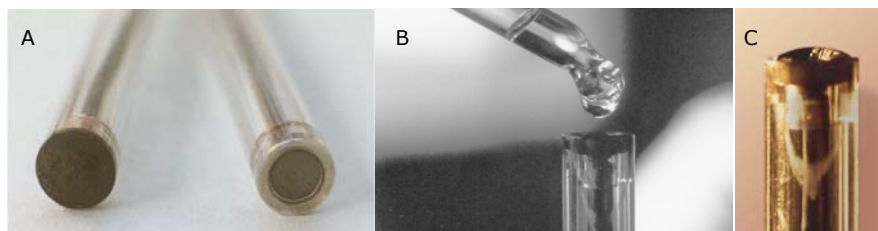


Figura 2.7 Imatges representatives del procediment de construcció de l'elèctrode de configuració convencional. (A) Vista frontal dels elèctrodes abans i després de polir la pasta epoxi-grafit. (B) Deposició de la membrana gota a gota sobre la superfície conductora. (C) Gota de còctel sensor dipositada que es deixa reposar fins a l'evaporació del THF.

La cavitat que queda al descobert entre la placa i l'extrem del tub de metacrilat, s'omple de pasta conductora epoxi-grafit (1:1) (epoxi: Araldit M- enduridor HR (1:0,4)).¹¹ Posteriorment es cura a una estufa a 40 °C durant 24 hores. A continuació es poleix aquesta superfície fins obtenir una profunditat de 0,3 mm on es dipositarà la membrana sensora.

Sobre la superfície recentment polida i neta, es diposita la membrana gota a gota, esperant uns minuts entre les addicions per a què s'evapori el THF (observeu la figura 2.7). Cal obtenir una distribució homogènia de la membrana i és igualment necessari evitar la formació de bombolles que afectarien, principalment, al temps de resposta (figura 2.6, C-D). Un cop s'ha evaporat totalment el THF, es condicionen els elèctrodes amb la solució saturada d'isocianurat sòdic a pH 9 durant 24 hores.¹² Es construeixen dos elèctrodes per cada membrana.

2.2.2.3 ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ TUBULAR

Una vegada realitzada la caracterització de les membranes utilitzant elèctrodes de configuració convencional (sistema *batch*), es procedeix a la construcció dels elèctrodes de configuració tubular que s'integren millor en un sistema de flux continu. Per la seva construcció, s'ha utilitzat la tècnica ben establerta en Grup de Sensors i Biosensors.¹²

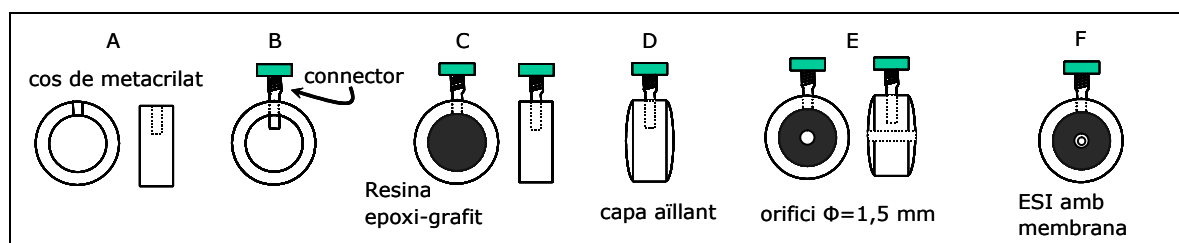


Figura 2.8 Esquema de la construcció dels elèctrodes de configuració tubular.

Tal i com es representa en la figura 2.8 la metodologia consisteix en els següents passos. A un cos cilíndric de metacrilat de 0,8 cm de longitud i 1,2 cm de diàmetre intern (figura 2.8-A), s'introdueix transversalment un connector elèctric (figura 2.8-B). A continuació, s'omple el cos amb la mescla d'epoxi-grafit i es deixa curar a 40°C durant un mínim de 24 hores. Es poleixen ambdues cares per eliminar l'excés d'epoxi-grafit fins a ras del tub (figura 2.8-C), sense profunditzar. Finalment, es recobreix amb una capa d'epoxi les dues cares amb la funció de ser un aïllant elèctric, i es deixa curar novament (figura 2.8-D). Es perfora de forma longitudinal el centre del cos amb una broca de 1,5 mm. En la paret interna d'aquest orifici es dipositarà la membrana gota a gota, deixant evaporar el THF, fins aconseguir un gruix visible de la membrana sensora (0,35 mm aprox.) (figura 2.8-E). Igual que en el cas anterior, és necessari un condicionament dels elèctrodes.

2.2.3 Instrumentació per a *mesurament en discontinu (BATCH)*

Per realitzar mesures potenciomètriques amb elèctrodes de configuració convencional, s'utilitza un potenciòmetre Crison 2002 ($\pm 0,1$ mV), un elèctrode de referència de doble unió líquida (Orion 90-02-00) que tancarà el circuit del sistema electroquímic (figura 2.9). Aquest consta d'un fil de Ag/AgCl que es troba submergit dins d'una solució aquosa saturada KCl/AgCl (proporcionada per la mateixa casa comercial). La camisa externa s'omplirà d'una solució que variarà segons el disseny experimental i serà igual a la del fons iònic de calibratge.

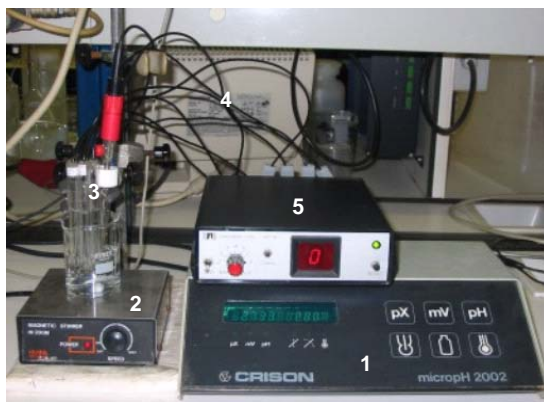


Figura 2.9 Muntatge instrumental utilitzat en la caracterització del sensor en discontinu. (1) Potenciòmetre (Crison MicropH 2002); (2) agitador Magnètic (Hanna Instruments); (3) elèctrodes selectius de configuració convencional (GSB), elèctrode referència de doble unió Ag/AgCl (Orion 90-02-00), mesura de pH: elèctrode combinat de vidre (Ingold 10/402/3092); (4) cable elèctric (RG174) i connectors antena; (5) commutador digital (GSB).

A fi de realitzar una mesura simultània de diferents unitats, s'utilitza un commutador construït en el Grup de Sensors i Biosensors. Quan es realitza un calibratge variant el pH, s'utilitza un elèctrode combinat de vidre Ingold model 10/402/3092. Aquest elèctrode es calibra prèviament amb les solucions amortidores de pH adients (Crison). S'utilitzen diferents micropipetes, en funció del volum (micropipetes Gilson Pipetman) per realitzar successives microaddicions de les solucions en el moment del calibratge dels elèctrodes.

2.2.4 Instrumentació per a mesurament en continu

2.2.4.1 MESURAMENT *IN-LINE* AMB ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL

Un cop desenvolupat i caracteritzat l'elèctrode selectiu d'isocianurat, es procedeix a l'automatització del procediment analític. L'objectiu és intentar simular un procediment de mesura *in-line* amb l'addició d'àcid cianúric sòlid en un tanc de reacció de NaOH.

Els aparells específics per a la gestió de fluids són un sistema de propulsió (bomba peristàltica Gilson minipuls), una vàlvula selectora i tubs de conducció de solució. La vàlvula selectora alterna consecutivament el patró de control i el contingut del tanc de reacció i s'obté el registre de l'evolució del procés. Les mesures potenciomètriques del sistema es realitzen mitjançant un potenciòmetre digital model Crison 2002 que es connecta a un registrador E586 Labograph Metrohm. Les reduïdes dimensions de la cel·la de mesura permeten una ràpida renovació de la solució de mesura. S'utilitza un agitador magnètic (HANNA Instruments) per homogeneïtzar la solució en la cel·la de mesura. Aquest sistema vindria a simular la inserció de l'elèctrode en una de les canonades del procés.

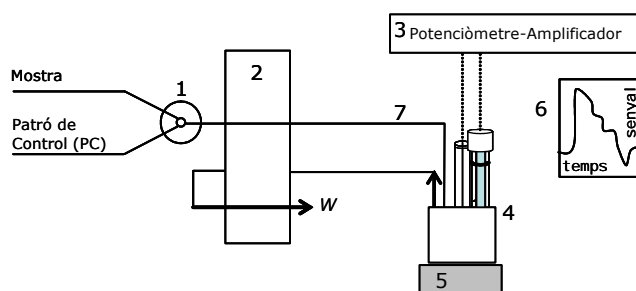


Figura 2.10 Esquema del sistema de mesura en continu per elèctrodes de configuració convencional (mesura *in-line*). (1) Vàlvula selectora (Rheodyne); (2) bomba peristàltica (Gilson Minipuls); (3) potenciòmetre (Crison MicropH 2002); (4) cel·la de mesura (vas de precipitats de 50 ml): elèctrode d'isocianurat, elèctrode de referència Ag/AgCl; (5) agitador magnètic (HANNA instruments); (6) registrador (Labograph Metrohm E586); (7) tubs de bomba Tygon (Ismatec) i tub PTFE ($\Phi_{intern}=0,8$ mm; $\Phi_{extern}=1,6$ mm).

2.2.4.2 MESURAMENT *ON-LINE* AMB ELÈCTRODES DE CONFIGURACIÓ TUBULAR

La instrumentació necessària per adquirir el senyal d'un elèctrode tubular és diferent a l'emprada amb els de configuració convencional. La integració de l'elèctrode en un sistema en flux provoca que la resposta es generi en condicions dinàmiques. Aleshores, per no perdre informació, es requereix d'un sistema capaç d'adquirir un gran nombre de mesures en poc temps (sobretot si es treballa amb la tècnica FIA).

Com a equip de mesura s'utilitza un potenciòmetre multicanal dissenyat en el nostre grup de recerca: disposa de quatre canals per diferents unitats (possibilita la mesura simultània de diferents elèctrodes), i dues entrades més: una per a l'elèctrode de referència i la de presa de terra.^{13,14} Aquest equip està connectat a un ordinador que incorpora una targeta d'adquisició de dades PCLAB model 812PG que, a més, permet controlar la bomba i la vàlvula selectora.

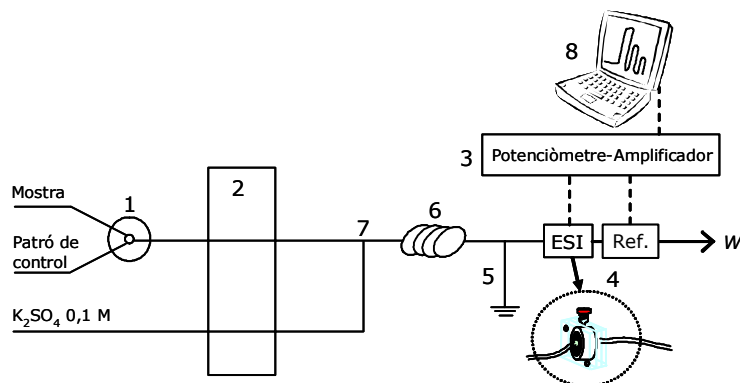


Figura 2.11 Esquema del sistema de mesura per a elèctrodes de configuració tubular (*on-line*). (1) Vàlvula selectora; (2) bomba peristàltica (Gilson Minipuls); (3) potenciòmetre/amplificador (GSB); (4) elèctrodes tubulars d'ió isocianurat, elèctrode de referència Ag/AgCl. Suports de metacrilat per als elèctrodes; (5) elèctrode de terra: tub acer inoxidable (33mm×Φ=0,8 mm); (6) tub de mescla PTFE (20 cm); (7) mesclador T de metacrilat; (8) ordinador personal; altres: tubs de bomba Tygon (Ismatec). Tub PTFE (Φintern=0,8 mm; Φextern=1,6 mm).

2.2.5 Procediment per determinar la composició del patró de control

Actualment, el punt final de procés de preparació d'isocianurat sòdic es determina per valoració potenciomètrica d'una mostra de procés. A partir d'aquesta valoració es quantifica el contingut d'àcid cianúric total i el de sosa, en grams per litre, per establir la relació en pes NaOH/AC. La composició de les mostres problemes analitzades en aquest treball, es determina segons el protocol següent (aquest procediment s'utilitza en l'empresa DELSA):

Una alíquota de 5 ml de la mostra problema es dilueix amb aigua bidestil·lada fins a un volum total de 20 ml. Es valora amb àcid sulfúric 1 N i s'obté un primer (V_1) i segon volum (V_2) d'equivalència (en ml), corresponent a la valoració de l'excés de sosa i al d'isocianurat

trisòdic. S'utilitza un valorador Crison model Micro TT 2050. Amb aquestes dades es realitzen els següents càlculs:

$$g \cdot l^{-1} NaOH total = V_2 \times 4 \times [H_2SO_4] \quad (2.1)$$

$$g \cdot l^{-1} AC total = (V_2 - V_1) \times 12,9 \times [H_2SO_4] \quad (2.2)$$

on $[H_2SO_4]$ és la concentració d'àcid sulfúric en normalitat.

2.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

2.3.1 Desenvolupament de l'elèctrode selectiu d'ió isocianurat. Antecedents

L'objectiu final del treball és desenvolupar un dispositiu que possibiliti la mesura *in-line* o *on-line* de la concentració d'ió isocianurat. De forma general, i dins dels sensors potenciomètrics, els elèctrodes selectius de membrana polimèrica obren un ampli ventall de possibilitats en el disseny de nous sensors. La versatilitat d'aquests elèctrodes rau que, mantenint un model bàsic de membrana, el reconeixement selectiu ve determinat per la presència d'un ionòfor que determina la selectivitat del dispositiu. La fàcil substitució d'aquest component permet desenvolupar nous sensors de forma relativament senzilla. D'altra banda, l'estructura polimèrica de la membrana ofereix una gran versatilitat pel que fa a la construcció de l'elèctrode ja que aquesta pot ser dipositada sobre suports conductors de diferent forma o grandària. Aquests trets simplifiquen tant els processos de fabricació com de manipulació dels sensors a la vegada que faciliten la seva integració en sistemes automatitzats de flux continu.

En una fase inicial es van desenvolupar i avaluar diferents membranes sensibles a ió isocianurat. A la següent taula 2.4 es ressenya les membranes que van presentar millors característiques de resposta. Aquesta taula mostra la composició de la membrana, la sensibilitat de l'elèctrode (determinada pel pendent en la zona de resposta lineal) i l'interval de resposta lineal.

Taula 2.4: Característiques de les membranes sensores selectives d'ió isocianurat.⁸

CODI	COMPONENTS		SENSIBILITAT (MV/DÈC.)	INTERVAL DE TREBALL (M)		
	IONÒFOR	PLASTIFICANT		pH=9	pH=12	pH=13,5
1	TOA-H ₂ AC	TEHP	>55	5·10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁻³ -0,1	0,1-0,5
2	TOA-H ₂ AC	DOS	<30			
3	TOA-H ₂ AC	<i>o</i> -NPOE	<50	5·10 ⁻⁴ -10 ⁻³	-	-
4	TDDA-H ₂ AC	<i>o</i> -NPOE	<50	5·10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁻³ -0,1	0,1-0,5
5	Hyamina 1622	<i>o</i> -NPOE	<60		-	-
6	Aliquat 336	<i>n</i> -Decanol	>55		10 ⁻³ -0,1	0,1-0,5
7	TBA-H ₂ AC	<i>n</i> -Decanol	>55		-	-
8	TOA-H ₂ AC	DBP	>55		10 ⁻³ -0,1	0,1-0,5
9	TOA-H ₂ AC	DBS	>55	5·10 ⁻⁴ -10 ⁻⁴	-	-
10	Aliquat 336	<i>o</i> -NPOE	<30		-	-

El tret més destacat de la taula 2.4 és que, en augmentar el pH del medi de calibratge, l'interval de treball es redueix. Això estaria associat amb la disminució de l'espècie dihidrogenisocianurat a pHs elevats o amb l'increment de la concentració d'ió hidroxil, que pot actuar com a interferent.

El següent diagrama mostra la distribució de les espècies de l'àcid cianúric en funció del pH (figura 2.12). L'àcid cianúric és un àcid tripròtic molt feble amb constants d'acidesa (pKas) de 6,8, 11,1 i 13,5.⁵

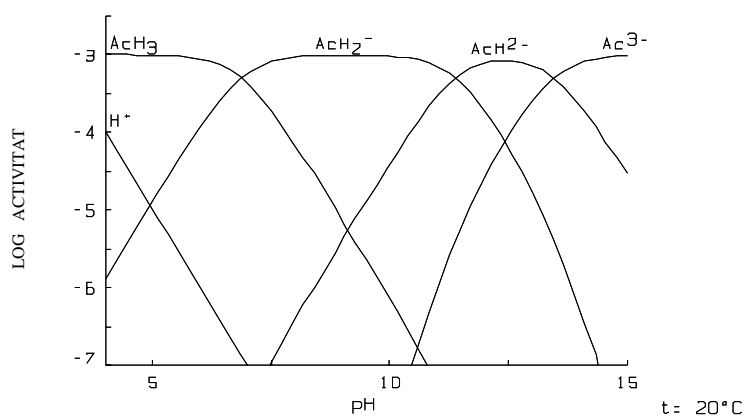


Figura 2.12 Espècies predominants en funció del pH.

Això provoca que sigui necessari realitzar mesures a un pH elevat per determinar l'espècie d'interès. Aquest medi agressiu condiona de forma important l'estudi i la selecció final de la composició de la membrana. D'altra banda, treballar amb solucions alcalines augmenta la solubilitat d'aquest compost que presenta una baixa solubilitat tant en aigua com en la majoria de solvents orgànics ($2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ d'àcid cianúric en H_2O a 25°C).⁵ Aquestes condicions de treball possibilitaran l'ampliació de l'interval de treball de l'elèctrode.

Una informació addicional a la taula 2.4 és el temps de vida dels elèctrodes. Es va estimar entre un i dos mesos de funcionament ininterromput essent, en alguns casos, superiors. Aquest valor és adequat si es té en compte que els elèctrodes van ser sotmesos a valors de pH extrems. Per realitzar un estudi més complet es seleccionen les membranes 1, 2 i 8 que són les que sofreixen menys alteracions de les seves característiques de resposta. Totes les membranes contenen el mateix ionòfor però diferent plastificant. Al llarg de l'estudi la nomenclatura utilitzada per identificar les membranes són les sigles del plastificant. Aquestes membranes seran utilitzades en experiències on es simula el procés industrial a monitoritzar.

2.3.2 Caracterització de la resposta del sensor

A continuació es determinen les característiques de resposta dels elèctrodes seleccionats en les condicions similars a les reals a fi de determinar-ne la viabilitat per a la monitorització del procés industrial. En concret, s'avalua l'efecte del pH extrem de treball en la sensibilitat i interval operatiu de l'elèctrode, en la selectivitat vers ions interferents i en el temps de vida.

2.3.2.1 EFECTE DEL pH

S'avalua quina és la resposta de les diferents membranes en variar el pH. Aquest procediment és útil per identificar a quina o quines espècies és selectiu l'elèctrode atesa les propietats àcid-base de l'àcid isocianúric. També cal tenir en compte que la resposta potenciomètrica de l'elèctrode selectiu en aquest estudi es pot associar: i) a pH àcid, a l'espècie H^+ , de petit tamany i de gran mobilitat que junt amb la porositat intrínseca de la membrana sensora, pot arribar a interaccionar amb qualsevol dels components de la membrana. A més, cal recordar que les impureses aniòniques inherents del PVC són les responsables de la permselectivitat a cations característica d'aquest tipus de membranes. I, ii) a la interacció de l'espècie OH^- a pH bàsic que tot i la seva baixa lipofília pot produir, a la pràctica, una interferència important en la resposta de l'elèctrode.

El procediment de calibratge consisteix en addicionar una base (NaOH) en una solució de 0,05 M d'àcid cianúric. Es registra simultàniament el potencial de l'elèctrode indicador i la variació del pH de la solució amb un elèctrode de pH de doble unió líquida.

En la figura 2.13 es presenten els calibratges resultants de l'estudi de pH. S'observa que a mesura que augmenta el pH i s'aproxima al valor del pK_{a1} , el potencial disminueix. Aquest fet es podria relacionar amb l'aparició de l'espècie monovalent que justificaria la resposta aniònica (descens de potencial) per a totes les membranes avaluades. També es podria correlacionar, parcialment, amb la presència d' OH^- en augmentar el pH del medi.

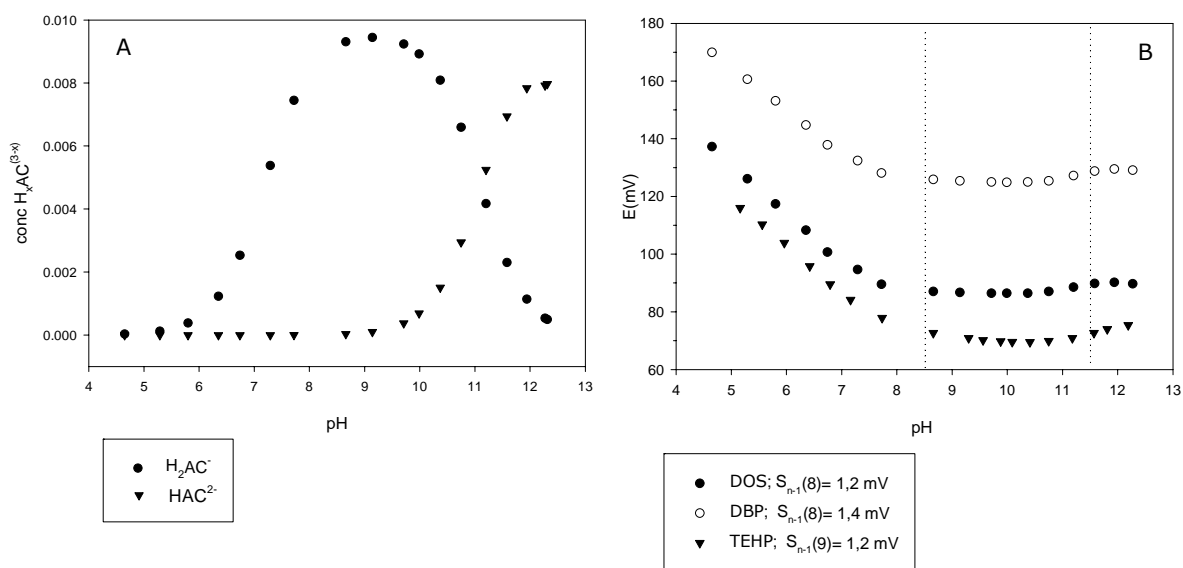


Figura 2.13 (A) Espècies d'isocianurat a l'equilibri en funció del pH del medi. (B) Calibratges de les membranes en variar el pH. $pK_{as} = 6,8; 11,1; 13,5$. Llegenda: Estimació de l'estabilitat del senyal a través del càlcul de la desviació estàndard relativa (S_{n-1}) en l'interval 8,5-11,5.

També és visible que en l'interval de 8,5 a 11,5 unitats de pH, el potencial es manté constant, zona on majoritàriament és present l'espècie dihidrogenisocianurat. La variació de senyal experimentada en aquest interval és petita (v. llegenda de la figura 2.13-B). El lleuger augment del senyal a partir de pH 11,5 estaria relacionat amb la desaparició de l'espècie monovalent per desplaçament de l'equilibri cap a les espècies més bàsiques (figura 2.13-A). Com que aquesta variació no és molt important i sembla indicar una tendència a l'estabilització del potencial, es podria entreveure una resposta a l'espècie divalent.

Una altra apreciació seria que no existeix un efecte evident en la resposta de l'elèctrode a pH d'extrema alcalinitat, almenys així ho confirma aquesta metodologia emprada. A partir d'aquest estudi es procedeix a avaluar la resposta de l'elèctrode a pH 9 per tal de confirmar

que l'elèctrode respon a l'espècie monovalent. Segons els $pK_{a1}= 6,8$ i $pK_{a2}=11,1$, a pH 9,14 l'espècie monovalent es troba en un 98,9%.

2.3.2.2 AVALUACIÓ DE LA RESPOSTA A pH 9

En aquest cas, per realitzar l'estudi a pH 9, s'usa una solució amortidora de pH d'amoni-amoníac (0,05 M a pH 9,25) amb la intenció d'assegurar que durant el procés habitual de calibratge no hi hagi variacions significatives del pH en el medi. En aquest estudi també s'avalua si la presència d'un fons iònic influeix en les característiques de resposta de les membranes desenvolupades. D'una banda, la presència d'un electròlit augmenta la conductivitat del medi, fet que afavoreix la mesura del sistema electroquímic. Però, també s'ha de tenir en compte que aquest medi pot causar interferència en la resposta del sensor. La figura 2.14 mostra el resultat d'uns calibratges en aquest medi per a les tres membranes.

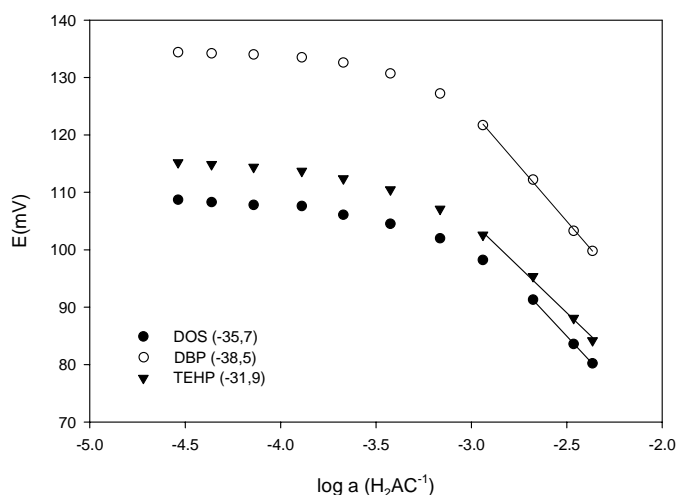


Figura 2.14 Calibratges de les diferents membranes en una solució amortidora de NH_4^+/NH_3 a pH 9,25. Entre parèntesis, la sensibilitat, en mV/dèc., de la zona de resposta lineal (criteri de linealitat: $r^2=0,995$).

En primer lloc, cal comentar que l'escassa solubilitat de l'àcid isocianúric en aquest medi i el mètode de calibratge usat són els responsables de les limitacions en la realització de l'estudi ja que no s'aconsegueix estendre l'interval de calibratge a activitats majors de l'ió dihidrogenisocianurat. Aquest fet origina que no es puguin realitzar càlculs precisos dels paràmetres de resposta. Malgrat això, es realitza una valoració qualitativa dels resultats.

S'observa en la figura 2.14 que, de forma general per a totes les membranes, la resposta s'inicia quan l'activitat és de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ M i la variació de potencial en la corba de

calibratge és entre 30 i 40 mV. A més, es mostra que els valors obtinguts de sensibilitat s'allunyen de la predicció de Nernst per a un ió monovalent.

Al llarg de l'estudi amb aquest medi, s'ha observat una elevada irreproductibilitat en calibratges successius, inclús entre els calibratges que es realitzaven en un mateix dia. Tot i que hi ha una recuperació parcial de la sensibilitat al condicionar-los amb una solució saturada d'isocianurat sòdic, s'observa un empitjorament progressiu de les propietats dels elèctrodes fins a una pèrdua de resposta quasi total. Aquesta inestabilitat dels sensors es podria relacionar amb un efecte interferent del medi de mesura. Segons la metodologia de construcció dels dispositius, on s'ha substituït la solució de referència interna líquida per un contacte intern sòlid, implica l'existència d'un potencial redox constant (a priori) a la interfase sòlid conductor/membrana (parell redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$). En un medi amortidor d' $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a pH 9, l'amoníac gas pot difondre a través de la membrana porosa i desplaçar l'oxigen alterant el potencial interfacial intern. Això hauria ocasionat la falta de reproductibilitat dels senyals obtinguts. Aquest fenomen ha estat descrit en nombrosos treballs que han utilitzat contactes interns sòlids.^{11,12}

2.3.2.3 AVALUACIÓ DE LA RESPOSTA A pH 13,5

La síntesi d'isocianurat sòdic es dona en un medi on hi ha excés de sosa per aconseguir la neutralització i solubilització de l'àcid isocianúric (el pH final del procés és pròxim a 13). Aleshores, l'estudi de la resposta dels elèctrodes a aquest pH extremadament bàsic és essencial per establir la viabilitat del control del procés. L'objectiu final del treball no és aconseguir un sensor que ofereixi unes característiques de resposta excel·lents, sinó dissenyar un sistema d'anàlisi senzill, robust i fiable que permeti treballar adequadament en condicions molt desfavorables i durant el màxim temps possible.

S'avalua quina és la sensibilitat de l'elèctrode en condicions experimentals on l'espècie principal és present de forma minoritària. Cal tenir en compte que l'ió hidroxil podria ser una interferència (constant) en el medi que afectaria la sensibilitat i el temps de vida del dispositiu. Els plastificants utilitzats en la preparació de la membranes contenen grups èsters que poden ser atacats en un medi tan agressiu com el d'aquest cas.

A pH elevat predominen les espècies bàsiques (de major càrrega iònica) i això provoca un efecte notable en la força iònica del medi i, per tant, el coeficient d'activitat s'allunya enormement de 1. Aquest fet ocasiona que sigui difícil aconseguir variacions significatives d'activitat en un medi amb força iònica elevada (a pH=13,5, les espècies que predominen són HAC^{2-} i AC^{3-} en un 50%). Un altre factor limitant és la limitada solubilitat de l'àcid cianúric.

Per avaluar la resposta de l'elèctrode en condicions anàlogues a les futures mostres reals, s'aplica una estratègia poc habitual de calibratge però que ha permès sobrepassar els problemes de força iònica i de solubilitat abans esmentats. Sobre un fons de NaOH 1,8 M, s'addicionen quantitats conegudes d'àcid cianúric sòlid. Un cop dissolt es pren lectura de potencial i es continua l'addició i obtenció d'informació fins aconseguir la composició desitjada.

A continuació es presenta la resposta obtinguda en aquest procediment (figura 2.15).

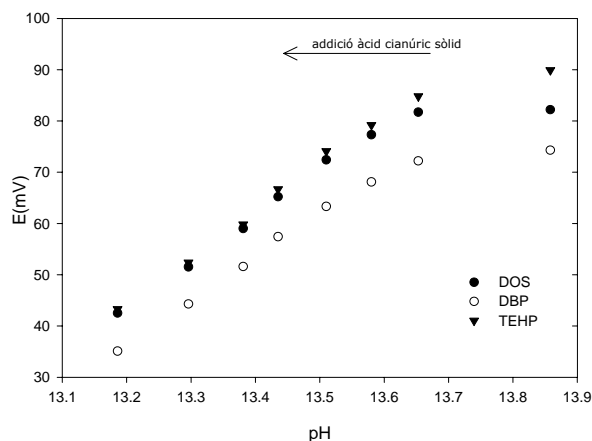


Figura 2.15 Representació de la variació del potencial en funció del pH en realitzar el calibratge dels elèctrodes segons el mètode establert d'addició directa d'àcid cianúric sòlid a la cel·la de mesura.

S'observa com en incrementar la quantitat d'àcid present el potencial disminueix, el que indica la resposta aniónica dels elèctrodes. Aquest fet es pot atribuir a l'increment gradual de l'espècie principal en el medi. La lleugera variació de pH observada és producte de la neutralització de l'àcid.

La figura 2.16 correspon a la representació resultant de l'assaig anterior, on es pot observar la variació de potencial en funció del logaritme d'activitat calculada per a l'espècie monovalent. Aquesta metodologia ha permès arribar a nivells de concentració de 0,5 M en contingut total d'àcid cianúric, que és la concentració òptima fixada en el procés de fabricació real. En aquestes condicions l'espècie monovalent hi és present en una proporció del 1% aproximadament.

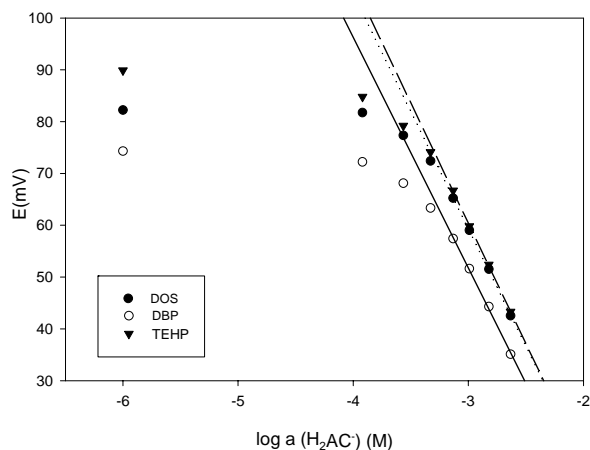


Figura 2.16 Representació del potencial en funció de l'activitat de l'espècie dihidrogenisocianurat segons els resultats de la figura 2.15.

Taula 2.5 Parametrització del tram lineal de resposta per MQO de la figura 2.16. Resultats de l'ajust lineal de l'equació $E=A_1+B_1 \cdot \log \cdot a_{(H_2AC^-)}$: A_1 =valor de l'ordenada, B_1 =valor del pendent. Sn: desviació estàndard.

MEMBRANA	PARÀMETRES DE RESPOSTA		
	$A_1 \pm S_1$ (mV)	$B_1 \pm S_1$ (mV/dèc.)	r^2 (4)
DOS	$-76,6 \pm 1,8$	$-45,3 \pm 0,6$	0,9996
DBP	-82 ± 3	$-44,5 \pm 1,2$	0,9984
TEHP	$-78,9 \pm 1,8$	$-46,4 \pm 0,6$	0,9996

Si es realitza el càlcul de la sensibilitat de l'elèctrode en la zona de major variació de senyal, resulta un valor al voltant de -45 mV/dècada per a totes les membranes (taula 2.5). Aquest valor podria associar-se a un potencial mixt corresponent a la resposta simultània de les espècies H_2AC^- i HAC^{2-} .¹⁵

2.3.2.4 EFECTE DEL MEDI EN LA RESPOSTA DE L'ELÈCTRODE

Per establir l'operativitat del sensor és fonamental avaluar quin és l'efecte del medi de treball en la resposta de l'elèctrode i quin és el temps de vida.

Per realitzar-ne una estimació es submergeix els elèctrodes en una solució d'hidròxid sòdic (NaOH 0,3 M) durant un període de 21 dies. Aquest assaig pretén simular el cas que els elèctrodes mesurin contínuament i ininterrompuda.

Un cop ha finalitzat el temps de condicionament amb sosa, es realitza el calibratge dels elèctrodes segons el mètode de les solucions mesclades (corba de calibratge *cercles negres*) i, després de guardar-los un dia en sec, es torna a repetir el procés (corba de calibratge *cercles blancs*). Posteriorment, s'avalua la resposta de les diferents membranes un cop s'han condicionat amb solució saturada d'isocianurat (corba de calibratge *triangles*). Els gràfics de la figura 2.17 mostren quina és l'evolució de les corbes de resposta al llarg de l'estudi per a cada membrana.

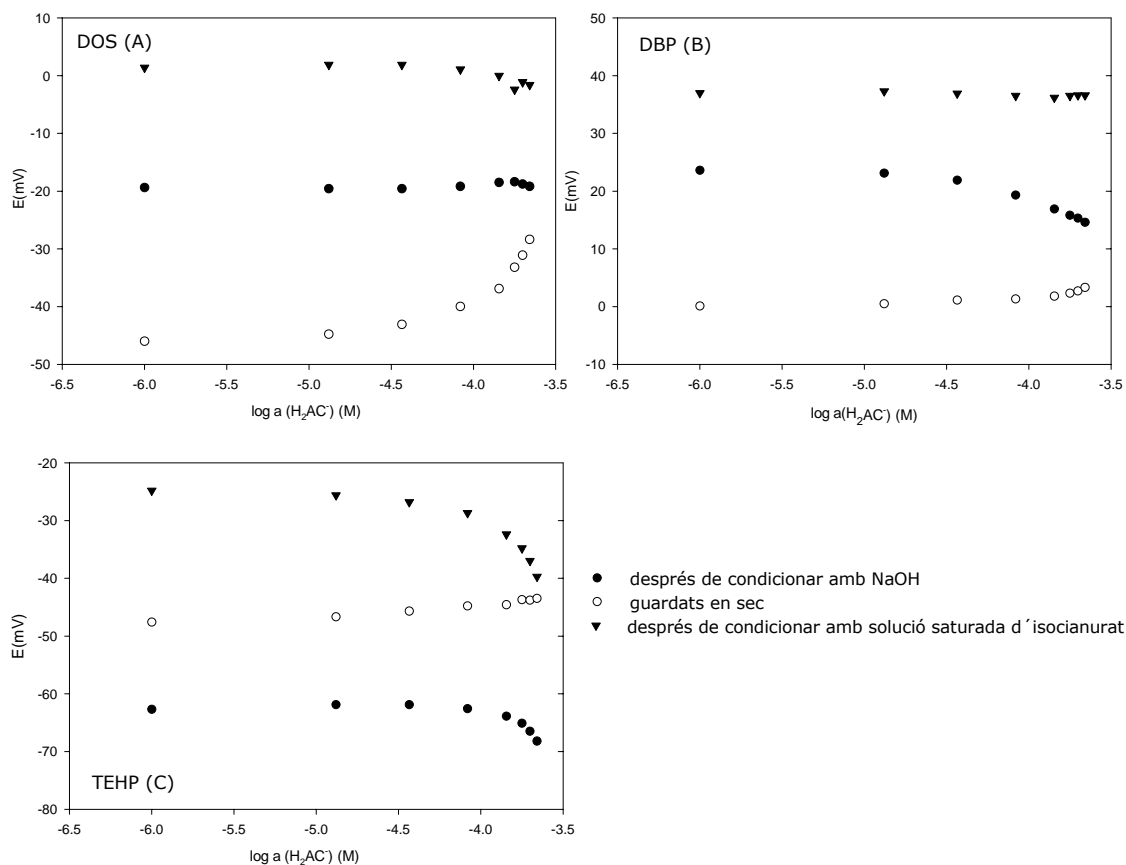


Figura 2.17 Calibratges resultants de l'estudi de l'efecte del medi en la resposta dels elèctrodes desenvolupats. Membranes: (A) DOS; (B) DBP i (C) TEHP.

La lipofilicitat del plastificant (relacionat amb el terme $\log P_{\text{LTC}}$) pot influir en el procés d'èxsudació dels components de la membrana (temps de vida) i en la cinètica de bescanvi iònic.^{9,16} Després d'haver condicionat amb NaOH, es detecta una pèrdua total de la resposta per les membranes DOS i DBP. Aquest condicionament agressiu podria haver provocat un augment de la resistència de la membrana que afecta el procés de bescanvi iònic.¹⁷ En el cas particular de la membrana TEHP, l'efecte sembla no haver estat tan important (major sensibilitat respecte les membranes DOS i DBP). Però aquesta primera conclusió no es

reafirma en el següent calibratge ja que s'obté una corba de resposta similar a les altres membranes.

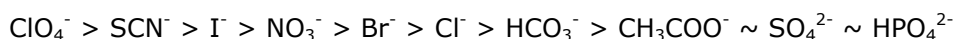
La membrana DOS és la que sofreix més alteracions, a causa de la inversió del signe del pendent a elevades concentracions. Aquest comportament es podria associar a processos de coextracció de l'anió i el contraió de la mostra a causa de l'enverinament (per l'elevada interferència) de la membrana.¹⁸

Després de condicionar els elèctrodes amb una solució saturada d'isocianurat a pH 9 s'observa una recuperació parcial de la resposta, tot i que la millora no ha estat ni significativa ni definitiva. Es pot concloure l'efecte evident del medi en la resposta de les membranes durant llargs períodes de temps i es recomana la conservació dels sensors en solució condicionadora durant el temps d'inactivitat.

2.3.3 Estudi d'interferències

Es realitza un estudi d'interferències a fi d'avaluar la resposta de l'elèctrode a espècies diferents de l'ió principal. Amb l'objectiu de desenvolupar un analitzador industrial s'estudiarà l'efecte que provoquen anions que poden ser presents en la matriu de la mostra, en concret dels ions sulfat, nitrat i clorur. El seu origen és divers: l'aigua, el mateix àcid isocianúric, la sosa, els residus del reactor.

La selectivitat cap a un anió en els clàssics bescanviadors iònics (compostos d'amoni quaternari) segueix, de forma general, la sèrie liotròpica de Hofmeister:¹⁹



on la seqüència determina quina és la selectivitat de l'elèctrode en base la diferent lipofília dels diversos anions. Aquesta classificació correspondria a la facilitat amb què el parell iònic (ionòfor) és capaç d'extreure l'anió d'interès de la solució aquosa fins la fase orgànica (membrana). La importància de la primera etapa d'extracció és major si la interacció és poc específica, com és el cas dels parells iònics, que funcionen com a simples bescanviadors d'ions essent les interaccions electroestàtiques (separació de càrregues, exclusió de Donnan) les responsables de la resposta de l'elèctrode selectiu d'ions.^{20,21} Ara bé, cal tenir en compte altres factors que influeixen en la selectivitat i que poden alterar la seqüència lipofílica com el percentatge de ionòfor, la història de l'elèctrode i la concentració de l'espècie interferent. En aquest tipus d'elèctrodes, un dels components de la membrana amb major pes específic és el plastificant i, per tant, la seva influència és destacable. La constant dielèctrica del plastificant

facilita, en major o menor grau, l'etapa de transferència de l'anió i la selectivitat enfront d'espècies divalents o monovalents.

S'utilitzen dues metodologies per avaluar la interferència dels anions. Una primera consisteix en estudiar la resposta de les membranes quan s'addiciona gradualment l'espècie interferent (en forma d'una sal de potassi). Una segona, utilitza el mètode de les solucions mesclades. Aquest consisteix en realitzar una corba de calibratge en presència d'una concentració de fons d'espècie interferent. Aquest mètode és el més adient quan, en situacions reals, la interferència es manté constant.

2.3.3.1 AVALUACIÓ DIRECTA DE LA INTERFERÈNCIA

Aquesta forma de caracteritzar la resposta de les diferents membranes, ens servirà per avaluar directament quina és la resposta de l'elèctrode a variacions de l'espècie interferent en absència de l'ió principal. L'ió més interferent, que presenta caràcter més lipofílic, serà el que s'avaluarà en últim lloc. El contacte entre aquest anió i la fase membrana podria enverinar de forma irreparable la superfície sensora i provocar alteracions en la resposta en posteriors calibratges. Aleshores, l'ordre d'avaluació dels anions es basarà en la seva posició dins la sèrie de Hofmeister. Per exemple, l'anió sulfat s'avalua primer ja que es situa en les darreres posicions de la sèrie i ens informa, a priori, que l'extracció d'aquest anió cap a la fase membrana és desfavorable.

El procediment va consistir en enregistrar la variació contínua de senyal per l'addició d'espècie interferent. La solució de treball és 0,3 M NaOH. La figura 2.18 és una representació de les corbes de calibratge obtingudes per a la membrana DBP. El comportament de les membranes restants a l'efecte de la interferència és similar. La taula 2.6 mostra els càlculs de la sensibilitat a l'espècie i del límit de detecció per a totes les membranes.

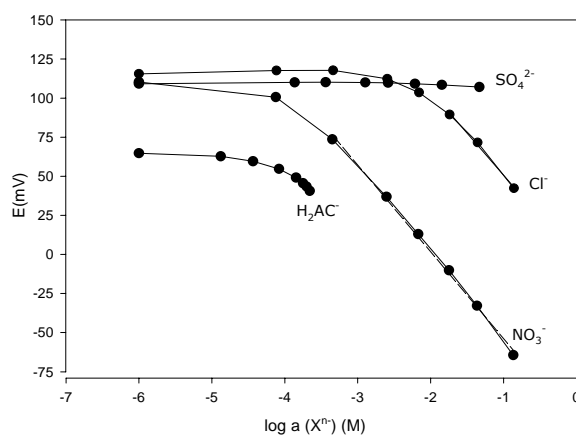


Figura 2.18 Calibratges realitzats variant l'activitat de diferents anions per a la membrana DBP.

Taula 2.6: Sensibilitat (mV/déc.) i LD (ppm) a ions interferents. Criteri de linealitat $r^2 \geq 0.995$. Observació: la correlació de les dades en l'avaluació de l'ió principal és inferior a 0,980 per a $n=3$.

ESPÈCIE	H ₂ AC ⁻		NO ₃ ⁻		Cl ⁻		SO ₄ ²⁻
	Sensibilitat	LD	Sensibilitat	LD	Sensibilitat	LD	
MEMBRANA							Resposta
DBP	-53 ± 6	9,9	-55,5 ± 1,4	6,9	-53 ± 3	208	-
TEHP	-61 ± 6	7,7	-51,2 ± 1,7	13	-48 ± 4	220	-
DOS	-71 ± 7	9,3	-48,8 ± 0,9	1,6	-51 ± 3	118	-

L'ió nitrat és l'espècie que provoca major interferència en la resposta de l'elèctrode d'isocianurat ja que els elèctrodes presenten uns límits de detecció força baixos, del mateix ordre o inferior respecte l'ió principal. La influència de l'anió nitrat en la resposta de l'elèctrode és major a la de clorur perquè l'anió nitrat és més lipofílic i, per tant, s'extreu més fàcilment a la fase membrana. L'ordre d'interferència observat segueix el predit per la sèrie de Hofmeister (NO₃⁻ > Cl⁻ >> SO₄²⁻). Es destaca, corroborant la previsió, la nul·la interferència de l'anió sulfat en totes les membranes assajades.

Entre membranes, DBP i TEHP mostren una menor resposta als anions interferents ja que els límits de detecció són majors. Per detectar si el plastificant té un paper clau en la capacitat de discriminar entre les espècies presents simultàniament en solució, s'empra el mètode de les solucions mesclades.

2.3.3.2 AVALUACIÓ DE LA INTERFERÈNCIA SEGONS EL MÈTODE DE LES SOLUCIONS MESCLADES

Es realitzen calibratges sobre diferents fons constants d'ió interferent en medi bàsic (hidròxid de sodi 0,3 M, pH=13). L'elecció dels nivells de concentració de fons està justificat per la quantitat present en mostres reals. Es presenten els resultats de nitrat i clorurs ja que són els anions que provoquen una major interferència en la resposta.

Els calibratges que es presenten a continuació corresponen a l'avaluació de la interferència a diferents concentracions (detallades al peu de cada figura). Davant la impossibilitat de realitzar càlculs precisos que ens permetin quantificar la interferència (K^{POT}) es procedeix a una valoració qualitativa dels resultats. La pèrdua de sensibilitat d'un elèctrode en presència d'un fons interferent ho podem relacionar amb l'alteració del límit de detecció a l'ió principal, és a dir, l'elèctrode comença a respondre a activitats majors de dihidrogenisocianurat. En els gràfics es representen simultàniament un calibratge sense fons interferent a fi de comparar visualment l'efecte de la interferència.

En l'estudi de la membrana TEHP (figura 2.19), s'observa que l'ió nitrat repercuteix considerablement en la resposta perquè l'elèctrode no mostra cap variació del potencial en modificar l'activitat de l'ió principal (vegeu la forma totalment plana del calibratge a 25 ppm de nitrat).

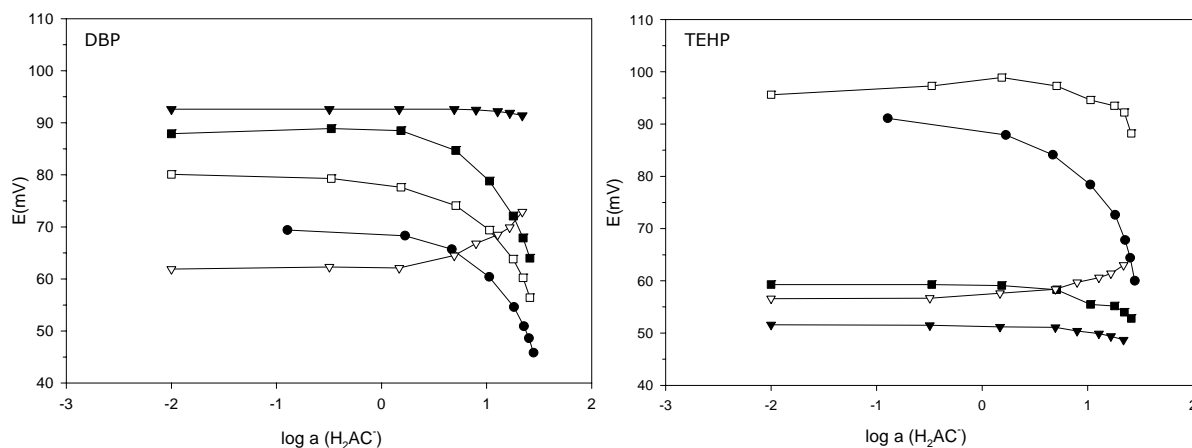


Figura 2.19 Calibratges realitzats a diferents fons d'ió interferent per a la membrana DBP (esquerra) i TEHP (dreta). (●) Calibratge sense fons interferent. Fons clorur(ppm): 75 (■); 150 (□). Fons nitrat (ppm): 25 (▼); 75 (▽). L'activitat és en ppms.

Al doblar el nivell de concentració de fons interferent, el mecanisme de resposta es veu alterat. Aquest comportament indica que l'elèctrode mostra major preferència a l'anió nitrat sobre l'espècie principal. L'augment de potencial es podria correspondre a una disminució de l'activitat de l'ió nitrat com a conseqüència de la dilució i de l'augment de força iònica. En l'avaluació de l'anió nitrat, els calibratges resultants de les membranes DBP i TEHP, de forma generalitzada, no mostren diferències significatives entre elles però en canvi sí que s'observa per l'anió clorur.

Si es comparen els calibratges obtinguts per a un fons de clorurs s'observa que hi ha una pèrdua de sensibilitat considerable a H_2AC^- en la membrana TEHP ja que hi ha un desplaçament de la corba de calibratge cap a activitats majors. Aquest fet es podria justificar per l'efecte del plastificant en la selectivitat de les membranes, en base la influència de la constant dielèctrica en l'energia de transferència de l'ió en fase membrana.

La figura 2.20 correspon a l'estudi d'interferència de la membrana DOS. De l'estudi es verifica que els elèctrodes desenvolupats presenten major sensibilitat a l'espècie principal i una relativa millora en la selectivitat ja que s'observa una major variació de potencial en l'interval de treball (tot i la interferència).

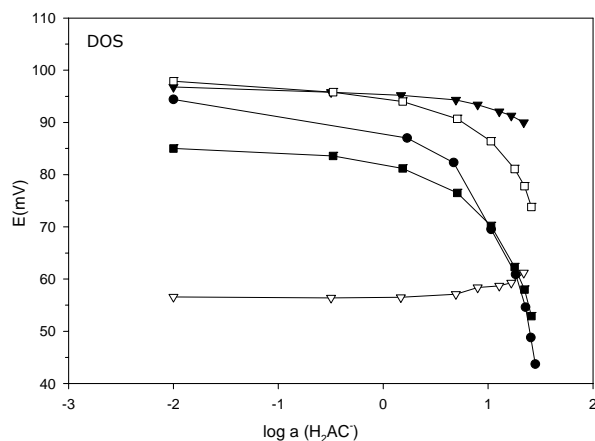


Figura 2.20 Calibratges realitzats a diferents fons d'ió interferent per a la membrana DOS.(●) Calibratge sense fons interferent. Fons clorur(ppm): 75 (■); 150 (□). Fons nitrat (ppm): 25 (▼); 75 (▽). L'activitat és en ppms.

Al llarg de l'estudi realitzat, a fi d'estudiar la reproductibilitat dels electrodes construïts s'han avaluat simultàniament dues unitats per a cada membrana. L'inconvenient dels sensors desenvolupats amb la membrana DOS és el limitat temps de vida en comparació amb les altres membranes. També, s'ha observat que la reproductibilitat de la membrana TEHP és molt baixa. A part de la selectivitat de les membranes, el temps de vida seria un raó de més per limitar l'aplicació del dispositiu sensor com a sistema detector en l'analitzador. Per tant, es selecciona la membrana DBP per realitzar l'estudi en continu ja que de forma general és la més estable.

2.3.4 Mesures en continu

A continuació es dissenya un procediment analític automatitzat emprant l'elèctrode de configuració convencional amb membrana DBP. Aquest sistema constituirà la base del futur analitzador industrial. L'automatització del procés ens permet reduir el temps d'execució de l'anàlisi, facilita la presa i manipulació de la mostra, i minimitza el consum de reactius. A més, s'aconsegueix unes condicions d'anàlisi reproduïbles. En aquest sentit, no solament afecta el processament de la mostra sinó també la sensibilitat de l'elèctrode, temps de resposta, etc.²²

La metodologia emprada per automatitzar el procediment és la de flux continu. Aquesta opció es va escollir ja que, entre altres avantatges, permet minimitzar els problemes relacionats amb la deriva del senyal. La deriva d'un elèctrode es defineix com la variació contínua i indefinida del potencial amb el temps —i a temperatura constant— sense variar la concentració de l'espècie principal o d'interferents en el medi.²³ Aquesta deriva es pot associar a problemes del

systema de mesura,²⁴ a la inestabilitat del senyal en el medi d'avaluació i/o a la història i edat de l'elèctrode (és a dir, composició de les mostres anteriorment analitzades, lixiviació gradual dels components de la membrana). El sistema de flux continu permet, utilitzant un patró de referència, obtenir el que es denomina senyal de línia base. Comparant aquest senyal amb l'obtingut en analitzar una mostra es pot controlar i eliminar de forma automàtica la deriva del sensor. Així, doncs, la mesura analítica s'obté de la diferència entre ambdós senyals.

En primer lloc es dissenya un sistema que simula el procés de producció d'isocianurat a petita escala. S'agafa un vas de precipitats (amb agitació) que conté una solució de NaOH (1,8 M). A continuació, s'addiciona una quantitat coneguda d'àcid cianúric sòlid. Aquestes addicions es repetirien fins aconseguir la relació òptima NaOH/AC.

El sistema de flux continu configurat és molt senzill (figura 2.21). La cel·la de mesura i la configuració dels elèctrodes és l'utilitzada per a les mesures en discontinu. Simplement s'acobra un sistema de propulsió i de selecció de mostra. El cabal d'entrada i sortida de la cel·la de mesura s'estableix en $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, suficient per a què la renovació de la solució de mesura (3,5 ml) es realitzi en el mínim temps possible (3,5 minuts). La mesura pròpiament consisteix en comparar el senyal d'una mostra de procés amb l'obtingut amb un patró de control que presenta una composició en pes òptima NaOH/àcid cianúric total. Quan la mostra de procés subministra un potencial idèntic al patró de control es dona per finalitzada l'etapa de control.

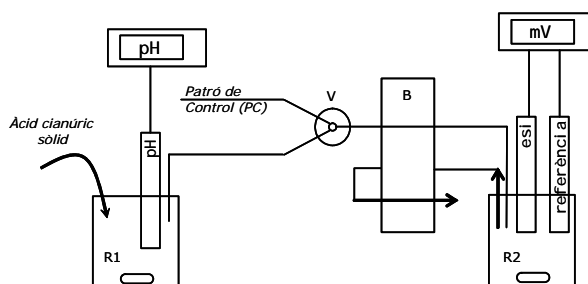


Figura 2.21 Sistema de flux continu emprat per simular i monitoritzar el procés d'obtenció d'isocianurat sòdic a escala de laboratori utilitzant elèctrodes de configuració convencional. (B) bomba peristàltica, (V) vàlvula selectora, (R1) reactor per formar l'isocianurat sòdic, (R2) cel·la de mesura.

A continuació es presenten els resultats de la simulació del procés al laboratori. La quantitat d'àcid addicionada i les relacions de concentracions avaluades (NaOH/AC en pes) al llarg de la simulació s'indica a la taula 2.7. El patró de control preparat té una relació NaOH/AC=1.

Taula 2.7: Relació de concentracions avaluades. (Es calcula en base a 800 ml de NaOH 1,8M).

MOSTRA	AC4 AFEGIT (G)	NAOH/AC (PES)
1	24	2,4
2	12	1,6
3	10	1,2
4	18	0,9

El registre obtingut en la monitorització del procés es mostra a la figura 2.22. Inicialment, es defineix la línia base (potencial de referència mesurant el patró de control (P) durant 10 minuts. Una vegada el senyal és estable s'addicionen els grams d'àcid cianúric corresponents a la primera mostra. Un cop dissolts es canvia la posició de la vàlvula selectora enviant la solució cap al detector (punt 1). S'observa un augment del potencial com a conseqüència de què la mostra comparada és menys concentrada en ió isocianurat (relació 2,4 en front de 1 del patró de control). A mesura que augmenta la proporció d'espècie principal en el medi (punt 2 i 3), s'observa la resposta aniònica del sensor al disminuir el potencial. S'entreveu com a la zona final del registre, l'elèctrode és prou sensible com per discriminar mostres on les diferències de concentració són petites (comparació mostra 4 i patró de control, relació de 0,9 i 1, respectivament).

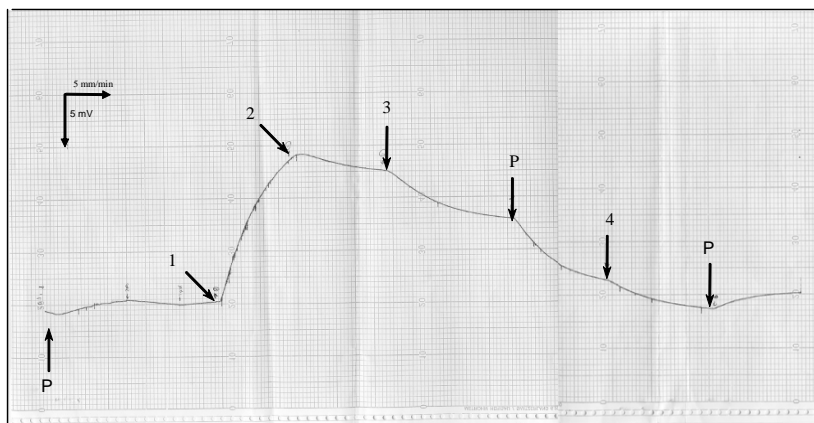


Figura 2.22 Registre obtingut en la simulació del procés de fabricació utilitzant un elèctrode de configuració convencional (membrana DBP). La fletxa indica l'inici de la mostra a analitzar (taula 2.7). (P) és el patró de control de composició $NaOH/AC_{TOTAL}=1$.

Finalment, en analitzar novament el patró de control, es pot percebre com retorna el senyal al potencial de referència. Tot i que es tracta d'una simulació del procés realitzada amb

elèctrodes de configuració convencional i mostres sintètiques, aquest resultat demostra la viabilitat instrumental del procediment de monitorització.

2.3.5 Desenvolupament de l'analitzador industrial. Configuració del sistema de flux

Els elèctrodes indicadors amb referència interna sòlida permeten fabricar dispositius de diferents configuracions (convencional o tubular) i mides en funció de cada necessitat concreta. En aquest sentit, per millorar la robustesa del sistema de mesura en continu, es construeixen elèctrodes de configuració tubular fàcilment integrables en sistemes de flux. El seu ús simplifica el disseny del sistema de gestió de fluids, permet reduir el tamany de l'analitzador i millorar la seva operativitat en els entorns agressius dels processos industrials.

2.3.5.1 CONFIGURACIÓ MONOCANAL DEL SISTEMA DE FLUX

El sistema de flux continu monocanal dissenyat es mostra en la figura 2.23 on es poden veure els diferents elements que el componen. Una bomba peristàtica impulsa les solucions patró i mostra cap al sistema de detecció que està constituït per un elèctrode de configuració tubular i un elèctrode de referència. Un elèctrode de terra s'insereix tot just abans de l'indicador a fi de minimitzar el soroll provocat per les pulsacions. Després d'una optimització prèvia, el cabal d'ambdues solucions es fixa en 1,6 ml/min.

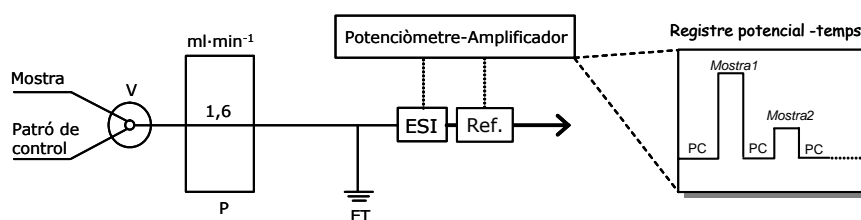


Figura 2.23 Esquema del sistema de mesura en configuració monocanal. (P) Bomba peristàtica; (V) vàlvula selectora; (ET) elèctrode de terra; (ESI) elèctrode selectiu d'isocianurat (membrana DBP); (Ref.) elèctrode de referència Ag/AgCl. (PC) Patró de control.

La metodologia de validació és idèntica a la descrita pel sistema anterior. Es mesura el potencial subministrat pel patró de control i es compara amb l'obtingut amb les mostres reals de diferent concentració (v. esquema del registre potencial-temps de la figura 2.23). En funció de la posició de la vàlvula es mesurarà una o altra solució. El temps d'enregistrament en cada posició és aproximadament 2,5 minuts suficient per aconseguir un senyal estacionari.

En la figura 2.24 es mostra, com a exemple, la monitorització completa d'un procés real de preparació d'isocianurat sòdic.

Taula 2.5: Relació de concentracions de les mostres de procés analitzades.

Mostra	NaOH/AC (pes)
4	2,54
5	1,63
6	1,28
7	1,17
8	1,02
9	0,998
10	0,992
11	0,971
12	0,984
13	0,973
PC	1,06

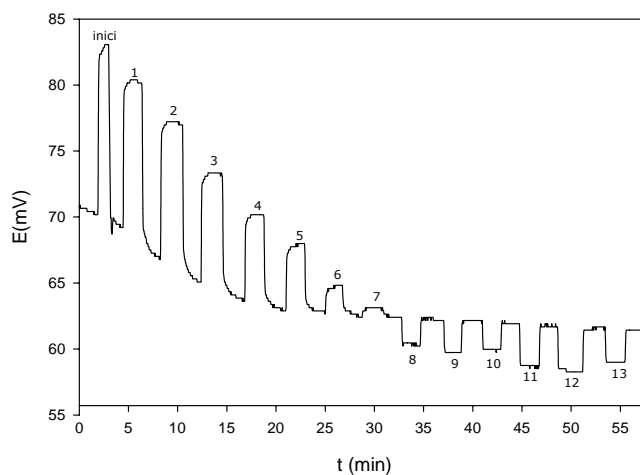


Figura 2.24 Registre obtingut en la monitorització d'una producció real d'isocianurat sòdic utilitzant el sistema de configuració monocanal.

Es pot observar en el registre obtingut (figura 2.24) que, a mesura que disminueix la relació ($\text{NaOH/AC}_{\text{TOTAL}}$) (augment de la concentració de l'ió isocianurat en solució), la diferència entre el senyal de la mostra de procés i el del patró de control és cada cop menor. Si s'enregistra un senyal "negatiu" respecte el del patró de control significa que la concentració de la mostra analitzada sobrepassa la composició desitjada. Aquest seria el cas de la mostra 8 —primera amb una relació $\text{NaOH/AC}_{\text{TOTAL}}$ inferior (1,02) a la del patró de control (1,06)— ja que s'obté un senyal de 2 mV inferior al senyal de referència. Sens dubte, aquesta desigualtat no es pot atribuir únicament a la relació $\text{NaOH/AC}_{\text{TOTAL}}$ ja que sembla existir algun efecte relacionat amb la matriu de la mostra. El patró de control emprat en aquesta simulació conté àcid cianúric d'elevada puresa (AC4) i les mostres reals han estat fabricades amb àcid cianúric de qualitat tècnica on el nivell d'impureses de la matèria depèn, bàsicament, del procés de rentat de l'àcid. En aquestes condicions de mesura, les interferències químiques en el senyal només poden provenir d'espècies anióniques i això explicaria que el senyal disminuís més del previsible. En aquest procés de fabricació s'ha emprat àcid isocianúric fabricat per DELSA que s'obté de l'hidròlisi amb HCl. Això implica que a la solució hi ha clorur com a impuresa que provoca aquesta discordança en els resultats. Aquests problemes observats afecten

bàsicament a l'ajust final entre la mostra real i el patró de control quan la relació de concentració difereix de l'ordre de dècimes.

En el registre de la figura 2.24 es pot constatar l'efectivitat del control continu del senyal ja que permet evitar els problemes associats a la deriva del dispositiu. A l'inici de l'experiment, tot i que el sistema de detecció té una deriva més acusada, no impedeix l'obtenció del senyal analític "net". S'observa en la comparació de les primeres mostres, com la deriva de l'elèctrode és molt més marcada, aquest fet es podria associar a diferències de força iònica/conductivitat entre les mostres analitzades i a una hidratació gradual de la membrana. A llarg de l'anàlisi, s'observa que l'efecte es minimitza. Atès que la magnitud de la deriva varia al llarg del procés, es conclou que el senyal mesurat no es pot atribuir sols a canvis de concentració de l'espècie principal sinó també a l'agressivitat del medi i al condicionament gradual de l'elèctrode.

2.3.5.2 CONFIGURACIÓ BICANAL DEL SISTEMA DE FLUX

Per tal de solucionar aquests fenòmens que poden reduir el temps de vida de l'elèctrode, es dissenya un nou sistema de flux de configuració bicanal, on al sensor li arriba una mescla de la solució mostra/patró amb una solució condicionadora. La nova configuració del sistema de flux inclou un canal addicional de reactiu auxiliar, un punt de confluència en forma de T i un tub d'homogenització de la mescla resultant (figura 2.25). El nou canal auxiliar provocarà que la mostra es dilueixi a la meitat (en el punt de confluència T) i redueixi l'efecte del medi a la membrana.

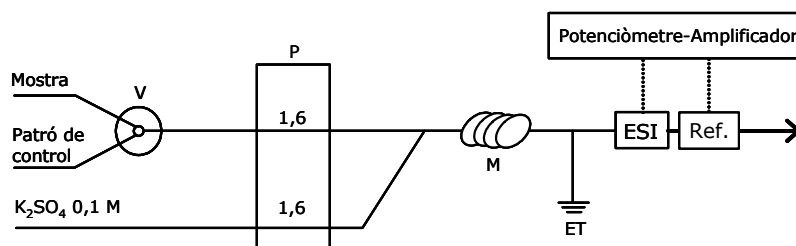


Figura 2.25 Esquema del sistema de mesura en configuració bicanal. (P) Bomba peristàtica; (V) vàlvula selectora; (M) tub de mescla de 20 cm; (ET) elèctrode de terra; (ESI) elèctrode selectiu d'isocianurat (membrana DBP); (Ref.) elèctrode de referència Ag/AgCl.

De forma general, la solució condicionadora ha de presentar una adequada conductivitat i, a més, la interferència de l'electròlit emprat ha de ser baixa ja que aquesta solució estarà en contacte permanent amb la membrana sensora. L'estudi d'interferència realitzat (v. figura

2.18), demostra la petita influència de l'anió sulfat en la resposta del sensor. Per aquesta raó es prepara una solució condicionadora de sulfat potàssic a una concentració de 0,1 M. El cabal d'aquesta solució és igual que el dels altres canals per evitar problemes que podrien sorgir per manca d'homogeneïtat de la mescla. El tub de mescla de 20 cm de longitud assegura la homogeneïtat de la solució que arriba al detector.

El registre de la figura 2.26 correspon a l'anàlisi de mostres de procés utilitzant el sistema de mesura amb configuració bicanal. Les mostres analitzades són d'un procés real de fabricació on s'ha utilitzat àcid cianúric d'origen comercial. El procés de producció d'isocianurat sòdic varia en funció de l'estoc de matèries primeres que disposa l'empresa, el que significa que és una de les fonts de variabilitat del procés. Així es denomina àcid comercial al producte no fabricat en la pròpia empresa del qual es desconeix, a priori, les impureses presents i que podrien ser causa d'interferència en el senyal del sensor.

La Taula 2.6 presenta la relació de concentracions de les diferents mostres reals avaluades; el mostreig s'inicia a partir de la quarta saca d'àcid cianúric afegida al tanc de reacció.

El patró de control es prepara per pesada utilitzant àcid cianúric comercial i la mateixa aigua utilitzada pel procés de fabricació a fi de minimitzar les dissimilituds entre mostres per efecte de matriu. El senyal del patró de control defineix el potencial de referència amb una relació òptima de 0,959.

Taula 2.6: Relació de concentracions analitzades. Mostres reals del procés de fabricació.

Mostra	NaOH/AC (pes)
1	1,759
2	1,366
3	1,261
4	0,973
5	0,968
6	0,960
PC	0,959

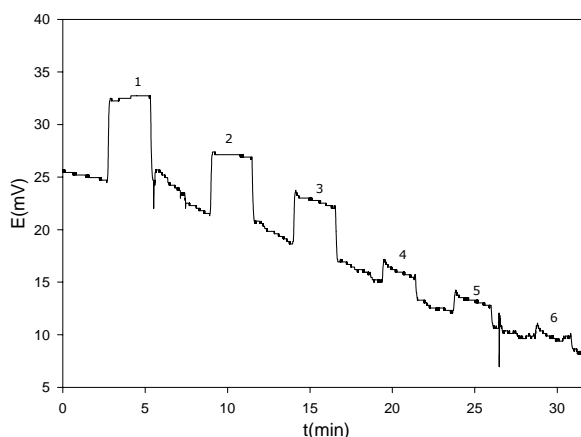


Figura 2.26 Registre obtingut utilitzant un sistema de configuració bicanal.

Els resultats obtinguts demostren, una vegada més, la disminució progressiva dels pics quan la relació de concentració s'aproxima a la del patró de referència (línia base). En aquest cas el

potencial de la mostra i el patró presenten una deriva similar. Així, si únicament varia la quantitat d'àcid cianúric (i , consegüentment, H_2AC^-), aquesta diferència es correspon a la variació de concentració de l'espècie principal. L'ajust de la matriu del patró de control millora els resultats finals obtinguts ja que s'escurça la diferència entre el patró de control i la mostra final del procés.

Al llarg de l'estudi realitzat amb el sistema bicanal, s'ha observat que no acaba de solucionar-se el problema de la deriva i demostra que introduir un canal auxiliar per minimitzar l'efecte agressiu del medi, no soluciona totalment el problema de deriva del senyal i planteja que podrien existir altres factors relacionats amb l'elèctrode indicador, l'elèctrode de referència o el terra. A continuació s'enumeren possibles focus de la deriva i diferents alternatives assajades (taula 2.7).

Taula 2.7: Causes de la deriva dels elèctrodes i solucions plantejades per minimitzar-la.

ELÈCTRODE	ORIGEN	PROPOSTA	SOLUCIÓ DEFINITIVA?
REFERÈNCIA (Ag/AgCl)	Contaminació de la solució interna de l'elèctrode de referència per hidroxils i alteració del potencial de referència	Col·locació de l'elèctrode de referència al canal auxiliar de sulfat potàssic Utilitzar un elèctrode de referència sense referència interna líquida: ESI clorur o nitrat	NO NO per la variabilitat de la matriu
INDICADOR (D'ISOCIANURAT)	Degradació progressiva dels components de la membrana	Condicionament continuat i conservació dels elèctrodes amb una solució saturada d'isocianurat a pH 9	PARCIAL
TERRA (D'ACER INOXIDABLE)	Corrosió progressiva de l'elèctrode de terra	Verificació de l'estat de l'elèctrode, cal definir un protocol de manteniment o utilitzar un material de major resistència a l'atac químic	PARCIAL

Com ja hem vist, tot i que serà irremediable l'atac químic dels components de la membrana, la diferent naturalesa química dels plastificants emprats pot reduir l'efecte de l'agressivitat del medi de mesura. Per avaluar si existeix un efecte del plastificant en l'estabilitat de la resposta de l'elèctrode, es realitza un estudi comparatiu del temps d'estabilització del senyal de l'elèctrode de dos membranes diferents: membrana DBP (emprada en els registres presentats fins ara) i la membrana TEHP. Cal precisar que és normal una deriva inicial de l'elèctrode en submergir-lo en la solució de mesura per l'equilibrament del contingut d'aigua de la membrana.¹¹ El procediment consisteix en determinar el temps necessari per estabilitzar el

potencial de referència (patró de control). El sistema de mesura llegeix contínuament un patró de control amb la composició òptima i es realitza una mesura discreta del potencial a un determinat temps. En la representació gràfica (figura 2.27), s'observa l'evolució del senyal al llarg del temps.

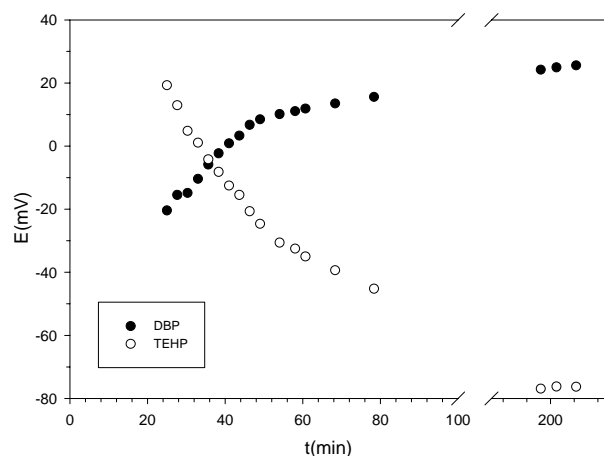


Figura 2.27 Avaluació del temps d'estabilització de les membranes DBP i TEHP. (elèctrodes guardats en sec).

Els resultats demostren la variabilitat de la resposta que poden presentar diferents membranes. Generalitzar i definir el comportament de les membranes sensores és difícil quan el medi de mesura (pH extremadament bàsic, agressiu) condiona la resposta de l'elèctrode. En aquest estudi, s'observa la tendència dels elèctrodes a definir un potencial constant. Es mostra el diferent comportament de les membranes avaluades i s'observa com l'elèctrode amb la membrana TEHP precisa d'un temps d'estabilització major. S'observa que la variació total en 200 minuts és de 100 mV el que demostra que la deriva d'aquest dispositiu és important. En contraposició, l'estabilització de la membrana DBP és molt més ràpida ja que a partir de 60 minuts la variació total fins al final de l'estudi només ha estat de 10 mV. Aquesta deriva inicial dels elèctrodes fins a l'estabilització del senyal explicaria, en molt casos, la variabilitat de la deriva observada en les experiències de monitorització realitzades.

Guardar els elèctrodes en solució aquosa permet condicionar la membrana sensora en el medi de treball (hidratació de la membrana), afavorint el procés d'extracció de l'espècie principal en el moment de la detecció. Aquest fet influenciarà directament el temps de resposta.

A continuació es presenten els resultats d'un estudi similar a l'anterior però en guardar els elèctrodes en aigua destil·lada.

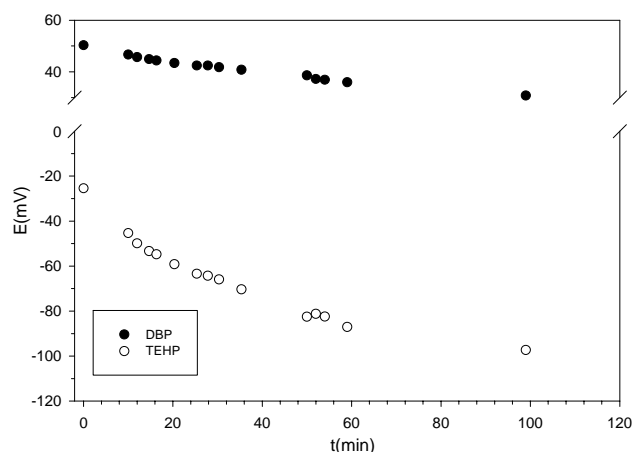


Figura 2.28 Avaluació del temps d'estabilització de les membranes DBP i TEHP. (Elèctrodes guardats en solució).

El gràfic (figura 2.28) demostra com el temps d'estabilització és menor en les dues membranes, sobretot en el cas de la membrana DBP, on el senyal és estable des de l'inici de la prova (mínima deriva ≈ 11 mV). Tot i que la membrana TEHP presenta igualment una deriva inicial, s'obté una notable millora en la estabilitat de l'elèctrode.

De l'estudi es pot concloure que és aconsellable guardar els elèctrodes en solució aquosa a fi de minimitzar la deriva inicial dels dispositius. Igualment, el medi concentrat de NaOH influeix en la resposta dels elèctrodes i, segons els resultats de l'estudi, és necessari un temps previ de condicionament dels dispositius abans d'iniciar l'anàlisi de mostres. Aquest temps preanàlisi no és un inconvenient per l'aplicació final del sistema d'anàlisi, ja que el procés de dissolució de l'àcid isocianúric no és immediat i transcorre un cert temps abans de poder analitzar la primera mostra. Així, en aquest interval d'espera, el potencial de referència mesurat per l'analitzador es pot estabilitzar.

2.3.6 Validació del sistema

Una vegada establerta la configuració del sistema de mesura i les condicions de treball es procedeix al tractament exhaustiu de mostres reals subministrades per l'empresa DELSA. Per a la validació del sistema es realitza una comparació crítica entre els resultats obtinguts pels elèctrodes dissenyats i per valoració potenciomètrica. S'utilitzarà un elèctrode selectiu amb membrana DBP ja que el temps d'estabilització inicial és menor i, per tant, es redueix notablement el consum de reactius. A més, la interferència de l'anió clorur en aquesta membrana és menor.

Com s'ha comentat en anteriors ocasions, l'àcid isocianúric utilitzat en la producció d'isocianurat sòdic pot tenir diferents procedències (hi ha la possibilitat d'utilitzar fins a quatre tipus) i inclús la mescla entre ells és freqüent. L'ús d'un o altre àcid en el procés de síntesi està condicionat per la disponibilitat del producte i pel preu del mercat.

En el present treball s'han estudiat nombroses situacions representatives del procés de producció. A continuació es presentaran els casos més significatius que han definit les pautes de desenvolupament del sistema analític.

La figura 2.29 presenta el resultat del seguiment d'un conjunt de mostres d'un procés de producció on s'utilitza una mescla d'àcid isocianúric fabricat per Delsa (AC DELSA) i un altre d'origen comercial (desconegut). La proporció d'àcids en la mescla no és la mateixa, fet que impossibilita definir la naturalesa de la impuresa i establir-ne la concentració. Per realitzar la simulació de control, s'empra com a patró de referència una mostra real d'un procés de fabricació anterior. Així es reproduceix el medi de mesura amb un patró afí a les condicions de producció a gran escala i es minimitza el problema de matriu.

Taula 2.8: Relació de les concentracions analitzades. Mostres reals del procés de fabricació.

Mostra	NaOH/AC (pes)
1	1,497
2	1,247
3	1,098
4	0,957
PC	0,962

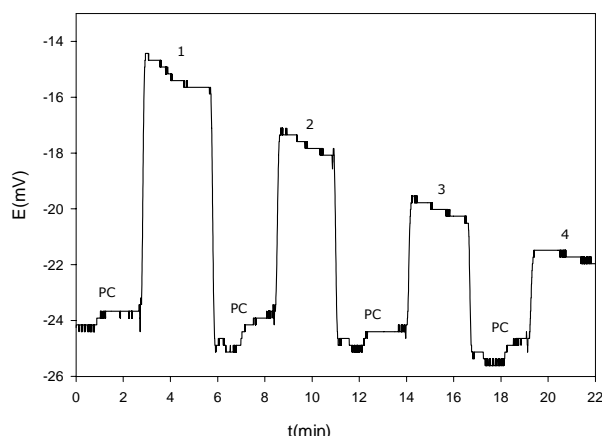


Figura 2.29 Anàlisi de mostres reals de procés on s'ha emprat una mescla d'àcid de DELSA i un àcid comercial *no identificat*. Patró de control: mostra real (AC DELSA).

No obstant això, el resultat mostra que existeixen diferències significatives entre mostres que tenen continguts molt semblants (vegeu la diferència de 3 mV de la mostra final 4 respecte el patró de control). Aquests resultats experimentals permeten formular la hipòtesi que l'elèctrode detecta la presència d'impureses aniòniques en el patró de control. Aquesta premisa queda reafirmada pel fet que l'àcid DELSA (component principal del patró de control) s'obté

per hidròlisi amb àcid clorhídric i possiblement el procés de rentat realitzat després de la fabricació de l'àcid no ha estat suficient per eliminar els clorurs.

Es desconeix quin és l'àcid comercial utilitzat en el procés de fabricació a gran escala, però al ser un producte comercial sec garanteix, teòricament, una major puresa. El procés de producció avaluat és el resultat de la mescla d'ambdós àcids; la qualitat d'un dels reactius compensaria la baixa puresa de l'altre fet que explicaria que el patró de control obtingut únicament amb un àcid impurificat en clorurs marqués aquesta diferència de senyal.

2.3.6.1 SELECCIÓ DEL PATRÓ DE CONTROL

La varietat d'àcids que s'utilitzen com a matèria primera en el procés de fabricació d'isocianurat sòdic provoca la introducció de quantitats desconegudes d'ions interferents (Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-} , majoritàriament) que poden dificultar, en major o menor grau, l'ajust final patró-mostra mitjançant el mètode desenvolupat. Aquest fet provoca que, per realitzar un seguiment fiable del procés industrial, sigui necessari la preparació d'un patró de control que no sols tingui la composició òptima desitjada sinó també una matriu el més similar possible al de les mostres a analitzar. Això exigeix conèixer en tot moment i amb exactitud la procedència de l'àcid cianúric utilitzat. Aquesta conclusió és producte dels resultats obtinguts durant l'experimentació amb mostres reals proporcionades per l'empresa DELSA.

Aquest problema es resol si es garanteix la qualitat de les matèries primeres utilitzades per part de l'empresa o si es realitza una identificació i control rigorós de l'àcid utilitzat en cada procés. Conèixer exactament quina és la font i la naturalesa dels ions interferents permet elaborar un patró de control de composició òptima i afí al procés de fabricació a monitoritzar. Per això, per conèixer la variabilitat real de les matèries primeres es realitza a continuació un estudi comparatiu dels àcids a fi d'analitzar l'efecte de les impureses en la resposta de l'elèctrode.

El següent gràfic mostra les diferències que detecta el sensor en l'anàlisi i comparació dels àcids comercials. La composició de les mostres és molt similar i s'assignen les diferències en senyal observades a la presència d'anions interferents.

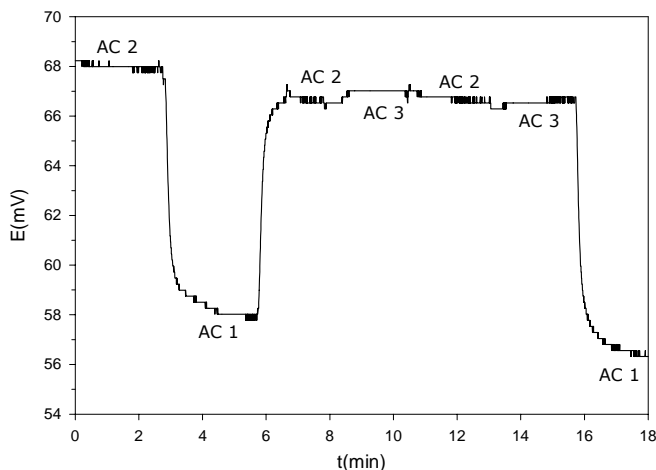


Figura 2.30 Anàlisi dels diferents àcids comercials utilitzats en el procés de fabricació d'isocianurat sòdic. Composició: AC1=0,974; AC2=0,980; AC3=0,975.

La figura 2.30 ressalta la diferència de potencial obtinguda, de l'ordre de 10 mV, de l'àcid AC1. Aquesta davallada de potencial s'explica suposant que AC1 presenta una impuresa notable en nitrat (o clorur) respecte als altres dos àcids. En canvi, els àcids AC2 i AC3 no presenten diferències destacables. La màxima informació que disposa l'empresa, atesa la confidencialitat dels processos de fabricació de la matèria primera, és que dos dels tres àcids comercials s'obtenen per hidròlisi amb àcid sulfúric i un amb àcid nítric. Aquesta informació justificaria els resultats de l'elèctrode, i es conclou que AC2 i AC3 contenen impureses de sulfat. Segons els resultats obtinguts, a la següent taula 2.9 es relacionen la naturalesa de la interferència amb les diferents matèries primeres.

Taula 2.9 Àcids isocianúrics (AC) avaluats

REACTIU ÀCID	IMPURESA
AC DELSA	Cl ⁻ , amelida
AC1	NO ₃ ⁻
AC2	SO ₄ ²⁻
AC3	SO ₄ ²⁻
AC4	Puresa>98%

Una primera reflexió sobre aquest estudi permet predir que és possible preparar un patró de control sintètic representatiu del procés a monitoritzar si s'està informat sobre l'àcid utilitzat

en el procés de fabricació. Tot i que el problema no queda resolt si en el procés de producció es realitza una mescla d'àcids.

En l'obtenció d'isocianurat sòdic, DELSA utilitza generalment l'àcid cianúric de producció pròpia. La puresa del producte resultant es controla de forma periòdica per mesura conductimètrica de la quantitat de clorurs. Normalment la quantitat de clorurs que conté el producte acabat és relativament constant, però errors en l'etapa de rentat provoquen variacions de la puresa de l'àcid (contingut de clorurs entre 0,03-0,51%). Aquest seria un cas especialment greu si es pensa en el control del procés de producció mitjançant el sistema en estudi ja que novament hi hauria una fluctuació contínua de la composició d'espècies interferents en el procés. La figura 2.31 presenta el resultat de l'avaluació de la diferència de senyal que s'obté en comparar àcid cianúric pur (AC4) amb AC DELSA que conté el màxim nivell d'impuresa permès per la síntesi d'isocianurat (0,51% Cl⁻) i AC1 que conté nitrat com a impuresa. Aquesta comparació ens dóna una idea de quina és la màxima desviació, en termes de potencial mesurat, que pot provocar la presència de clorurs en el senyal de l'elèctrode.

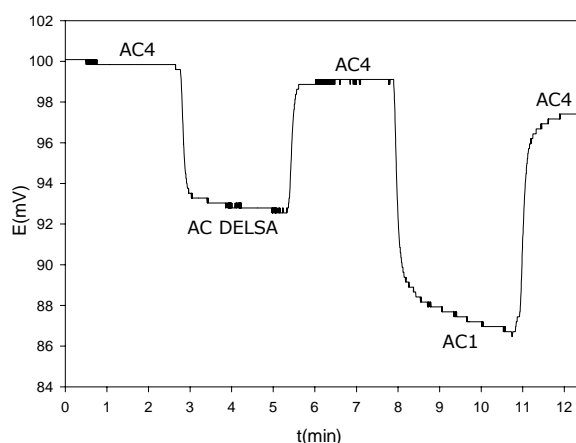


Figura 2.31 Comparació dels diferents àcids isocianúrics de procés amb una patró de l'àcid d'elevada puresa (AC4). Relació de concentració (en pes) de cada mostra: AC DELSA=0,970; AC4=0,960; AC1=0,970.

S'observa que la interferència dels clorurs en el senyal és important i es conclou que en cas d'usar un patró sintètic pur d'àcid cianúric com a patró de control, es determinaria erròniament el punt final de producció. Al mateix temps es mostra les diferències en senyal entre el patró sintètic i AC1; la diferència (de aprox. 12 mV) té una relació directa amb l'important nivell d'interferència en nitrats de l'àcid comercial.

En una situació real, la fiabilitat del mètode de control dependrà de la puresa de la matèria prima i de la seva uniformitat. Per verificar l'efecte real de la variació del contingut d'interferent, es va dissenyar una experiència que simula les condicions reals de producció on

pot haver-hi una variació contínua de la concentració espècies interferents en el medi (s'avalua nitrat i clorur). La mostra de referència es prepara amb AC DELSA que conté 500 ppm de Cl⁻. S'analitza consecutivament la mateixa mostra a la qual s'addiciona quantitats creixents d'espècie interferent. Les concentracions assajades intenten extrapolar la variabilitat màxima al llarg del procés real de producció. Per aquest estudi es torna a fer ús de dos elèctrodes selectius basats en DBP i TEHP. Això ens permet realitzar una valoració de la sensibilitat de les membranes a l'espècie interferent en condicions reals de treball i en flux continu.

La figura 2.32 mostra que el senyal de l'elèctrode es veu modificat en funció de la sensibilitat a l'espècie interferent. D'aquests resultats se n'extreu una visió qualitativa de l'error comès en la detecció del punt final de producció.

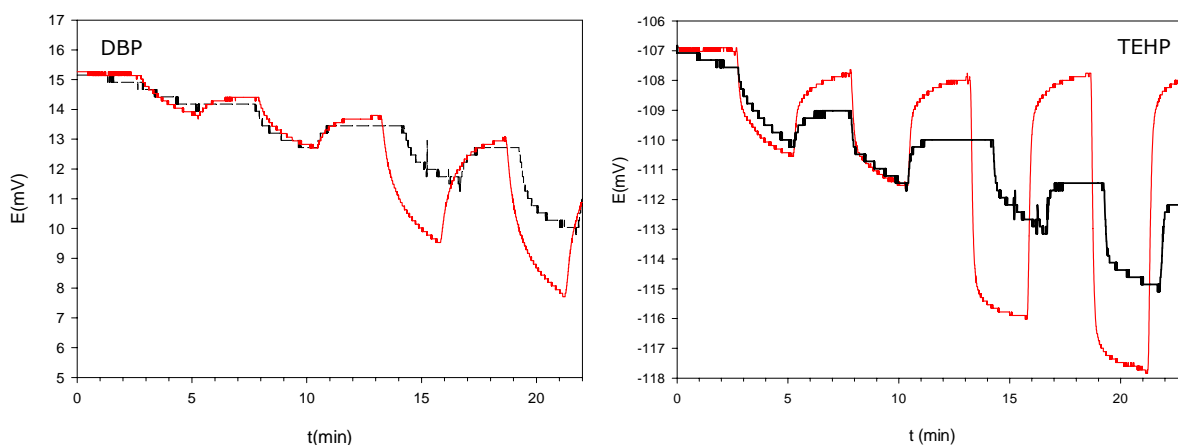


Figura 2.32 Monitorització d'una mostra de procés a la qual es modifica gradualment la concentració de espècie interferent. Addició d'interferència: Clorur (—) : 100-400-600-900 ppm; nitrat(—): 10-25-50-75 ppm.

S'observa novament, per ambdues membranes, que la interferència potencialment més important en la resposta de l'elèctrode d'isocianurat prové de l'anió nitrat. Si la concentració en el medi és de 10 ppm pot provocar, si no es té en compte al preparar la solució de control, diferències de potencial considerables entre patrons d'ídèntica relació NaOH/AC_{TOTAL} (pes). D'altra banda, l'efecte de l'ió clorur en la resposta de l'elèctrode és menor en comparació a la de nitrat.

Pel que fa referència a l'efecte del plastificant, s'observa una major influència de la interferència en la membrana TEHP. Tot i que en estudis anteriors la membrana DBP presentava major selectivitat (§ 2.3.2.2), les diferències no eren tan significatives. Aquest fet pot ser degut a què el temps d'ús de la membrana DBP és superior al de la TEHP. Per

verificar-ho es van preparar nous elèctrodes amb DBP i les diferències de comportament entre les membranes van desaparèixer pràcticament.

2.4 CONCLUSIONS

Del treball presentat, les conclusions més destacades són:

1 La sensibilitat de l'elèctrode construït basat en un parell iònic de tetraoctilamoní amb l'espècie dihidrogenisocianurat és de -45 mV/dèc. De l'estudi d'interferència dels ions comunament presents en el procés de producció, es constata l'efecte negatiu de l'ió nitrat i clorur en la resposta del elèctrode mentre que l'anió sulfat és el que mostra menys interferència.

2 De l'estudi de la influència del medi de treball (sosa concentrada), s'ha observat que l'efecte en les propietats de l'elèctrode és important i es fa recomanable la conservació dels sensors en una solució condicionadora menys agressiva (solució saturada d'isocianurat sòdic o aigua destil·lada) durant els períodes d'inactivitat.

3 S'ha demostrat la possibilitat d'utilitzar elèctrodes de configuració convencional per realitzar simulacions de mesures *in-line*. Tot i que s'han obtingut resultats satisfactoris en el control de processos reals de fabricació, aquesta configuració no és prou robusta atesa la impossibilitat de realitzar adequadament la correcció de la deriva del senyal del sensor.

4 La configuració definitiva del sistema de flux és bicanal. Aquesta configuració permet minimitzar la diferència força iònica a la interfase patró control/mostra i redueix l'agressivitat del medi de mesura. El control del procés es realitza mitjançant la comparació del senyal d'un patró de control (que conté la composició òptima) amb l'obtingut amb una mostra de procés. Aquesta mesura relativa permet eliminar alhora els problemes de deriva dels dispositius dissenyats.

5 De la validació de l'analitzador amb mostres reals de procés, es conclou que la fiabilitat del mètode de control dependrà de la puresa de la matèria prima i de la seva uniformitat. S'ha fet palesa la necessitat d'utilitzar un patró de control amb una relació òptima (NaOH/AC) i una matriu amb un perfil d'interferències adequat (Cl^- , NO_3^- o SO_4^{2-}) per a què el control del procés sigui eficaç.

2.5 BIBLIOGRAFIA

1. Espigares García, M.; Pérez López, J. A. *Aspectos sanitarios del estudio de las aguas*. Granada: Universidad de Granada, 1985.
2. Martínez, T. T.; Long, C. "Explosion Risk from Swimming Pool Chlorinators and Review of Chlorine Toxicity". *Journal of Toxicology-Clinical Toxicology* 33, núm.4 (1995): 349-354.
3. Krenzelok, E.; Mrvos, R. "Chlorine Chloramine". *Journal of Toxicology-Clinical Toxicology* 33, núm.4 (1995): 355-357.
4. Pinto, G.; Rohrig, B. "Use of chloroisocyanurates for disinfection of water - Application of miscellaneous general chemistry topics". *Journal of Chemical Education* 80, núm.1 (2003): 41-44.
5. Burakevich, J. V. *Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology*. 7 vol.pp397-410 3rd ed. Wiley-Interscience Publication. 1979
6. Canelli, E. "Chemical, Bacteriological, and Toxicological Properties of Cyanuric Acid and Chlorinated Isocyanurates As Applied to Swimming Pool Disinfection - Review". *American Journal of Public Health* 64, núm.2 (1974): 155-162.
7. Lester Pinsky, M. Isocyanurate specific electrode and method of analysis and quaternary ammonium isocyanuric acid salts therefore. FMC Corporation. [885,499]. 1978. Philadelphia, EEUU.
8. Pons, S. "Construcción y desarrollo del electrodo selectivo del ion isocianurato". Terrassa: Escola Tècnica Industrial, 1992. Projecte de final de carrera
9. Amman, D. *Ion-Selective Microelectrodes. Principles, Design and Application*. Berlin Heidelberg New York Tokyo: Springer-Verlag, 1986.
10. Moody, G. J.; Oke, R. B.; Thomas, J. D. R. "Calcium-Sensitive Electrode Based on A Liquid Ion Exchanger in A Poly(Vinyl-Chloride) Matrix". *Analyst* 95, núm.1136 (1970): 910-8.
11. Alegret, S.; Florido, A. "Response Characteristics of Conductive Polymer Composite Substrate All-Solid-State Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes in Aerated and Nitrogen-Saturated Solutions". *Analyst* 116, núm.5 (1991): 473-476.
12. Machado, A. A. S. C. "Conductive Epoxy-Based Ion-Selective Electrodes". *Analyst* 119, núm.11 (1994): 2263-2274.
13. Van den Winkel, P.; Mertens, J.; Massart, D. L. "Streaming potentials in automatic potentiometric systems". *Analytical Chemistry* 46, núm.12 (1974): 1765-1768.
14. Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J. *et al.* "Flow-through tubular PVC matrix membrane electrode without inner reference solution for flow injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 164, (1984): 147-152.
15. Chaniotakis, N. A.; Jurkschat, K.; Ruhlmann, A. "Potentiometric Phosphate Selective Electrode Based on A Multidendate Tin(IV) Carrier". *Analytica Chimica Acta* 282, núm.2 (1993): 345-352.
16. Pérez, M. D.; Marín, L. P.; Quintana, J. C. *et al.* "Influence of different plasticizers on the response of chemical sensors based on polymeric membranes for nitrate ion determination". *Sensors and Actuators B-Chemical* 89, núm.3 (2003): 262-268.
17. Horvai, G.; Graf, E.; Toth, K. *et al.* "Plasticized Poly(vinyl-Chloride) Properties and Characteristics of Valinomycin Electrodes .1. High-Frequency Resistances and Dielectric-Properties". *Analytical Chemistry* 58, núm.13 (1986): 2735-2740.
18. Bakker, E.; Pretsch, E.; Bühlmann, P. "Selectivity of Potentiometric Ion Sensors". *Analytical Chemistry* 72, núm.6 (2000): 1127-1133.

19. Wegmann, D.; Weiss, H.; Ammann, D. *et al.* "Anion-Selective Liquid Membrane Electrodes Based on Lipophilic Quaternary Ammonium-Compounds". *Mikrochimica Acta* 3, núm.1-2 (1984): 1-16.
20. Marcus, Y.; Kamlet, M. J.; Taft, R. W. "Linear Solvation Energy Relationships - Standard Molar Gibbs Free-Energies and Enthalpies of Transfer of Ions from Water Into Nonaqueous Solvents". *Journal of Physical Chemistry* 92, núm.12 (1988): 3613-3622.
21. Cammann, K.; Rechnitz, G. A. "Exchange Kinetics at Ion-Selective Membrane Electrodes". *Analytical Chemistry* 48, núm.6 (1976): 856-862.
22. Toth, K.; Fucsko, J.; Lindner, E. *et al.* "Potentiometric detection in flow analysis". *Analytica Chimica Acta* 179, (1986): 359-370.
23. Casassas, E. and Alegret, S. *Compendi de nomenclatura de química analítica*. pp 43 IEC, 1987. Monografies de Secció de Ciències
24. Dybko, A. "Errors in chemical sensor measurements". *Sensors [online computer file]* 1, núm.1 (2001): 29-37.

CAPÍTOL 3. Analitzador d'ió nitrat



CAPÍTOL 3

Desenvolupament d'un analitzador automàtic per a la monitorització *on-line* de nitrat en aigües residuals

3.1 INTRODUCCIÓ

Els nitrats provinents de les aigües residuals urbanes i els derivats de l'activitat agrícola, representen un problema important de salut pública ja que contaminen els aqüífers cada vegada més necessaris per a l'abastament d'aigua potable.

En els darrers anys, la determinació de nitrat ha passat de ser un indicador ocasional de la qualitat de l'aigua a ser un paràmetre regulat i controlat sistemàticament. A nivell europeu, la directriu 91/676/CE té l'objectiu de protegir la qualitat de les aigües subterrànies front de la contaminació difusa per nitrat derivada de l'ús intensiu de fertilitzants i de l'abocament incontrolat de purins. D'altra banda, la directriu 91/271/CE, que ha estat revisada per donar pas a la directriu 98/15/CE, obliga la reducció del nitrogen (en forma de nitrogen orgànic, amoniacal, nitrats i nitrats) de les aigües residuals urbanes.

3.1.1 Tractament d'aigües residuals

Una estació depuradora d'aigües residuals, EDAR, no és altra cosa que una instal·lació formada per un conjunt de basses i tancs on l'aigua bruta es sotmet a diversos processos fisicoquímics i/o biològics a fi d'extreure la brutícia i els contaminants que la fan inservible per al seu ús o malmeten la vida dels ecosistemes aquàtics. Es poden distingir entre EDARs urbanes o industrials segons l'origen de l'afluent de la depuradora. La figura 3.1 representa de forma esquemàtica una estació de tractament d'aigües residuals convencional. De forma

general, el procés global de depuració consisteix en una primera etapa de *pretractament físic i/o químic* per eliminar els sòlids i la matèria orgànica sedimentable.

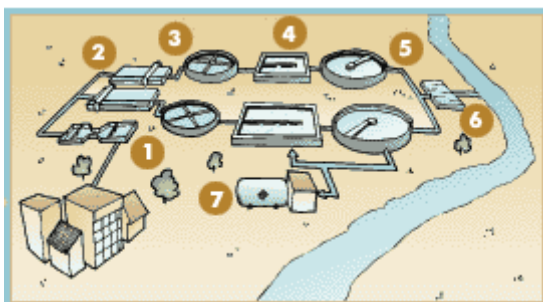


Figura 3.1 EDAR. (1) Col·lector d'aigua; (2-3) tractament físic i/o químic (sedimentació dels sòlids en suspensió/reducció de la DBO); (4) tractament secundari (eliminació de càrrega contaminant per mitjans biològics); (5) separació dels fangs secundaris; (6) abocament; (7) línia de fangs.

Posteriorment, es dona l'etapa més important anomenada *tractament secundari* on, mitjançant processos biològics naturals, es dona la degradació de la matèria orgànica. Finalment, es realitza una nova decantació a fi d'assolir una bona separació entre l'aigua tractada i la biomassa present. A partir d'aquest punt s'obre una nova línia de tractament per tal de processar els fangs o llots generats. Els fangs de depuradora es caracteritzen pel seu alt contingut en aigua fet que provoca que sigui més difícil el seu maneig i abocament final. Per aquesta raó, el tractament dels fangs en la mateixa planta de depuració consisteix bàsicament en la disminució del seu volum i fermentabilitat mitjançant processos de deshidratació, d'espessiment, de condicionament i d'estabilització. Per últim, si l'aigua ha de ser utilitzada per activitats agrícoles (reg) es realitza un procés d'afinament i desinfecció (*tractament terciari*). Aquest procés té la finalitat d'eliminar determinats contaminants específics que romanen després del tractament secundari, com són els metalls pesants, el fòsfor, el nitrogen, els isòtops radioactius, etc. S'utilitzen diversos mètodes específics (intercanvi iònic, ultrafiltració, osmosi inversa, etc) que són molt cars.

3.1.2 Eliminació biològica de nitrogen

Quan l'EDAR es fixa com a objectiu l'eliminació biològica del nitrogen, cal adequar el sistema convencional de llots activats a les diferents reaccions del procés de nitrificació-desnitrificació.

El procés consisteix, primer, en una etapa de nitrificació on hi ha la conversió d'amoni a nitrat a través de l'intermediari NO_2^- per via aeròbia i gràcies a l'acció de bacteries nitrificants autòtrofes. Simultàniament a aquest procés té lloc una disminució de la matèria orgànica.

L'eficàcia de l'etapa dependrà, entre altres, de l'edat del fang, del nivell d'oxigen dissolt (OD), de la temperatura i del pH.

En una segona fase es produeix la desnitrificació on el NO_3^- és transformat a N_2 i/o N_2O . En condicions anòxiques, els microorganismes desnitrificants (normalment heteròtrofs) utilitzen el nitrat com a acceptor d'electrons i la matèria orgànica com a font de carboni. Finalment, per eliminar el N_2 del sistema, hi ha un tanc d'airejament on es desgasifiquen els floculs anòxics produint unes condicions ideals per a la sedimentació.¹ Aquest procés es pot dur a terme en reactors de pel·lícula biològica (biodiscs, filtres de percolació, etc) o reactors que contenen la biomassa en suspensió. Un sistema de biomassa en suspensió amb dos sedimentadors permet mantenir les dues poblacions bacterianes separades. Les principals característiques d'aquest procés d'eliminació biològica de nitrogen són: eficàcia elevada, estabilitat del procés i cost moderat.

3.1.3 Monitorització de nitrat en una planta depuradora industrial

El treball que es presenta a continuació té com a objectiu global el desenvolupament de sistemes analítics automatitzats per monitoritzar processos de nitrificació-desnitrificació involucrats en el tractament d'aigües residuals. El primer cas model per verificar l'operativitat d'aquests analitzadors, és la monitorització *on-line* de nitrat en l'etapa de nitrificació d'una planta de tractament d'aigües residuals industrials.

El procés de depuració avaluat (dissenyat pel Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma de Barcelona) consisteix en dues etapes consecutives de nitrificació i desnitrificació (figura 3.2). El tractament es realitza a dos efluents residuals de diferent composició generats en una mateixa indústria: un conté matèria orgànica fàcilment biodegradable i, l'altre, una elevada concentració de nitrogen amoniacal (5000 ppm N-NH_4^+) exempt de matèria orgànica. La planta pilot avaluada (dissenyada per a l'empresa Freixenet SL) està situada a Sant Sadurní d'Anoia. Aquesta està instal·lada en una construcció d'obra ubicada al costat dels tancs de tractament fisicoquímics el que permet reproduir la variabilitat real dels dos efluents industrials. Aquest recinte disposa d'un sistema combinat d'aire condicionat i calefacció que possibilita regular la temperatura a l'interior.

El control i seguiment del tractament secundari es realitza a través de diferents sistemes sensors de pH, redox, oxigen i temperatura, i per la mesura del cabal dels afluents.

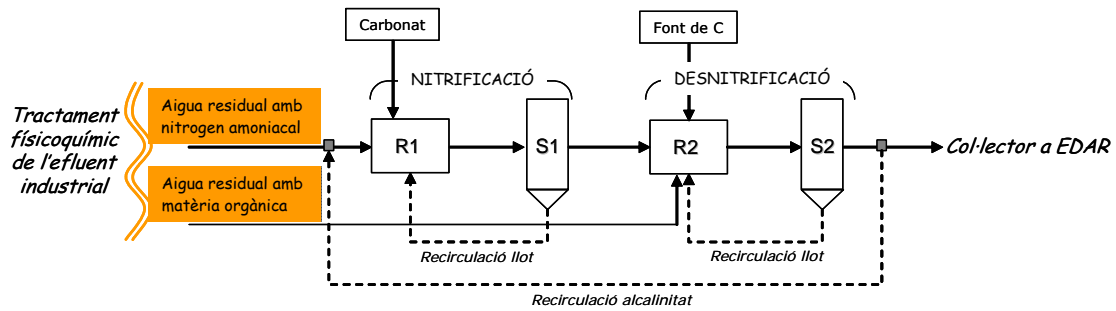


Figura 3.2 Esquema de la planta pilot de l'etapa de tractament biològic. R1: procés biològic de nitrificació (reactor aeròbic); R2:procés biològic de desnitrificació (reactor anòxic); S1 i S2 són sedimentadors que serveixen per a separar ambdues biomasses especialitzades.

CARRERA durant l'estudi i optimització de la planta (pilot) va concloure la necessitat d'addicionar:²

A l'etapa de *nitrificació*: una font d'alcalinitat (en forma de carbonat sòdic) per aportar el carboni inorgànic a les bactèries nitrificants i per a estabilitzar el pH (interval òptim 7,5-8). L'efluent industrial tractat és el d'elevada càrrega de nitrogen amoniacal.

A l'etapa de *desnitrificació*: un aport de matèria orgànica fàcilment biodegradable perquè les bactèries desnitrificants puguin proliferar adequadament. La DQO (en forma d'etanol) usada prové de l'aigua residual que conté matèria orgànica. S'addiciona una font complementària de carboni (metanol o etanol).

En la figura 3.3, es pot veure una fotografia de l'interior on es poden observar els diferents reactors de tanc agitat, els sistemes d'addició de reactiu carbonat sòdic (1), els circuits de les solucions i els diferents actuadors hidrodinàmics (bombes, vàlvules, etc). S'observa en la figura que hi ha quatre reactors (dos a cada etapa) per aconseguir una major versatilitat del sistema i flexibilitat en el manteniment.³

A la part dreta de la figura 3.3, es mostra un dels sedimentadors (2). És aquí on es realitza la presa de mostra per a l'analitzador ja que així es redueixen els problemes de filtrat provocats per la matèria en suspensió. La concentració de l'analit en el sedimentadors és la mateixa que en el reactors a causa de l'elevat temps de residència del procés.



Figura 3.3 Fotografia de la planta pilot de tractament.

3.1.3.1 PARÀMETRES CLAU PER AL DESENVOLUPAMENT DEL SISTEMA ANALÍTIC: DESCRIPCIÓ DEL PROCÉS

La composició bàsica de les dues aigües residuals industrials es resumeix a la taula 3.1. Com es pot observar, la concentració de nitrogen amoniacal és de 4000 a 6000 ppm, mentre que la concentració de DQO és de 1300-1500 ppm en l'aigua residual amb matèria orgànica. Aquesta matèria orgànica és bàsicament etanol i, per tant, fàcilment biodegradable. Es pot observar també l'elevada càrrega iònica provocada pels anions sulfat, clorur i, en menor proporció, el fluorur.

Taula 3.1: Composició dels dos afluents residuals.³

COMPONENT	AIGUA RESIDUAL AMONIAICAL (PPM)	AIGUA RESIDUAL AMB MATÈRIA ORGÀNICA (PPM)
DQO	50	1300-1500
N-NH ₄ ⁺	4000-6000	0
F ⁻	30-50	0
Cl ⁻	500-600	700-1000
SO ₄ ²⁻	15000-20000	300-800

Com ja s'ha comentat, l'afluent de la planta pilot conté menys alcalinitat de la necessària per a la nitrificació. Aleshores, és imprescindible l'addició de carboni inorgànic en el medi. En les condicions d'operació òptimes del procés (pH, temperatura, relació òptima DQO/N), la conversió d'amoni a nitrat seria total. En canvi, si el procés perd eficàcia es produeix l'acumulació de nitrogen amoniacal i, consegüentment, la inhibició de la nitrificació. Això provocaria fluctuacions anòmales de la concentració de les espècies involucrades en el bioprocés (amoni, nitrat i nitrit) i la inactivació del procés de depuració. La inhibició de la nitrificació per substrat (NH₃ o HNO₂) és el principal problema que presenta el tractament biològic d'un afluent amb elevada càrrega amoniacal.⁴

Per prosseguir correctament el tractament, en l'etapa de desnitrificació és clau una addició externa de carboni quan l'aigua residual conté una baixa relació DQO/N. Si aquest aport no és suficient es produeix una acumulació del nitrogen oxidat (nitrit i nitrat) i, si està en excés, es consumiria tot el nitrogen oxidat, però es produiria un abocament indesitjat de matèria orgànica al riu i un escreix de biomassa. Per definir una relació òptima DQO/N per a la desnitrificació cal saber quina és la concentració de nitrogen oxidat a l'entrada del reactor. En condicions normals de funcionament, la concentració de nitrit a l'entrada del sistema desnitrificant és completament despreciable respecte a la de nitrat. En aquest cas, la mesura

de la concentració de nitrat és suficient. Amb aquesta informació es pot instal·lar un llaç de control automàtic que reguli el cabal de font externa de carboni per aconseguir l'adequada relació DQO/N. Com a conclusió, és imprescindible subministrar informació dels diferents paràmetres claus al sistema de control per realitzar la gestió més adequada sobre la planta a través dels diferents actuadors (figura 3.4).

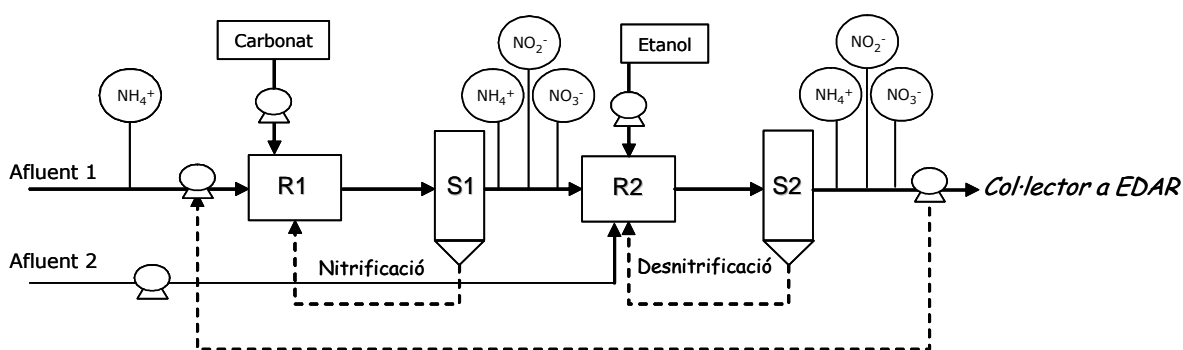


Figura 3.4 Representació dels punts de control del procés de tractament biològic. Afluent 1: aigua residual amoniacal; afluent 2: aigua residual amb matèria orgànica.

La funció principal de l'equip analític proposat en aquest treball serà subministrar informació sobre la concentració de nitrat al sistema de control de la planta en temps quasi-real. Aquesta informació és necessària per evitar, específicament, la inestabilització del sistema depuratiu per processos d'inhibició de substrat. A més, de forma general, aquesta informació facilitarà la gestió, i economitza i rendibilitza el procés.

En aquesta primera fase del treball es dissenyarà un procediment per determinar la concentració de nitrat en el sedimentador S1, on s'espera que la concentració de nitrat sigui elevada. No obstant això, la concentració de les espècies nitrogenades depenen de la composició de l'efluent industrial. La variació de la concentració és estacional segons el nivell de producció de l'empresa.

La figura 3.5 mostra l'evolució anual estimada de la concentració dels diferents paràmetres claus del procés. En condicions normals, la composició en els sedimentadors de les espècies nitrat, nitrit i amoni estarien correlacionades amb la composició de l'afluent. En el cas de l'ió nitrat, la concentració en el sedimentador S1 (punt on es preveu la presa de mostra) oscil·laria en un interval de 2500-4500 ppm amb la presència de diferents proporcions d'altres anions involucrats en el procés. Ara bé, la situació en el sedimentador S2 seria completament oposada. En aquest cas, la concentració de nitrat seria molt més baixa ja que és el punt final del procés de tractament on s'hauria reduït dràsticament la càrrega iònica d'espècies nitrogenades. En el cas particular de l'ió nitrat es preveu una concentració inferior a 150 ppm.

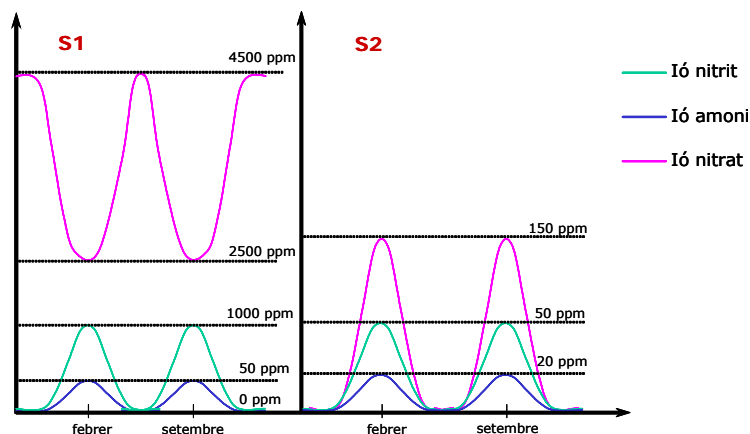


Figura 3.5 Evolució anual estimada de diferents paràmetres claus de l'efluent (sortida de S1 i S2).

Aquesta descripció sobre el procés ens permet augurar una veritable complicació analítica, no només per la complexitat de la pròpia matriu sinó per l'elevada variabilitat del procés. Per això, l'analitzador que es dissenyarà ha de ser robust i suficientment versàtil per a la monitorització un sistema químic en contínua evolució.

3.1.4 Analitzador de nitrat

Per a l'anàlisi de nitrat en diferents tipus de mostres s'han desenvolupat una gran varietat de mètodes analítics.⁵ Així, existeixen mètodes basats en mesures de fluorescència,⁶ en mesures espectrofotomètriques en sistemes de flux continu,^{7,8} en mesures electroquímiques emprant elèctrode modificats,⁹ i en elèctrodes selectius d'ió nitrat.¹⁰⁻¹⁷ Un altre mètode molt utilitzat en laboratoris analítics és la cromatografia iònica ja que, a més de ser molt sensible, és una tècnica multiparamètrica. Malauradament, aquests avantatges queden parcialment contrarestats per la seva complexitat instrumental i operacional. Tot això incrementa el seu cost ja que s'han de situar en ambients controlats de laboratori i ser manipulats per personal qualificat.¹⁸

El control de la planta exigeix nodrir-se d'informació de qualitat en temps real sobre l'estat del procés. Existeixen nombroses referències bibliogràfiques on s'han utilitzat analitzadors en línia per millorar/controlar el procés.¹⁹⁻²² Entre les tècniques definides, els sensors químic són molt adients per proporcionar informació sobre l'estat i evolució del bioprocés atesa la senzillesa instrumental, robustesa, ampli interval dinàmic i baix cost.²³ Addicionalment, l'ús d'una eina

analítica que subministri informació de forma automatitzada i autònoma és imprescindible per obtenir informació en temps real.

Per aquest motiu, l'objectiu del present treball serà desenvolupar un analitzador automàtic basat en la tècnica FIA que integrarà un detector potenciomètric, concretament un elèctrode selectiu d'ió nitrat. Cal tenir en compte que la determinació de nitrat en aigües residuals amb un elèctrode de membrana líquida és una tasca difícil a causa de la complexitat de la matriu. Generalment, la selectivitat del sensor empitjora, el senyal és menys estable (és necessari una augment de la freqüència de calibratge) i disminueix el temps de vida del sensor. Malgrat això, amb la modalitat d'operació de l'analitzador es pot tractar la mostra automàticament abans d'assolir el detector. Segons les etapes de pretractament incorporades, es redueix substancialment l'efecte agressiu de la matriu, i millora la selectivitat i estabilitat del dispositiu sensor.²⁴ En el disseny de l'equip es tindrà en compte la variabilitat temporal de la concentració de nitrat i s'exposaran diferents propostes, tècnicament senzilles, per canviar l'interval de treball del sistema.

3.2 MATERIALS I MÈTODES

En aquest apartat es descriuen els aparells i reactius utilitzats durant la realització experimental del treball. Respecte a l'equipament, es va dissenyar un sistema de gestió de fluids, d'adquisició i de tractament del senyal basat en l'equip Aquanitra[®], prèviament desenvolupat en el Grup de Sensors i Biosensors per a la determinació simultània de nitrat i clorur. Pel que fa als reactius, una vegada seleccionats s'estudia tant l'estabilitat com el cost i consum d'aquests, tenint ja present el funcionament de l'equip en règim autònom.

3.2.1 Reactius

3.2.1.1 MEMBRANA SENSORA

Dels diversos ionòfors emprats en el Grup de Sensors i Biosensors per a la preparació de membranes selectives d'ió nitrat, es va seleccionar un complex de batofenantrolina de níquel.^{12,25} Per la selectivitat d'aquest ionòfor es considera adequat per a l'aplicació que es pretén estudiar.

La taula 3.2 especifica els reactius utilitzats i la composició de la membrana.

Taula 3.2: Reactius utilitzats per a la preparació de la membrana sensora. En cursiva la nomenclatura utilitzada per a la identificació dels components.

FUNCIÓ	% PES EN MEMBRANA	REACTIU	SUBMINISTRADOR
Ionòfor	1,3	Tris(4,7-difenilfenantrolina)Ni(II) (NO_3^-) ₂	Sintetitzat al GSB
Plastificant	73,5	Èter de nitrofenil octil (<i>NPOE</i>)	Fluka
Matriu polimèrica	25,2	Clorur de polivinil (HMW), (<i>PVC</i>)	Fluka
Dissolvent	0,05 ml/mg PVC	Tetrahidrofuran (<i>THF</i>)	Fluka

El procediment seguit per a la síntesi del quelat de níquel es descriu en els treballs realitzats en el grup de recerca publicats per FLORIDO *et al.*²⁶ i de ALONSO-CHAMARRO *et al.*²⁷ Aquests tipus de ionòfors (bescanviadors iònics carregats) acostumen a ser molt solubles en els plastificants comunament utilitzats en membranes de PVC. El plastificant pot tenir un paper clau en la selectivitat de l'ESI desenvolupat. El *o*-NPOE ($\epsilon = 23,6$; $\text{Log} \cdot P_{\text{TLC}} = 5,9$) va ser el dissolvent mediador que va mostrar una major compatibilitat amb el quelat de níquel així com una adequada resposta de l'elèctrode construït amb aquesta membrana.²⁸

En aquest treball, s'ha utilitzat una solució 0,5 M de Na_2SO_4 en aigua destil·lada ajustada a pH 2,3 amb una solució diluïda de l'àcid clorhídric 37% (Panreac). Els patrons de calibratge es preparen amb la sal corresponent i en aigua destil·lada (*v.* taula 3.3). Per a l'estudi d'interferències es fa ús d'aigua MilliQ.

Taula 3.3: Relació de productes emprats per a la construcció dels elèctrodes i per a la seva caracterització en condicions dinàmiques de flux. Tots els reactius són de qualitat per anàlisi.

REACTIU	SUBMINISTRADOR	REACTIU	SUBMINISTRADOR
KNO_3	Merck/Fluka	Na_2HCO_3	Panreac
Na_2SO_4	Panreac	Grafit en pols	Merck
KCl	Merck	Epoxi Araldit M	Ciba-Geigy
NaNO_2	Panreac	Enduridor HR	Ciba-Geigy

3.2.2 Construcció dels elèctrodes d'ió nitrat en configuració tubular

Per a la construcció dels elèctrodes de configuració tubular (fàcilment integrables en un sistema de flux), s'utilitza la tècnica establerta pel Grup de Sensors i Biosensors.^{27,29}

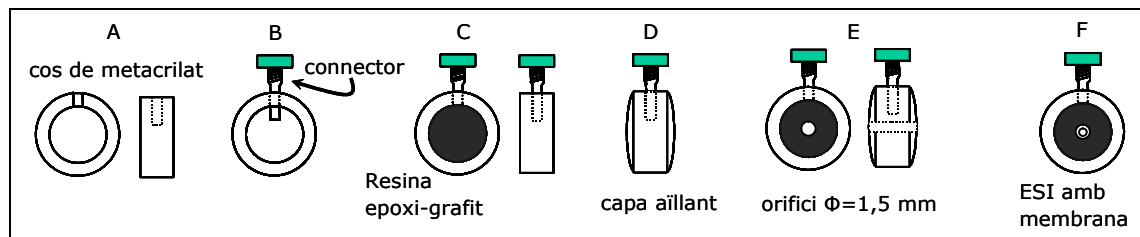


Figura 3.6 Seqüència de construcció de l'elèctrode de configuració tubular.

Tal i com es representa en la figura 3.6 la metodologia de construcció segueix les següents etapes: a un cos cilíndric de metacrilat de 0,8 cm de longitud i 1,2 cm de diàmetre intern (figura 3.6-A), s'introdueix transversalment un connector elèctric (figura 3.6-B). A continuació, s'omple la cavitat amb una mescla d'epoxi-grafit (1:1) i es deixa curar a 40°C durant un mínim de 24 hores. Es poleixen ambdues cares per eliminar l'excés d'epoxi-grafit fins a ras del tub (figura 3.6-C). Finalment, es recobreixen amb una capa d'epoxi les dues cares amb la funció de ser un aïllant elèctric, i es deixa curar novament (figura 3.6-D). Tot seguit es perfora de forma longitudinal el centre del cos amb una broca de 1,5 mm (0,8 mm aprox.) per acabar dipositant la membrana sensora en diverses etapes, deixant evaporar el THF (figura 3.6-E). Quan la membrana s'ha assecat es condiciona amb una solució 0,1 M de KNO_3 durant una hora. Després d'aquest període es neteja de la superfície sensora de l'elèctrode amb aigua MilliQ en el mateix circuit de flux. A partir d'aquest moment l'elèctrode ja és operatiu.

3.2.3 Instrumentació

La instrumentació base emprada al llarg d'aquest treball per a la gestió de fluids i per a l'adquisició i tractament dels senyals dels elèctrodes és similar a l'utilitzada en l'anàlitzador automàtic AQUANITRA®. Aquest equip va ser desenvolupat al grup de Sensors i Biosensors en col·laboració amb l'empresa ADASA SISTEMAS, SA.

La figura 3.7 mostra una fotografia del prototipus d'analitzador utilitzat on es poden apreciar diferents parts:

⇒ Secció superior: microprocessador (amb teclat i pantalla) que s'encarrega del control de l'equip i tractament de les dades generades: té una capacitat d'emmagatzematge de 100 dades i 50 calibratges, en una memòria tipus pila. Les dades obtingudes es poden extreure mitjançant una sortida de comunicació RS-232C. Aquest sistema realitza i emmagatzema els càlculs de l'autocalibratge, la interpolació de les mostres i enregistra, en temps real, la resposta de l'elèctrode durant l'anàlisi de la mostra/patró. El microprocessador està configurat per controlar diferents elements del sistema de gestió de fluids (vàlvules i la bomba d'impulsió). També, permet programar la freqüència d'anàlisi i de calibratge de l'equip segons les exigències del procés a monitoritzar, i realitzar maniobres específiques com, per exemple, l'anàlisi d'un patró individual.

⇒ La secció intermèdia integra el sistema de gestió de fluids i el detector. El sistema de propulsió és una bomba peristàltica de velocitat fixa de 20 rpm. El sistema de presa de mostra i d'injecció consisteix en un joc de vàlvules solenoides i un distribuïdor. (v. a continuació una descripció més detallada d'aquesta secció).

⇒ La secció inferior és un receptacle per ubicar els diversos reactius i patrons necessaris per al funcionament de l'analitzador. A la part posterior i interna de l'analitzador es trobaria la línia de presa de mostra. Els líquids de desguàs de les diferents conduccions del sistema de flux convergeixen, sense contacte entre sí, en el mateix conducte. Aquesta configuració del tub de desguàs permet evitar l'aparició de soroll elèctric.

La part experimental del treball que es presenta a continuació es centra en el desenvolupament del sistema de gestió de fluids (FIA) i en la detecció. La figura 3.8 mostra una fotografia de la secció central de l'analitzador dissenyat on es detalla el sistema FIA bicanal per a la determinació de nitrat en aigües residuals.



Figura 3.7 Fotografia de l'equip Aquanitra® per a la determinació de nitrat.

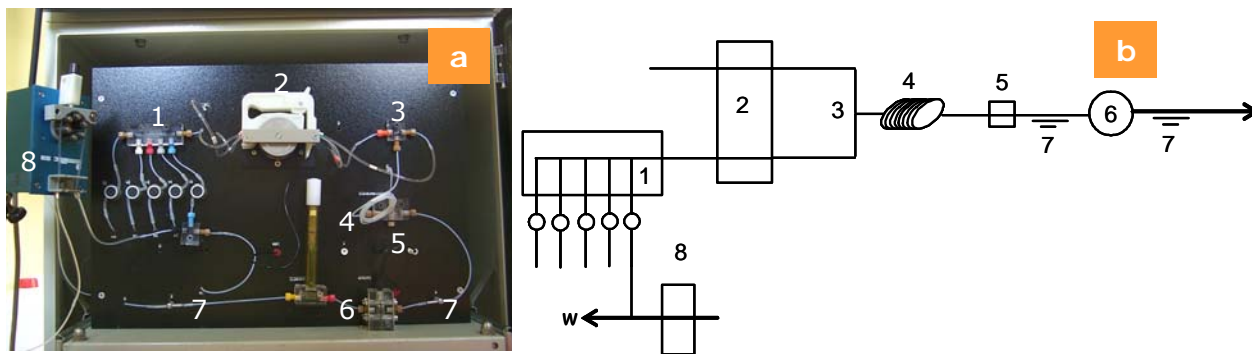


Figura 3.8 (a) Fotografia del sistema FIP (*Flow Injection Potentiometry*) i (b) esquema de la configuració FIP per a la determinació de nitrat en aigües residuals. (1) Sistema d'injecció: distribuïdor de les solucions fabricat en metacrilat i cinc vàlvules solenoides (Sirai); (2) bomba peristàtica de 20 rpm (IMS307A, Ismatec); (3) peça de mescla en forma de T, de metacrilat; (4) tub de mescla de 25 cm (PTFE: 0,8 mm d.i./ 1,6 mm d.e.); (5) desbombollador de metacrilat; (6) elèctrode referència de doble unió Ag/AgCl (90-02-00, Orion), elèctrode tubular d'ió nitrat de referència interna sòlida (GSB), potenciòmetre/amplificador (ADASA Sistemas); (7) elèctrodes de terra; (8) bomba auxiliar (Mini-Micro 2/6, Ismatec) per a la presa de mostra. Altres: connectors ràcords (Omnifit), juntes tòriques de Viton (Epidor) i tubs de bomba de Tygon (Ismatec).

El sistema desbombollador, que es col·loca just abans del sistema de detecció, té la funció d'eliminar possibles dades espúries (errors aleatoris) que s'originen per la presència de petites bombolles d'aire en el sistema de flux que en passar a través de l'elèctrode distorsionen el senyal. Aquest problema és habitual quan l'analitzador funciona de forma contínua durant llargs períodes de temps. Els tubs de silicona tant de les bombes d'impulsió com de les vàlvules són lleugerament permeables a gasos. Aquesta permeabilitat (sinònim de desgast en aquest cas) es veu incrementada pel propi funcionament de les bombes que exerceixen una pressió contínua en els tubs.

3.2.3.1 FUNCIONAMENT

En el desenvolupament d'un analitzador automàtic es substitueixen alguns elements de gestió de fluids que comunament s'utilitzen en equips de laboratori a fi d'augmentar la robustesa mecànica i estabilitat de l'equip en camp.¹² Per exemple, es reemplaça la vàlvula automàtica de sis vies per un conjunt de vàlvules solenoides. Així el sistema d'injecció queda configurat per una peça de metacrilat mecanitzada amb diversos canals (en funció del nombre de solucions: 3 patrons, 1 mostra i 1 aigua destil·lada) i per les vàlvules solenoides corresponents. Aquest dispositiu es connecta al sistema de bombeig que aspira les solucions cap al sistema d'anàlisi. Una forma senzilla d'entendre el funcionament d'una vàlvula

solenoides seria que el dispositiu acciona de forma automàtica (a través d'un impuls elèctric) un èmbol que pinça un tub flexible que conté solució. Si aquest tub es troba connectat a una bomba en moviment, la solució corresponent flueix. El programa de control gestiona l'obertura i tancament de les vàlvules. A més, permet establir i modificar les condicions operacionals de l'analitzador sense participació de l'operador. Aleshores, fixant els temps d'operació dels diferents elements de gestió de fluids, es defineix el temps d'estabilització (a), el temps d'injecció (b) i el temps màxim de mesura (c). A la figura 3.9-B s'observa la correlació del perfil del senyal amb el funcionament de les vàlvules.

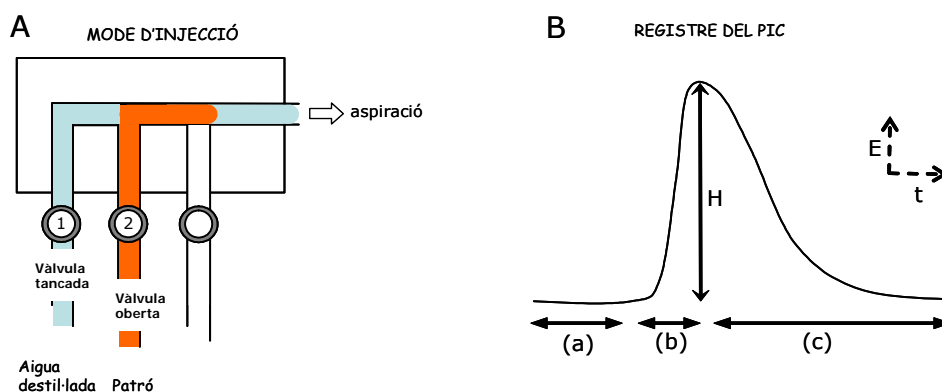


Figura 3.9 (A) Simulació del mode d'injecció amb vàlvules solenoides: representació del moment en què la mostra entra al sistema de flux. (B) dissecció del registre potencial/temps en diferents trams relacionats amb l'obertura de les vàlvules de l'esquema A: en (a) vàlvula 1 oberta, en (b) vàlvula 2 oberta, en (c) vàlvula 1 oberta.

Quan l'analitzador es troba en funcionament només una de les cinc vàlvules es troba oberta durant un cert temps. Quan hi ha un canvi de vàlvula implica el "tancament" de l'anterior. La figura 3.9 representa el mecanisme de funcionament del sistema d'inserció de mostra. El volum de mostra o patró inserit en el sistema es prefixa per temps (temps d'injecció), és a dir, depèn del temps d'obertura de la vàlvula i del cabal d'aspiració de la bomba. Quan la vàlvula (1) està oberta, la solució transportadora viatja cap al detector, es mescla amb el reactiu auxiliar i es registra el senyal corresponent al valor de línia base (tram a). Quan es tanca la vàlvula (1), s'obre la vàlvula de patró o mostra (2) durant un temps determinat. El volum inserit (bolus de mostra) és igual a $Q \times t / 60$ (Q =cabal en $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, t = temps d'obertura de la vàlvula en s). La mostra injectada segueix el mateix circuit de flux i en arribar al detector el senyal varia de forma transitòria segons el gradient de concentració (tram b). Finalment, s'acciona novament la vàlvula de l'aigua destil·lada (1) fins que hi hagi la recuperació de la línia base. El temps d'estabilització del senyal és funció de la dispersió que

hagi sofert el bolus de mostra en el sistema de flux (tram *c*). Des d'un punt de vista analític, la diferència entre el senyal de línia base i el màxim del pic es denomina alçada de pic (*H*) que té una relació directa amb l'activitat/concentració de l'analit en la mostra analitzada.

A fi d'interpretar correctament els termes que es discuteixen al llarg del treball, la següent taula 3.4 correlaciona els diferents paràmetres que calcula l'analitzador i les operacions que realitza amb el llenguatge habitual de la tècnica FIA i la potenciometria. En el cas de l'anàlisi de mostra o patró s'ordena les diferents etapes per a l'obtenció del senyal analític i s'exemplifica com seria la seqüència d'obertura i tancament de les vàlvules (la notació de les vàlvules correspon a la figura 3.9).

Taula 3.4: Nomenclatura utilitzada en l'analitzador automàtic per definir les etapes del procés d'anàlisi o per proporcionar informació.

ANÀLISI MOSTRA/PATRÓ			PARÀMETRES DE RESPOSTA	
ANALITZADOR	VÀLVULA	SIGNIFICAT	ANALITZADOR	SIGNIFICAT
<i>t inicial</i>	2	Temps necessari per realitzar el refresc del tub amb la nova mostra.	<i>K1</i>	Ordenada (mV) de l'ajust lineal de les dades.
<i>t estabilització</i>	1	Temps de circulació de la solució transportadora per definir un senyal (potencial) estable de la línia base.	<i>K2</i>	Sensibilitat (mV/dèc.). Pendent de l'ajust lineal de les dades.
<i>t injecció</i>	2	Temps d'obertura de la vàlvula de la mostra, relacionat amb el volum de mostra inserida (volum d'injecció).	NOTES: t, temps d'obertura de la vàlvula. (*) t inicial, procés que només es dona en l'anàlisi de mostra.	
<i>t màxim de mesura</i>	1	Temps de circulació de la solució transportadora per estabilitzar el senyal de l'elèctrode (retorn al potencial de línia base) després del màxim del senyal.		

3.2.3.2 SISTEMA DE PRESA DE MOSTRA

L'esquema de la figura 3.10 representa el sistema de presa de mostra utilitzat durant la monitorització en continu en la planta pilot. La mostra a analitzar és impulsada des del sedimentador, mitjançant una bomba peristàltica, fins a un sistema de filtració tangencial Minitan™ de Millipore.

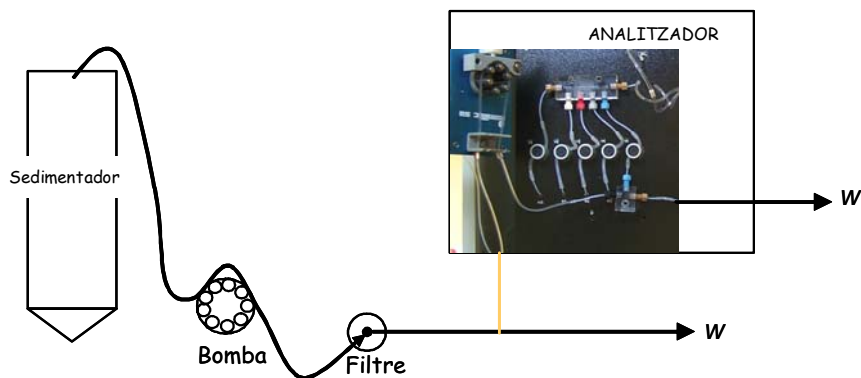


Figura 3.10 Esquema del sistema dissenyat per a la presa de mostra des del sedimentador a l'analitzador. *W*, desguàs.

Una altra bomba peristàtica comunica el sistema de filtració amb el punt d'entrada de mostra de l'equip. La funció bàsica d'aquesta bomba és omplir de mostra la conducció que comunica el sistema de filtració amb l'analitzador. Enmig d'aquest tram hi ha una peça de metacrilat (en forma de T) que té una sortida comunicada al punt d'injecció de mostra de l'analitzador i una altre a desguàs. Com es pot veure en la fotografia la mida del tub entre la T i el punt d'entrada "d'injecció" és petita a fi de reduir el temps de refresc, que en aquest cas va ser de 6 segons. L'operació de refresc (*v. t inicial* de la taula 3.4) es pot programar de forma automàtica assignant un temps d'obertura de la vàlvula per renovar la conducció amb la nova mostra. Durant aquest període l'analitzador no enregistra cap senyal. Segons aquestes condicions d'anàlisi l'analitzador opera en mode *on-line*. Això implica que sempre existeix un lleuger desfasament temporal entre la concentració de la mostra mesurada i la concentració real dintre del sedimentador/reactor.

3.2.3.3 MANTENIMENT DE L'EQUIP

De cara al correcte funcionament de l'equip és fonamental definir un protocol de manteniment:

- (1) Canvi de tubs de bomba cada 15-20 dies quan l'equip funciona a ple rendiment. Durant aquest període és necessari alternar la zona de pinçament del tub. En cas contrari, realitzar un revisió del cabal. En períodes d'inactivitat despinçar els tubs.
- (2) Canvi de tubs de silicona de les vàlvules solenides cada 4-6 mesos, en funció del freqüència de mostreig de l'equip.
- (3) Canvi d'elèctrode quan hi ha una disminució del 20% de la sensibilitat inicial de l'elèctrode o quan la deriva del senyal és significativa.

3.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.3.1 Disseny del sistema FIP

La determinació de nitrat amb un elèctrode selectiu d'ions (basat en un bescanviador iònic carregat) té com a principal problemàtica la interferència de l'ió clorur atès que ambdós ions es troben en posicions properes en la sèrie de Hofmeister. Aquesta situació s'agreuja en l'anàlisi de mostres reals ja que l'ió clorur és molt abundant en la naturalesa. Una forma de solucionar aquest problema és integrar un elèctrode de clorur en el sistema de mesura. La informació extreta sobre la concentració de clorur possibilita corregir matemàticament el senyal proporcionat per l'elèctrode de nitrat mitjançant l'aplicació de l'equació de Nicolsky-Eisenman. Aquesta va ser l'estratègia aplicada en el desenvolupament de l'equip AQUANITRA[®], dissenyat per a la determinació de nitrat en aigües superficials.

La composició de l'aigua residual que es vol monitoritzar, on la concentració de clorurs es troba entre 5 i 10 vegades per sota la concentració de nitrat i, a més, no varia al llarg del procés de depuració, ens permet d'entrada simplificar la configuració del sistema de flux eliminant l'elèctrode de clorurs. Aquest fet provoca que l'equació de resposta de l'elèctrode sigui menys complexa al menysprear el terme que considera la interferència del l'ió clorur ($K^{POT} \cdot C_{Cl^-}$). L'ió fluorur és una altra espècie present en la matriu però és molt poc interferent en la resposta de l'elèctrode de nitrat.^[1] L'ió sulfat és igualment innocu ja que es troba en les darreres posicions de la sèrie liotròpica de Hofmeister. En canvi l'ió nitrit serà una de les espècies interferents a considerar ja que la seva concentració és variable i pot arribar a superar els 1500 ppms.

El diagrama de flux dissenyat consisteix en un sistema bicanal on la mostra/patró es mescla amb una solució condicionadora de sulfat sòdic (figura 3.11). S'escull aquesta composició atesa la baixa interferència del sulfat i les bones propietats conductores de l'electròlit. Tot i que la mostra real conté una elevada càrrega iònica, la solució condicionadora minimitza les diferències de força iònica entre la solució transportadora (aigua destil·lada) i la mostra real. S'escull una concentració de 0,5 M. Tot i la menor puresa de les sals sòdiques respecte les potàssiques, s'utilitza sulfat sòdic ja que el cost del reactiu és menor. La solució condicionadora és també amortidora del pH (a pH 2,3) a fi d'eliminar la interferència provocada per l'hidrogencarbonat.¹²

¹⁾ Inclús una solució condicionadora de fluorur sòdic era el medi salí que presentava menor interferència i millor límit de detecció.¹²

Una estratègia adoptada per relativitzar la interferència en la resposta de l'elèctrode, ha estat introduir un fons de nitrat en la solució condicionadora. Les conseqüències directes d'aquesta pràctica són: (1) efecte condicionador continu en la membrana, (2) major estabilitat de la resposta i facilita una ràpida recuperació de la línia base després de la injecció de la mostra ja que el senyal convergeix a un determinat valor de nitrat (la freqüència d'anàlisi augmenta), i (3) reducció de l'interval de treball: es manté la sensibilitat del sistema però augmenta el LD.³⁰

En un compromís entre sensibilitat i freqüència d'anàlisi, es fixa una concentració de fons de 10^{-3} M (62 ppm) NO_3^- . La figura 3.11 mostra l'esquema definitiu del FIA per a la determinació de nitrat i en la taula 3.5 es recull les variables químiques i hidrodinàmiques seleccionades.

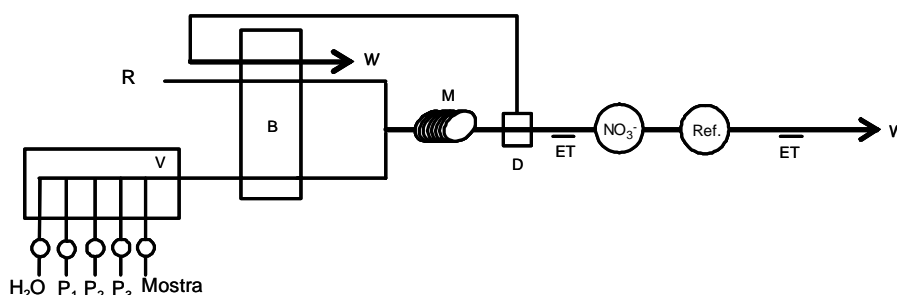


Figura 3.11 Esquema del sistema FIP per a la determinació de nitrat en aigües residuals. (V) Sistema d'injecció amb vèlvules solenoides; (B) bomba peristàtica; (M) tub de mescla; (D) desbombollador; sistema de detecció: ET: elèctrode de terra; ESI d'ió nitrat i elèctrode de referència Ag/AgCl. (R) solució condicionadora, P_n (patrons de calibratge), H_2O és la solució transportadora.

Taula 3.5: Paràmetres d'operació de l'analitzador per a la determinació de nitrat en aigües residuals.

PARÀMETRE	VALOR
Solució transportadora	Aigua destil·lada
Solució condicionadora	$0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ pH=2,3 + 10^{-3} M NO_3^-
Cabal d'aspiració del sistema d'injecció	$1,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Cabal solució condicionadora	$1,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Cabal d'aspiració del desbombollador	$0,25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Tub de mescla	25 cm

Els cabals de la solució condicionadora i de l'aigua destil·lada són iguals ($1,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) per evitar els inconvenients que poden sorgir per la manca d'homogeneïtat en la mescla d'ambdues solucions en el punt de confluència. El desbombollador (D) elimina les bombolles

d'aire que hagin pogut entrar en el sistema. Aquest sistema té dues sortides de solució, una en direcció al detector i l'altre al desguàs. El cabal de desguàs ($0,25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) és petit per no modificar substancialment el cabal que arriba al detector.

3.3.2 Característiques del sistema

A continuació s'avalua com varia el potencial subministrat pel detector en funció del volum de mostra inserit. La figura 3.12 mostra el senyal obtingut en analitzar un patró de 5000 ppm de NO_3^- . L'eix d'abscisses representa el volum de mostra calculat en funció del temps d'injecció i del cabal d'aspiració ($1,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

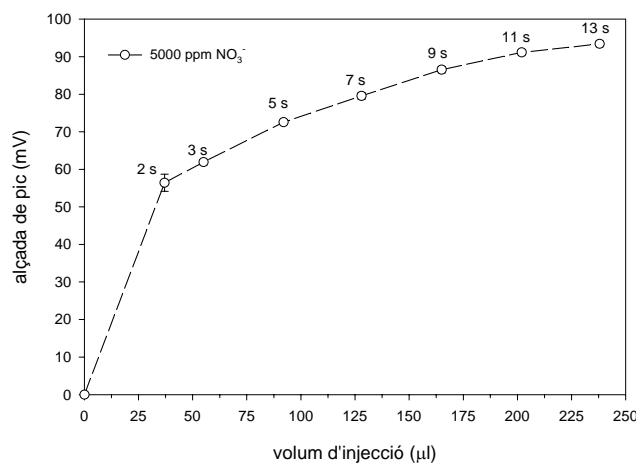


Figura 3.12 Efecte del volum d'injecció en la resposta del sistema. Interval d'operació: temps d'estabilització: 110 s i temps d'anàlisi 200 s.

S'observa el lògic augment de l'alçada de pic a mesura que s'incrementa el volum d'injecció fins arribar a un senyal relativament estable. En aquest moment es considera que el sistema es troba en estat estacionari (el factor de dispersió es fa 1) i el senyal analític deixa de dependre d'aquesta variable. En aquest punt, si s'augmentés el volum de mostra injectat en el sistema, no suposaria un guany significatiu en senyal i, per contra, implicaria un increment en el temps d'anàlisi total. Pel tipus de procés a monitoritzar, el nivell de concentració de nitrats de les mostres naturals és elevat. Aleshores, el volum d'injecció no és un dels paràmetres més crítics en el desenvolupament del mètode analític i la selecció dependrà, bàsicament, de la freqüència d'anàlisi desitjada. Tenint en compte l'equipament utilitzat, s'aconsella treballar a un volum d'injecció "gran" per augmentar la robustesa del mètode ja que petites variacions de volum no suposin variacions significatives del senyal mesurat.^[11]

^[11] La precisió en la injecció depèn del bon funcionament de les vàlvules solenoides i de l'estat dels tubs de bomba.

Es selecciona un temps d'injecció d'11 s que equival a un volum de 202 μl .

A continuació, es mostra el resultat del calibratge manual segons les condicions definides. El calibratge manual implica usar únicament una vàlvula de l'equip per inserir els diferents patrons. L'etapa manual de l'anàlisi recau únicament en la presa de mostra, és a dir, l'anàlisi d'un nou patró implica refresc (expulsió de la mostra anterior), ambientar el tub amb la nova solució i omplir-lo; l'anàlisi es realitza de forma automàtica. En aquesta experiència s'analitza per triplicat cada patró per avaluar la precisió de la mesura.

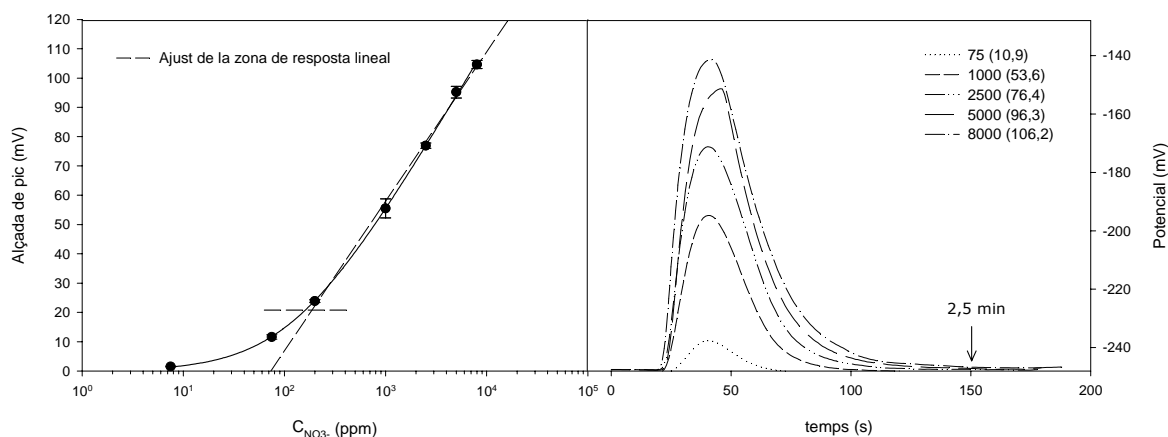


Figura 3.13 Corba de calibratge de l'elèctrode de nitrat i mostra representativa dels registres obtinguts. Llegendra (dreta): ppm NO_3^- i entre parèntesis l'alçada de pic en mV. NOTA: s'ha invertit el signe del registre ja que per a un elèctrode selectiu d'anions un augment de la concentració de l'ió principal en el medi de mesura implica una disminució del potencial.

La desviació estàndard relativa (RSD%, $n=3$) del senyal per a cada patró (ppm de NO_3^-) és: 8,5 (7,5 ppm); 6,5 (5 ppm); 2,1 (200 ppm); 6,0 (1000 ppm); 1,16 (2500 ppm); 2,1 (5000 ppm); 1,3 (8000 ppm). Es fixa un temps de 2,5 min com el temps *mínim* per realitzar l'anàlisi de la mostra.

Aquest calibratge ens permet definir les característiques de resposta de l'elèctrode. A la corba de resposta de la figura 3.13 es pot observar que hi ha una zona, a concentracions baixes, on l'elèctrode deixa de comportar-se linealment segons la llei de Nernst.

S'han realitzat nombrosos estudis amb la intenció d'elaborar un model d'ajust que permetés aprofitar tota la zona de resposta.^{31,32} L'ampliació de l'equació de Nernst (3.1) amb la introducció d'un terme c (3.2) descriu matemàticament la curvatura que experimenta la resposta del sensor potenciomètric. La pèrdua de linealitat s'associa a diferents fenòmens com el límit de detecció inherent de l'elèctrode, la presència d'una interferència o ambdues a la vegada.¹²

A més, en condicions dinàmiques de flux continu s'ha de tenir en compte que la concentració de la mostra que arriba al detector és menor que la injectada per fenòmens de dispersió.³⁰ Així, doncs, la caracterització de la resposta de l'elèctrode es pot realitzar mitjançant les següents expressions:

$$E = A_1 + B_1 \cdot \log C_I \quad (3.1)$$

$$E = A_2 + B_2 \cdot \log(C_I + c) \quad (3.2)$$

on $c = LD_{ap} + K_{NO3-,J}^{POT} \cdot (C_J)^{1/z_J}$. En absència d'ió interferent en el medi de mesura, el terme c és una bona aproximació al límit de detecció de l'elèctrode però la seva interpretació està fortament associada a les condicions experimentals d'obtenció.

Rigorosament, les equacions (3.1, 3.2) haurien d'expressar-se en unitats d'activitat però s'assumeix que en aquestes condicions de mesura la força iònica es manté constant en tot l'interval de resposta i el senyal es relaciona directament amb la concentració. L'equació (3.1) es parametrilitza amb un ajust lineal per mínims quadrats ordinaris i els paràmetres de equació (3.2) es poden obtenir per iteració mitjançant l'algorisme Marquardt-Levenberg.³³

La taula 3.6 recull els resultats de l'ajust lineal i no lineal de les dades obtingudes de la figura 3.13.

Taula 3.6: Paràmetres de resposta segons les expressions (3.1) i (3.2).

TIPUS AJUST	$A \pm S_a$ (mV), (RSD%)	$B \pm S_b$ (mV/dèc.) (RSD%)	$c \pm S_c$ (ppm) (RSD%)	$r^2(n)$	LIRL (ppm)
Lineal (eq. 3.1)	-95 ± 3 (3,8)	$51,0 \pm 1,1$ (2,1)	—	0,994 (15)	200
No lineal (eq. 3.2)	-123 ± 5 (3,8)	$58,4 \pm 1,3$ (2,2)	125 ± 12 (10)	(21)	—

Cal remarcar de la taula 3.6 l'aparent reducció del valor del pendent de l'ajust lineal respecte el valor tèoric de Nernst. Aquest fet s'atribueix a la realització de mesures en condicions dinàmiques de flux continu.³⁴ També, l'elevada concentració de la solució condicionadora modifica la sensibilitat del sistema ja que en certa manera interfereix en la resposta de l'elèctrode. Cal destacar igualment l'elevat valor del paràmetre c : la concentració de fons de nitrat de la solució condicionadora provoca l'augment del LD del mètode analític. D'altra banda, els baixos errors associats a cada paràmetre de resposta són un bon indicatiu de la bondat del calibratge.

En una primera fase d'aplicació de l'equip, l'objectiu és analitzar mostres amb un nivell de concentració de nitrat ($> 2000 \text{ ppm NO}_3^-$) a la zona de resposta lineal, molt per sobre del límit de detecció de l'elèctrode. Aquest fet possibilita la utilització de l'expressió (3.1) simplificant la metodologia de càlcul utilitzant.

Finalment, mencionar que l'interval de resposta lineal del sensor i segons el nivell de concentració de les mostres naturals determinaran la distribució òptima dels tres patrons de calibratge de l'equip; és important distribuir uniformement els patrons en la zona de resposta lineal per millorar l'exactitud del resultat.

A continuació es presenta l'equació corresponen a la mitjana de tres autocalibratges (realitzats per l'equip). Es calcula per a cada paràmetre la desviació estàndard de la mitjana i el RSD%.

$$-104 \pm 8 (3\%) + 52 \pm 2 (1,9\%) \log C_{\text{NO}_3^- (\text{ppm})}$$

Els patrons de nitrat emprats per l'equip són: P1: 1000 ppm, P2: 2500 ppm, P3: 7500 ppm de NO_3^- . En l'autocalibratge s'analitza una única vegada cada patró.

Aquests primers resultats mostren la similitud entre el calibratge manual respecte el procediment d'autocalibratge de l'analitzador. Més endavant es valorarà realment la reproductibilitat dels calibratges en un període de temps més extens i en condicions de monitoratge autònom.

3.3.3 Estudis preliminars amb mostres reals

Els primers estudis es van dur a terme a la planta pilot de St. Sadurní d'Anoia on es va avaluar el comportament de l'equip durant la monitorització del procés real de nitrificació. La monitorització es va dur a terme durant 16 hores.

El procés habitual d'autocalibratge de l'equip consisteix a inserir les mostres patró en ordre creixent de concentració. Atès l'alt nivell de concentració d'aquestes és necessari un temps d'estabilització relativament elevat per evitar contaminació creuada entre mostres consecutives. Aquest paràmetre determinarà el temps d'anàlisi total i, consegüentment, la freqüència d'anàlisi del procés monitoritzat. Però, de cara a l'aplicació, aquest fet no suposa cap inconvenient ja que el temps de residència del procés de nitrificació és elevat. Es pot admetre una freqüència d'anàlisi baixa (inferior a 2 mostres/hora). Tenint en compte això, les condicions d'operació seleccionades i en les quals es va dur a terme la monitorització del reactor nitrificant són les següents:

Temps inicial: 11s

Temps d'estabilització: 200 s

Temps d'injecció: 11s = 202 μ l

Temps màxim de mesura: 220 s

NOTA: En l'anàlisi dels patrons de calibratge no inclou el temps inicial

Es va programar l'equip per realitzar una anàlisi cada trenta minuts i un calibratge cada sis hores. A continuació es presenten els resultats obtinguts (figura 3.14).

En la figura 3.14 es representa la variació de l'alçada de pic (relacionada directament amb la concentració de nitrat del procés) i del potencial de línia base. Un seguiment de l'evolució del potencial de línia base és la millor manera d'esbrinar el comportament (estabilitat) de l'elèctrode a llarg de l'estudi ja que aquest valor no conté informació sobre la quantitat d'analit.^[III]

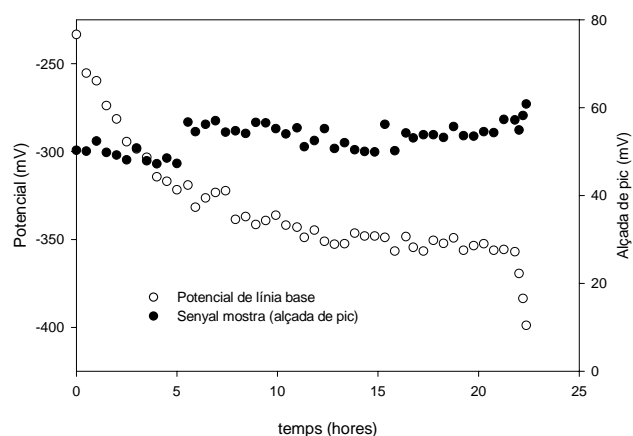


Figura 3.14 Monitoratge en línia de nitrat del sedimentador S1. Seguiment de la concentració de nitrat relacionant-la amb l'alçada de pic. Representació de l'evolució del potencial de línia base.

La considerable davallada del potencial de línia base exterioritza un comportament anòmal en la resposta de l'elèctrode de nitrat. Atès l'elevat fons de nitrat a la solució condicionadora, la deriva de l'elèctrode hauria de ser mínima.

La taula 3.7 és una mostra dels autocalibratges realitzats per l'equip. El requadre puntejat engloba concretament els corresponents al període de monitorització.

^{III)} Es negligeix la influència de factors externs (fluctuacions del voltatge per presència d'aire en el sistema, de l'alimentació, variacions de temperatura etc).³⁵

Taula 3.7: Històric d'autocalibratges de l'analitzador de nitrat durant el període de monitorització avaluat. Patrons de calibratge: $P_1=2500$, $P_2=5000$, $P_3=9000$ ppm de NO_3^- . El termes K1 i K2 són els paràmetres de l'ajust lineal proporcionats per l'analitzador. H: alçada de pic en mV. LB: potencial línia base (mV).

DATA , HORA	LB (P_1)	H(P_1)	LB (P_2)	H(P_2)	LB (P_3)	H(P_3)	K1 (mV)	K2 (mV/DÈC)
20/10, 12:48	-241,7	61,6	-241,9	89,1	-242,2	101,6		
23/10, 11:25	-215,8	67,8	-216,8	88,0	-217,3	97,9	-116,3	54,5
23/10, 23:53	-369,1	66,9	-364,0	81,3	-360,6	92,6	-89,6	46,1
24/10, 05:18	-418,7	69,9	-412,4	83,7	-408,2	100,5	-117,2	54,8
24/10, 10:43	-441,9	69,8	-434,8	85,9	-430,2	94,4	-80,9	44,6
24/10, 22:37	-463,6	72,8	-456,3	85,9	-450,9	84,7	-0,51	22,16

S'observa que entre calibratges hi ha un canvi significatiu de línia base, del mateix ordre observat en la figura 3.14. Ara bé, la tendència s'inverteix durant l'autocalibratge fet que indica que l'efecte està relacionat amb la composició de la matriu de la mostra ja que durant el procés de calibratge els patrons analitzats contenen únicament nitrat potàssic.

Es realitzen una sèrie d'assais per definir quines són les causes d'aquest comportament. En primer lloc, s'enregistra el senyal (figura 3.15) d'una mostra del sedimentador S1 per comprovar el comportament de l'elèctrode.

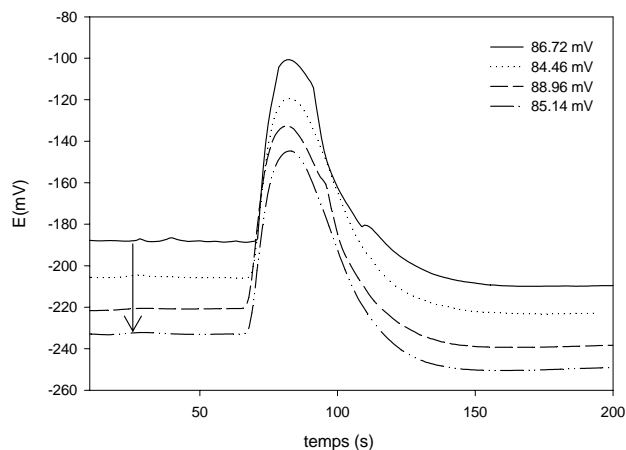


Figura 3.15 Registres corresponents a l'anàlisi consecutiva d'una mostra d'aigua residual. La fletxa indica la davallada significativa del potencial de línia base.

S'observa, que tot i la bona repetibilitat en l'anàlisi consecutiva d'una mostra de procés ($RSD\%=2,3$ ($n=4$)), el senyal no recupera el potencial inicial (és inferior a l'inicial) cosa que comporta la disminució gradual de la línia base. Aquest és un clar indicatiu d'una problemàtica subjacent. Jyo descriu teòricament el mecanisme de bescanvi iònic en presència d'ió interferent quan el sensor forma part d'un sistema d'anàlisi per injecció en flux on el mecanisme de resposta es dona en estat no estacionari.³⁶ Assumint tota una sèrie d'aproximacions, prediu que quan la interferència és elevada, és més lenta la recuperació de la línia base a causa d'una lenta elució de l'ió interferent. Aquest tractament teòric podria explicar els resultats obtinguts.

Per aclarir l'efecte real de la composició de la matriu en la resposta de l'elèctrode s'analitza la mostra per electroforesi capil·lar (taula 3.8). Es prepara una mostra de composició similar per pesada de la sal corresponent en un fons d'aigua destil·lada per realitzar una comparació dels senyals entre la mostra sintètica i la real. Igualment es prepara una solució de la matriu sintètica que, per tant, no conté nitrat.

Taula 3.8: Composició de la mostra natural, de la sintètica i de la matriu. Entre parèntesis, la desviació estàndard relativa per a $n=3$ en analitzar la mostra d'aigua residual per electroforesi capil·lar.

ESPÈCIE	MOSTRA DE PROCÉS (PPM)	MOSTRA SINTÈTICA (PPM)	MATRIU SINTÈTICA (PPM)
NO_3^-	8725 (314)	8730	–
Cl^-	633 (31)	600	600
SO_4^{2-}	5436 (289)	5500	5500
NO_2^-	1525 (32)	1525	1525
Alcalinitat total	800	800 (HCO_3^-)	800 (HCO_3^-)

La figura 3.16 mostra el solapament dels registres de l'anàlisi de la mostra real i de la mostra sintètica. S'observa la bona concordança entre els senyals el que indica que alguns dels anions presents en la mostra (detallats en la taula 3.8) són els causants de la interferència en la resposta. La figura de la dreta desxifra aquesta interferència analitzant, en les mateixes condicions, un patró de 1500 ppm NO_2^- i un patró pur de nitrat. Clarament, la distorsió observada en la cua del pic és provocada per l'elevada concentració d'ió nitrit a la mostra.

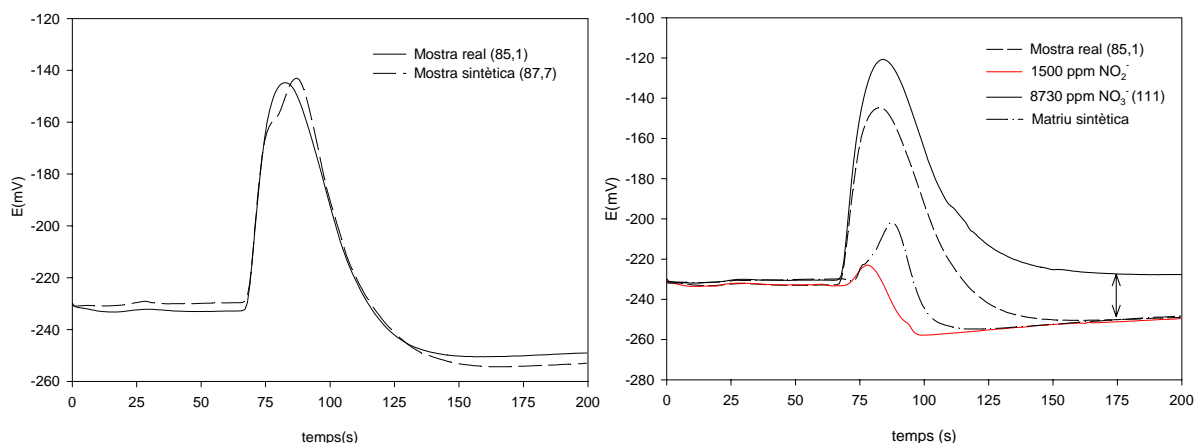


Figura 3.16 Senyal obtingut en analitzar una mostra real i la mostra sintètica de similar composició (taula 3.8). Entre parèntesis, alçada de pic en mV.

Els derivats metàl·lics de compostos de fenantrolina són àmpliament utilitzats per a la construcció d'elèctrodes selectius d'ió nitrat en aplicacions diverses.^{15,27} Aquest tipus de ionòfors s'anomenen bescaviadors iònics carregats ja que presenten càrrega quan es troben lliures i neutres en complexar-se amb l'analit. ANDREKAKIS *et al.*¹⁰ realitzen una sèrie de tractaments tèorics amb l'objectiu d'arribar a comprendre el tipus de interacció que té lloc emprant tota una sèrie de derivats de la 1,10-fenantrolina amb centres metàl·lics amb estat d'oxidació 2+. Els diferents grups funcionals a la fenantrolina amb caràcter electronador (grups hidroxils) o electroaients (grups fenils) disminueixen o incrementen respectivament el caràcter àcid del metall. Aquest estudi relaciona la resposta potenciomètrica amb una interacció àcid-base de Lewis entre l'anió (analit) i el metall (en aquest cas níquel). La selectivitat vers un anió en aquests tipus d'elèctrodes (bescanviadors iònics carregats) es descriu segons la sèrie de Hofmeister. Malgrat que els anions sulfat i el bicarbonat es troben en les darreres posicions, l'elèctrode pot mostrar millor resposta a un anió a una concentració més elevada respecte a un altre que estigui en la sèrie en una posició més favorable (procés termodinàmic). Aquesta és una de les principals problemàtiques ja que la concentració d'espècies potencialment interferents és molt elevada i variable.

A fi d'eliminar o emmascarar químicament la interferència, s'estudia una modificació del pH de la matriu per reduir el contingut d'espècies iòniques en la solució de mesura (SO_4^{2-} ($\text{pK}_{a2}=1,92$), NO_2^- ($\text{pK}_a=3,29$), HCO_3^- ($\text{pK}_{a1}=6,35$; $\text{pK}_{a2}=10,33$)). L'experiència va consistir en preparar solucions condicionadores de sulfat sòdic a diferent pH. La següent taula 3.9 mostra de forma qualitativa l'efecte del pH en l'anàlisi de la mostra real. Es realitza el mateix tractament a un patró pur de nitrat amb la mateixa concentració que en la mostra real.

Taula 3.9: Senyal obtingut en l’anàlisi de les mostres al modificar les condicions d’anàlisi (pH). Comparació de la mostra real (composició: taula 3.8) amb un patró pur de nitrat de similar concentració. Entre parèntesis RSD% ($n \geq 2$).

Solució condicionadora: Na ₂ SO ₄ 0,5 M		ELÈCTRODE NOU		ELÈCTRODE "VELL" ^A	
		DADA: alçada de pic (mV)		DADA: alçada de pic (mV)	
pH	Fons NO ₃ ⁻ (ppm)	8730 ppm NO ₃ ⁻	Mostra Real	8730 ppm NO ₃ ⁻	Mostra Real
2,3	62	109,3 (2,4)	86,7 (2,6)	97,0 (1,7)	64,6 (1,1)
1,5	62	108,6 (1,5)	85,7	94,6 (1,3)	64,1
2,3	310	57,5 (0,9)	51,3 (2,8)	50,2 (0,1)	38,9 (2,4)
^B 1,5	62	—	—	82,9 (0,2)	63,9 (0,3)

^A ha estat utilitzat en el control *on-line* de la planta pilot durant dos dies amb una freqüència d’anàlisi 2 mostres·h⁻¹; ^B Volum d’injecció=98 µl. Les altres anàlisis corresponen a un volum d’injecció de 202 µl.

A cop d’ull s’observa el menor senyal de la mostra en comparació al patró pur d’igual concentració de nitrat.

Els gràfics de la figura 3.17 mostren l’efecte substractiu de la interferència. La reducció d’una unitat de pH no disminueix l’alçada de pic en ambdós elèctrodes però sí que es denota una davallada més significativa de la línia base. Això indicaria que, a aquest pH, l’efecte agressiu de la interferència en la membrana és major i, per tant, aquesta modificació suposaria un efecte contraproduent per a l’elèctrode.

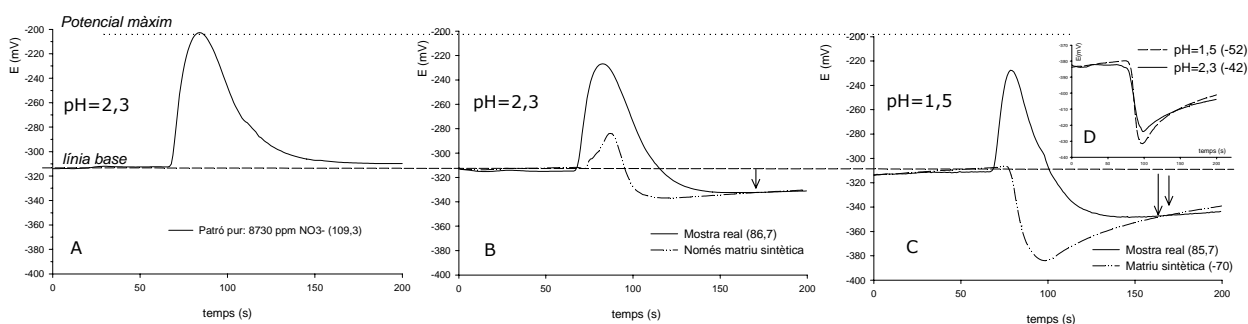


Figura 3.17 Avaluació de l’efecte del pH en el tractament de la mostra. Modificació pH de la solució condicionadora. (A) Anàlisi patró pur de nitrat a pH=2,3; (B) i (C) anàlisi mostra real i matriu sintètica a pH=2,3 i 1,5 respectivament. (D) Anàlisi de 1500 ppm NO₂⁻ a dos pHs. A-C: elèctrode nou, D: elèctrode vell. Composició i concentració de la mostra real i la matriu a la taula 3.8.

També es pot observar que a pH 1,5 desapareix el pic positiu en l'anàlisi de la matriu sintètica cosa que faria suposar que una de les interferències ha disminuït i es magnifica la d'una altra. Observeu el senyal invers obtingut en analitzar una mostra sintètica de 1500 ppm de nitrit (figura 3.17-D). Aleshores, al disminuir el pH l'efecte del bicarbonat s'anul·la alhora que s'agreuja l'efecte interferent de l'ió nitrit. Segons aquests resultats l'ió interferent seria l'espècie HNO_2 ja que a pH 1,5 la proporció de la forma neutra és del 98,4% i l'efecte d'aquesta interferència sembla minvar en augmentar el pH. No obstant això, entraria en contradicció pel tipus d'interacció metall-anió ja que l'espècie protonada (HNO_2) perdria capacitat com a base de Lewis.

Aleshores, l'argument que pren més força, atès el menor caràcter polar de l'àcid nítrós, és que aquesta espècie s'extreu i difon a l'interior de la membrana. Un cop dins provocaria una alteració (distorsió del senyal) del parell redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ del referència intern en desplaçar l'oxigen. Així la davallada significativa de la línia base es justificaria per l'establiment d'un nou potencial de referència.

Es va observar en posteriors calibratges que l'elèctrode utilitzat durant el procés de monitorització perdia significativament sensibilitat. L'efecte de la matriu en el deteriorament de la resposta de l'elèctrode va ser determinant ja que s'ha constatat la major incidència de la interferència des d'un punt de vista tant qualitatiu (distorsió significativa del senyal) com quantitatiu (menor sensibilitat vers l'ió principal) respecte a un elèctrode nou.

Un altre assaig va consistir en avaluar si es relativitzava l'efecte de la interferència al treballar amb una solució condicionadora amb un fons de nitrat cinc vegades major (v. taula 3.9). Segons els resultats, sembla que l'efecte de la interferència disminueix però hi ha una significativa pèrdua de senyal.

També es redueix el volum de mostra a fi d'afavorir una discriminació cinètica vers l'ió principal.³⁷ Aquesta senzilla prova mostra una certa dependència del grau d'interferència amb el volum d'injecció ja que es passa d'una diferència entre la mostra real i el patró pur de 30,5 mV a 19,0 mV. Aquest resultat provoca una disminució de l'error relatiu de la mesura però influeix notablement l'alçada de pic.

3.3.4 Minimització de la interferència de nitrit i bicarbonat en la determinació d'ió nitrat

De forma general, la tècnica FIA redueix la interferència (augmenta el temps de vida) dels ESIs a causa del menor temps de contacte de la mostra i la superfície sensora, i del rentat/condicionament continu de l'elèctrode entre mostres consecutives. A més, aquesta tècnica facilita l'optimització directa del procés de mesura per mitjà de les variables

hidrodinàmiques i les químiques. La selectivitat inherent de l'elèctrode es podria millorar mitjançant un pretractament de la mostra que podria reduir i/o enmascarar l'efecte de la interferència. Químicament les interferències trobades en aquest cas es poden eliminar si la solució contingués: sulfat de plata per a clorur, sulfur i fosfat; sulfat d'alumini per a anions carboxílics; àcid sulfàmic per a l'eliminació de nitrit i com ja hem vist acidificar la solució per eliminar la interferència de carbonat i bicarbonat.³⁸ La decisió final en la selecció d'un tractament passa per una avaluació del cost, simplicitat del mètode per a una ràpida adaptació en un sistema en flux, temps i generació de residus.

MITRAKIS proposa, en un cas similar, una solució amortidora de força iònica (ISA-Pb) composta d'òxid de plom i $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ a $\text{pH}=6,8$.³⁹ ALONSO-CHAMARO *et al.* proposen una solució condicionadora formada per 0,02 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ i 0,01 M PbO per eliminar la interferència de clorur i bicarbonat quan es troben en proporcions elevades en comparació a la de nitrat.²⁷ En aquest cas es descarta la utilització d'aquests reactius per la perillositat mediambiental dels residus generats.⁴⁰

Els resultats obtinguts fins ara han permès extreure molta informació sobre la problemàtica real que planteja la matriu del procés a monitoritzar. Però el nivell de concentració d'ió principal avaluat és molt elevat (8730 ppm) i minimitza, en certa manera, l'efecte real de l'interferent. A partir d'aquest moment, l'estudi avaluarà diferents nivells de concentració tant d'ió principal com de l'espècie interferent i es procedirà a una valoració semiquantitativa de la interferència.

Cal destacar la necessitat d'avaluar l'ió bicarbonat ja que BARQUERO en el seu estudi ja va constatar que aquest anió provocava una distorsió significativa del senyal que impossibilitava la correcta quantificació de l'alçada de pic en la determinació de nitrat.¹² Utilitzant una solució amortidora de pH ($\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ a pH 2,5) eliminava de forma clara la distorsió provocada pel bicarbonat. Però, davant l'efecte demostrat per part de l'ió nitrit, si en aquesta aplicació s'aposta per un augment del pH de la solució condicionadora per reduir l'efecte del nitrit, aleshores serà l'ió HCO_3^- qui provocarà problemes en la resposta de l'elèctrode.

3.3.4.1 ELIMINACIÓ QUÍMICA DEL NITRIT

En primer lloc, s'avalua l'efecte del pH en l'anàlisi de patrons binaris de nitrit i nitrat. La figura 3.18 mostra que, a $\text{pH}=2,3$ i a partir de 500 ppm de NO_2^- , l'efecte substractiu del nitrit en la resposta de l'elèctrode és cada cop major. En canvi si el pH de la solució amortidora és de 4 no s'aprecia la interferència d'aquesta espècie.

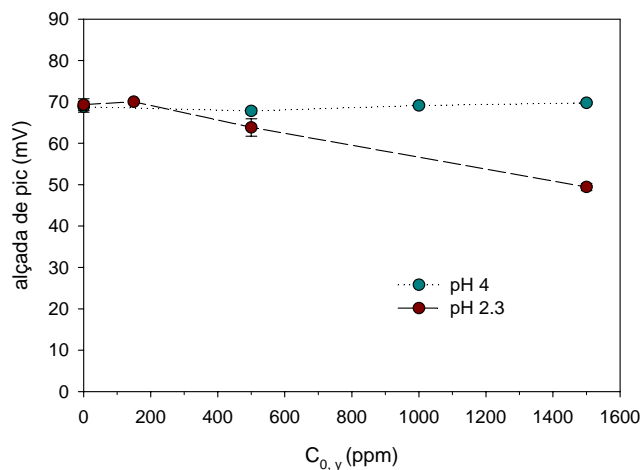


Figura 3.18 Eliminació de l'efecte interferent de l'ió nitrit (àcid nítrós) en modificar el pH de la solució condicionadora. Patró mixt de 3000 ppm NO_3^- i d'interferent (nitrit). $C_{0,y}$ concentració inicial de l'espècie interferent. A $C_{0,y}=0$ el senyal és del patró pur de nitrat.

La taula 3.10 mostra com l'exactitud del resultat millora al treballar amb la mateixa composició de la solució condicionadora però ajustada a pH 4.

Taula 3.10: Efecte del pH en la mesura dels patrons mixts. Avaluació de l'error relatiu comès en la mesura de nitrat ($[\text{NO}_3^-] = 3000$ ppm). Dades dels calibratges utilitzats: pH=2,3: $K1=-106,60$ mV ; $K2=50,32$ mV/dèc. $r^2=0,991$ (n=12) || pH=4,0: $K1=-102,78$ mV ; $K2=49,79$ mV/dèc. $r^2=0,996$.

pH	$[\text{NO}_2^-]_0$	n	$H \pm S_{n-1}$ (mV)	$[\text{NO}_3^-]_{\text{int}}$ (ppm)	Er%
2,3	0	5	$69,3 \pm 1,4$	3125	4
	150	2	$70,0 \pm 0,2$	3234	8
	500	3	$63,0 \pm 2,0$	2435	-19
	1500	3	$49,4 \pm 0,9$	1260	-58
4	0	7	$68,8 \pm 1,4$	2793	-7
	150	3	$67,7 \pm 0,7$	2664	11
	500	3	$69,1 \pm 0,2$	2834	-6
	1500	3	$69,7 \pm 0,4$	2917	-3

3.3.4.2 ELIMINACIÓ QUÍMICA DEL BICARBONAT

La quantitat de bicarbonat del reactor nitrificant pot variar significativament durant el procés de tractament ja que depèn de les necessitats de les bactèries autòtrofes (substrat d'entrada, pH del medi, etc). Aleshores es determina a partir de quin ordre de concentració la solució condicionadora a pH 2,3 no és capaç d'eliminar la interferència provocada pel HCO_3^- en la resposta l'elèctrode i, per tant, definir els límits d'operativitat òptima del sistema analític. La part experimental de l'assaig va consistir en mesurar, sota les condicions inicials establertes de l'analitzador (v. taula 3.5), patrons binaris de bicarbonat en concentració creixent i per a dos nivells fixos de concentració de nitrat. El volum d'injecció de mostra és de 202 μl .

Les taules 3.11 i 3.12 mostren el resultat d'aquest estudi. És fàcil observar com la desviació respecte el valor real en les mesures de nitrat ($\text{Er}\%$) és major a mesura que disminueix la relació $[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$ inicial. Aquesta relació entre la quantitat d'ió principal i d'interferent és teòrica ja que en el moment de la detecció la mostra s'ha mesclat amb una solució modificadora de pH. Aleshores, la concentració en l'equilibri de les espècies amb propietats àcid-base varia en el moment de la mesura, la concentració de nitrat és manté constant però la de HCO_3^- es veu afectada (a l'acidificar la solució, la concentració de bicarbonat lliure serà menor).

Taula 3.11: Anàlisi de patrons binaris de nitrat (2206 ppm) amb concentració variable de HCO_3^- . NOTA: H, en mV i $[\text{NO}_3^-]_{\text{INT}}$ en ppm. n= nombre de repeticions. S_{n-1} , desviació estàndard relativa. Paràmetres de l'autocalibratge utilitzats per a la interpolació de la mostra: K1= -108,03 mV; K2= 54,10 mV/dèc.

$[\text{HCO}_3^-]$ (ppm)	$[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$	n	H \pm S_{n-1}	$[\text{NO}_3^-]_{\text{INT}}$	ER%
<200	11	6	73,6 \pm 0,4	2276	3
576	3,8	4	73,6 \pm 0,2	2276	3
864	2,6	5	74,0 \pm 0,2	2319	5
1154	1,9	5	75,4 \pm 0,4	2455	11
1327	1,7	4	76,7 \pm 0,3	2529	15
1731	1,3	4	79,5 \pm 0,4	2929	33
2020	1,1	7	84,2 \pm 0,9	3576	62
2308	1,0	5	86,8 \pm 0,4	3986	81
2597	0,8	6	85,8 \pm 0,7	3821	73

Taula 3.12: Anàlisi de patrons binaris de nitrat (4958 ppm) i de HCO_3^- a concentració variable. NOTA: H, en mV i $[\text{NO}_3^-]_{\text{INT}}$ en ppm. n= nombre de repeticions. Paràmetres de l'autocalibratge utilitzat per a la interpolació de la mostra: $K1=-110,20$ mV; $K2= 54,89$ mV/dèc.

$[\text{HCO}_3^-]$ (ppm)	$[\text{NO}_3^-]/[\text{HCO}_3^-]$	n	$H \pm S_{n-1}$	$[\text{NO}_3^-]_{\text{INT}}$	ER%
<200	11	8	$91,8 \pm 0,8$	4801	-3
864	5,7	5	$92,1 \pm 0,4$	4856	-2
1372	3,6	5	$92,8 \pm 0,4$	4996	1
1685	2,9	5	$93,5 \pm 0,5$	5141	4
1983	2,5	5	$94,0 \pm 0,6$	5258	6
2287	2,2	6	106 ± 3	8594	73
2516	2	5	$109,5 \pm 0,6$	10092	104
3700	1,3	7	103 ± 1	7581	53

Es representen les dades de la taules 3.11 i 3.12 a fi d'explicar els resultats obtinguts en base als equilibris existents en la solució de mesura. La figura 3.19-A mostra com varia el senyal de l'elèctrode a l'augmentar la concentració inicial de bicarbonat en solució. La figura 3.19-B presenta la distribució de les espècies a l'equilibri amb propietats àcid-base que es troben presents en el moment de la detecció front de la mateixa variable que la figura anterior ($[\text{HCO}_3^-]_{\text{TOT}}$).^[IV]

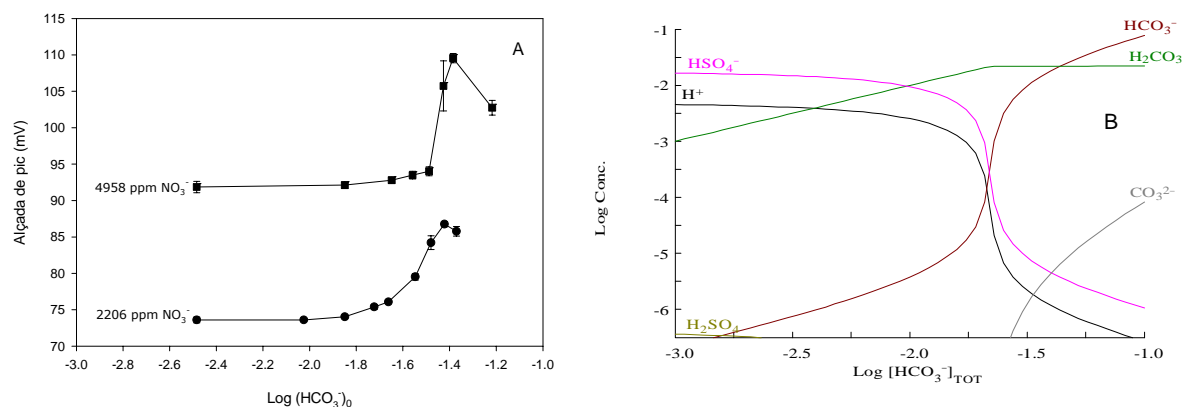


Figura 3.19 Estudi de la capacitat del sistema $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ per eliminar la interferència de HCO_3^- . Dades constants d'equilibri (25°C): H_2SO_4 $pK_{a1} > 1$, HSO_4^- $pK_{a2} = 1,98$; $2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $pK = -18,2$; H_2CO_3 $pK_{a1} = 6,34$, HCO_3^- $pK_{a2} = 10,34$.

^{IV} Per elaborar el diagrama es fixen les següents variables: força iònica (en funció de la concentració d'electròlit: Na_2SO_4 a $\text{pH} = 2,3$), la $[\text{H}^+]_{\text{TOT}}$ i la $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}}$ (tenint en compte que segons el sistema de flux dissenyat la concentració es dilueix a la meitat). Aquest diagrama es realitza amb els programes Hydra i Medusa amb suport per a Windows.⁴¹

S'observa (figura 3.19-B) que a partir d'una determinada concentració de bicarbonat inicial hi ha una davallada brusca de la concentració de HSO_4^- i del pH, fet que indica el trencament de la capacitat amortidora del pH del sistema $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$. Aquest fet justificaria l'augment del senyal corresponent a l'increment de bicarbonat lliure en solució (figura 3.19-A). En aquesta mateixa figura s'observa la tendència del potencial a disminuir i estabilitzar-se després del salt de potencial. Això es podria justificar per dos arguments: (1) segons el diagrama de la figura 3.19-B, a pH 6 la mescla resultant definiria un nou sistema amortidor de pH format per $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ($\text{pK}_{a1}=6,34$). El senyal correspondria a la contribució en la resposta del nitrat i la de bicarbonat. I, (2) també es podria relacionar amb un augment de la força iònica en solució (disminució de l'activitat), ja que en augmentar el pH predominen les espècies bàsiques (de forma general amb major càrrega que implica una elevada força iònica en el medi de mesura). Cal mencionar que la variació observada del senyal al llarg de l'estudi també podria ser deguda a un efecte de la variació del pH del medi. Tal i com es mostra en l'article de HODIMAR i JYO, en un membrana blanc de PVC i *o*-NPOE hi ha una dependència clara de la resposta front la variació de pH.⁴²

La figura 3.20 il·lustra la deformació del pic a causa de la contribució de l'ió bicarbonat en el senyal de l'elèctrode. Quan la distorsió és més significativa, l'error en la mesura és major (v. taula 3.12). També es pot observar com el potencial recupera perfectament la línia base i, a diferència de l'ió nitrit, aquesta espècie no danya de forma immediata les característiques de resposta de l'elèctrode.

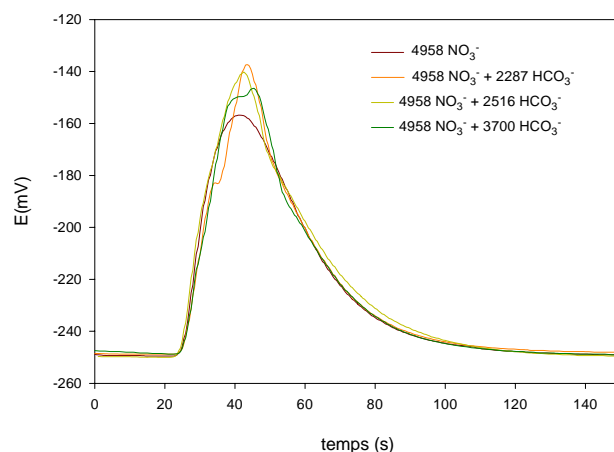


Figura 3.20 Deformació del pic FIA per l'efecte de l'ió bicarbonat (patró de nitrat: 4958 ppm).

Diferents mètodes es poden plantejar per minimitzar l'efecte del bicarbonat. D'entrada, seria augmentar la capacitat amortidora de la solució però es descarta per no empitjorar la selectivitat de la membrana sensora. També es podria corregir matemàticament la interferència introduint en sèrie un elèctrode sensible a HCO_3^- o eliminar les interferències a

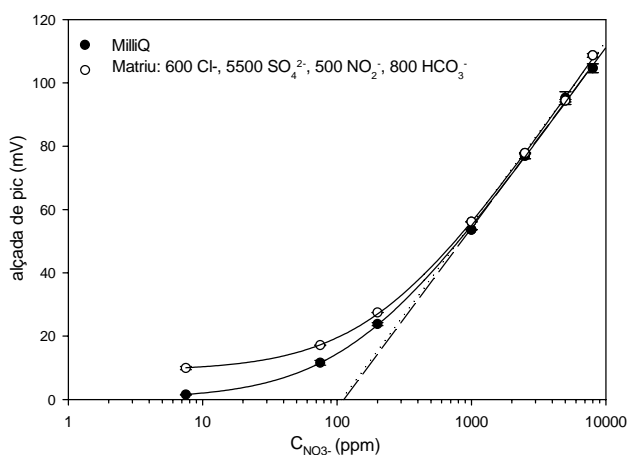
través d'un sistema de preconcentració en columna. Altrament, es podria emmascarar el bicarbonat mitjançant una reacció amb un catió adient per formar una espècie indetectable pel sensor. Definitivament es descarten aquestes propostes per la complexitat instrumental que suposen la seva introducció.

3.3.5 Resposta de l'elèctrode de nitrat en un fons interferent

A continuació s'avalua la selectivitat de l'elèctrode vers nitrat en presència de diferents anions presents en la matriu (nitrit, bicarbonat, clorur i sulfat) a pH 2,3 i 4 de la solució condicionadora. Es preparen patrons de calibratge de concentració variable de nitrat sobre un fons iònic fix. Es compara el senyal obtingut amb un calibratge realitzat amb patrons purs de nitrat (fons milliQ). La concentració del fons iònic (interferent) és una composició mitjana de la matriu per aquest tipus de mostres.

3.3.5.1 ESTUDI A pH 2,3

Quan el pH és 2,3, el primer efecte de la interferència observable és un lleuger increment del senyal a baixes concentracions de nitrat. La figura 3.21 mostra que existeix una zona en què el potencial és determinat per totes les espècies en solució i no seria fins a 1000 ppm de nitrat on la mesura és deguda estrictament a la concentració de nitrat. A mesura que s'incrementa la concentració de nitrat la interferència relativa de la matriu és menor i la resposta tendeix a igualar-se a l'obtinguda en absència d'interferents.



Taula 3.13: Paràmetres de resposta a pH 2,3.

FONS	MILLIQ		INTERFERENT	
	VALOR	S_{n-1}	VALOR	S_{n-1}
PARÀMETRE				
A1(mV)	-117	5	-117	4
B1 (mV/dèc.)	57	3	57,5	1,2
B2 (mV/dèc.)	59,31	1,14	62,2	0,9
c (ppm)	136	11	212	12

Figura 3.21 Corbes de calibratge de l'elèctrode de nitrat a pH 2,3. Patrons purs de nitrat (●) i patrons amb fons interferent (○). Llegendes: gràfica: concentració de les espècies en ppms; Taula 3.13: Model de resposta aplicat: (3.1) i (3.2). B1: sensibilitat en l'ajust lineal (1000-8000 ppm NO_3^-), criteri de linealitat aplicat $r \geq 0,998$; B2: sensibilitat en tota la corba de calibratge: 7,5-8000 ppm NO_3^- . S_{n-1} , desviació estàndard relativa.

La taula 3.13 mostra que, en presència d'un medi interferent, el tram lineal de resposta es desplaça cap a majors concentracions (l'augment del terme c en aplicar l'equació (3.2) ens dóna fe d'aquest comportament) però la sensibilitat es manté. Una concentració de 1000 ppm de NO_3^- seria el darrer punt lineal. Aquest valor es dedueix sota un criteri molt estricte de linealitat ($r \geq 0,998$) i la manca de punts a l'inici de la curvatura sobreestima el càlcul del LIRL. L'enregistrament del senyal mostra novament la distorsió significativa del pic respecte el patró pur per la presència principalment de 500 ppm de NO_2^- (figura 3.22).

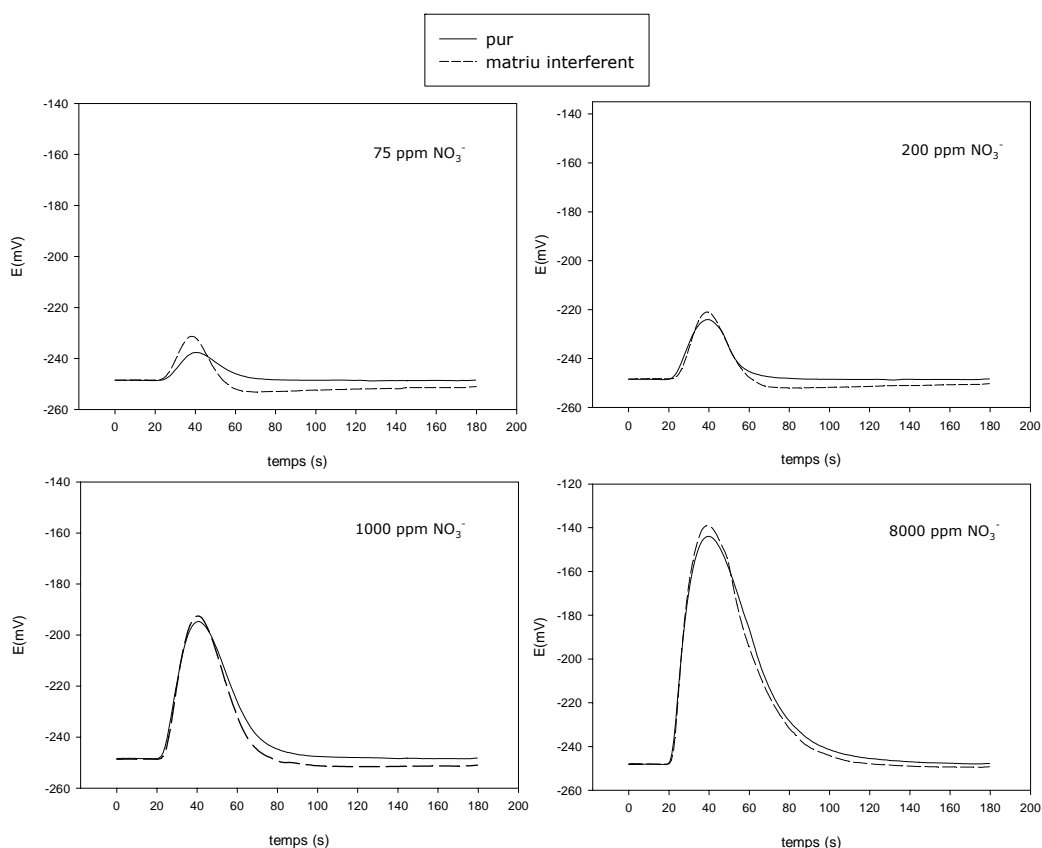


Figura 3.22 Enregistraments obtinguts en la realització del calibratge de l'elèctrode a pH 2,3. Llegenda: fons dels patrons de calibratge: pur (milliQ); matriu interferent (600 ppm Cl^- , 5500 ppm SO_4^{2-} , 500 ppm NO_2^- , 800 ppm HCO_3^-).

3.3.5.2 ESTUDI A pH 4

Tal i com es va apercebre en la figura 3.18, un increment del pH de la solució condicionadora va ser una bona estratègia per eliminar *in-situ* la problemàtica de l'àcid nítrós quan és present a elevades concentracions. Però pensant en un mètode analític robust, un pH de 3,9 es troba fora del límit de la capacitat amortidora del sistema $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ (interval de $\text{pH}_{\text{solució}}$

$\text{amortidora} = 1,92 \pm 1$) i aleshores el pH en el medi de mesura estarà definit pel predomini (d'acord amb els seus pKas) de les espècies presents i de la seva concentració.

No obstant això, per la dilució que sofreix la mostra en el sistema de flux i per l'elevada concentració de la solució condicionadora, es garanteix un pH fix tant en les mostres com en els patrons de calibratge en la mesura. A priori no es va plantejar canviar la naturalesa de la solució condicionadora per la baixa interferència de l'electròlit però igualment es va assajar acetat de liti (CH_3COOH , $\text{pKa}=4,76$). Tot i les bones propietats conductores d'aquesta substància es va observar un empitjorament en la sensibilitat i del LD de l'electrode com a conseqüència de la major interferència de l'acetat.

Teòricament, l'equilibri àcid carbònic/bicarbonat es desplaça a pH 4 cap a una major proporció de l'espècie bàsica. La relació $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ augmenta 40 vegades respecte la relació existent a pH 2,3. En conseqüència, l'efecte interferent d'aquest anió augmentarà a aquest pH. Els enregistraments dels senyals subministrats per l'electrode de la figura 3.23 confirmen la influència majoritària del bicarbonat en analitzar la matriu a pH 4. S'observa, en ambdós registres, l'aparició d'un pic transitori en sentit contrari tant a l'inici com a la cua del pic. S'analitza la matriu interferent a pH 2,3: la distorsió i la magnitud del senyal disminueix significativament respecte a l'observada a pH 4.

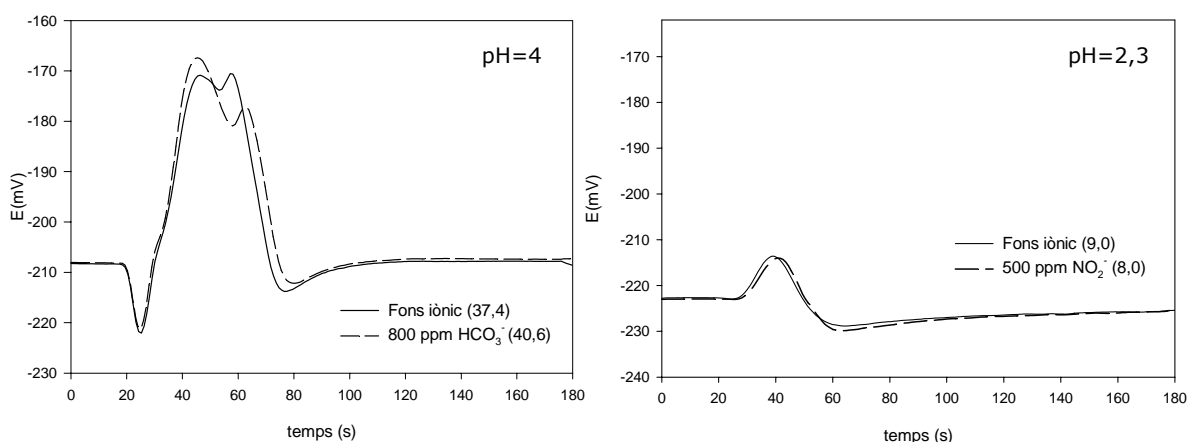


Figura 3.23 Senyal enregistrat per l'electrode en l'anàlisi de la matriu sintètica a pH 4 i a 2,3. Llegendra: entre parèntesis l'alçada del pic positiu en mV. Fons iònic (matriu interferent): 600 ppm Cl^- , 5500 ppm SO_4^{2-} , 500 ppm NO_2^- , 800 ppm HCO_3^- .

Aquest resultat mostra clarament l'efecte del pH en la selectivitat final de l'electrode: a pH 4 la interferència de la matriu és provocada principalment per l'ió bicarbonat i, en canvi, a pH 2,3 aquesta notable interferència desapareix però estarà subjecta a la concentració de nitrit present.

A continuació, es realitza un calibratge de l'elèctrode amb patrons purs de nitrat per establir les característiques de resposta de l'elèctrode utilitzant una solució condicionadora a pH 4 (figura 3.24).

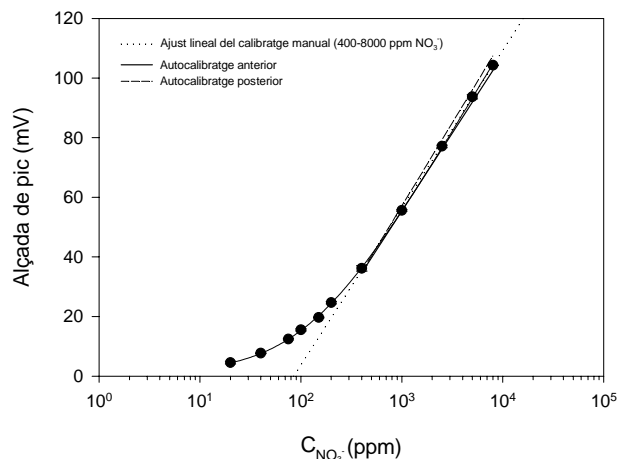


Figura 3.24 Calibratge del sensor. Condicions de mesura: $V_{inj}=202 \mu\text{l}$, $\text{cabal}=1,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, solució condicionadora: $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ $\text{pH}\sim 3,9 + 10^{-3} \text{ M NO}_3^-$.

Taula 3.14: Paràmetres de resposta de l'elèctrode de nitrat (dades figura 3.24). Entre parèntesis RSD%.

Tipus ajust	$A_n \pm S_n$ (mV),	$B_n \pm S_n$ (mV/dèc.)	$c \pm S_c$ (ppm)	r^2 (n)
Lineal (3.1)	$-101,7 \pm 1,4$ (1,4)	$52,7 \pm 0,4$ (0,7)	—	0,9991 (14)
No lineal (3.2)	$-120,3 \pm 1,3$ (1,0)	$57,6 \pm 0,4$ (0,7)	126 ± 4 (3)	(30)

Es conclou que no existeixen diferències significatives respecte a pH 2,3 en tots els paràmetres de resposta de l'elèctrode. L'error dels paràmetres de l'ajust és un bon indicatiu de la bondat del calibratge (taula 3.14).

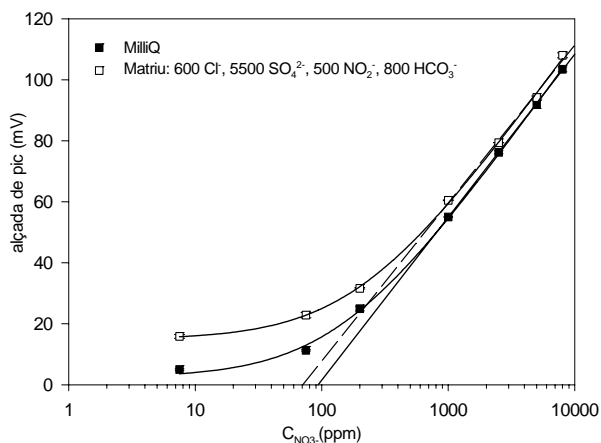
Les dades dels autocalibratges amb l'analitzador de nitrat, anterior i posterior, al calibratge manual es presenten a continuació.

Taula 3.15: Resultats dels autocalibratges proporcionats per l'equip Aquanitra (figura 3.23). LB: potencial de línia base (mV), H: alçada de pic, (mV).

CAL	LB P ₁	H _{P1}	LB P ₂	H _{P2}	LB P ₃	H _{P3}	K1 (mV)	K2 (mV/dèc.)
Anterior	-217,8	35,6	-218,3	73,8	-218,3	104,0	-100,98	52,4
Posterior	-222,6	35,8	-222,7	76,9	-223,0	108,8	-109,87	55,7

Els patrons que utilitza l'equip són: P1=400 ,P2= 2500 i P3=8000 ppm de NO_3^- . Tal i com es mostra, no s'observen importants diferències entre el calibratge manual i els autocalibratges automàtics de l'equip.

A continuació s'avalua com es relativitza l'efecte de la interferència variant la concentració de l'espècie principal i, a la pràctica, com pot afectar a l'exactitud del resultat la presència d'una matriu complexa. Com en l'experiència anterior es preparen patrons amb fons MilliQ i amb fons iònic.



Taula 3.16: Paràmetres de resposta a pH 4.

FONS	MILLIQ		INTERFERENT	
	VALOR	S_{n-1}	VALOR	S_{n-1}
PARÀMETRE				
A1 (mV)	-105	3	-96	6
B1 (mV/déc.)	53,4	0,8	51,8	1,6
B2 (mV/déc.)	57,54	1,17	56,8	1,2
c (ppm)	141	13	196	21

Figura 3.25 Corbes de calibratge de l'elèctrode de nitrat a pH 4 (solució condicionadora). Patrons purs de nitrat (■) i patrons preparats amb fons interferent (□). Llegenda: concentració en ppms. Taula 3.16: Model de resposta aplicat: (3.1) i (3.2). B1: sensibilitat en l'ajust lineal (1000-8000 ppm NO_3^-), criteri de linealitat $r \geq 0,998$; B2: sensibilitat en tota la corba de calibratge (7,5-8000 ppm NO_3^-). S_{n-1} , desviació estàndard relativa.

Els resultats de la figura 3.25 confirmen novament que les diferències entre els calibratges sorgeixen a baixes concentracions de nitrat. La tendència esperada seria a unir-se ambdues corbes quan la concentració de nitrat cobra importància davant dels interferents. L'error implícit en l'ajust lineal a partir de 1000 ppm mostra que no existeixen diferències significatives en els calibratges.

La figura 3.26 mostra com la distorsió de la interferència, provocada bàsicament per l'hidrogenocarbonat, disminueix a mesura que augmenta la concentració de nitrat.

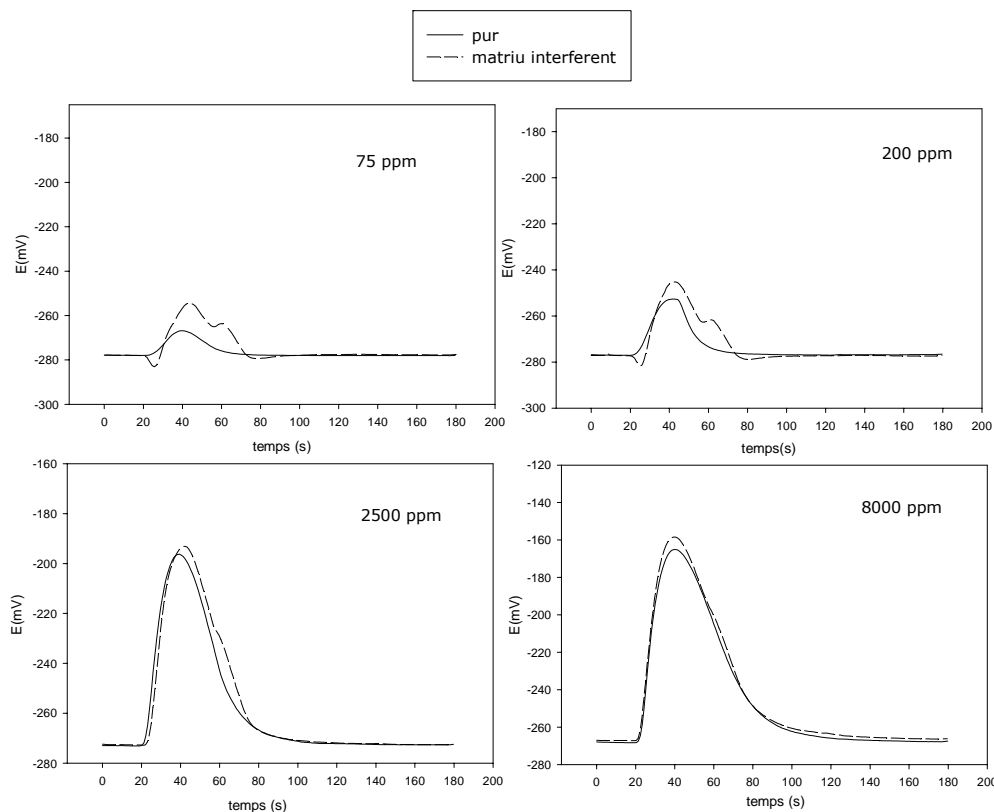


Figura 3.26 Enregistraments obtinguts en la realització del calibratge de l’elèctrode a pH 4. Llegenda: fons dels patrons de calibratge: pur (milliQ); matriu interferent (600 ppm Cl⁻, 5500 ppm SO₄²⁻, 500 ppm NO₂⁻, 800 ppm HCO₃⁻).

3.3.5.3 INFLUÈNCIA DE LA SOLUCIÓ CONDICIONADORA

Arribat a aquest punt del treball cal reflexionar sobre l’efecte d’un pH tant àcid sobre el sensor. L’estudi de pH realitzat en la membrana amb el ionòfor batofenantrolina de níquel (II) i plastificant *o*-NPOE aconsellava de forma general no treballar per sota de pH 3.¹² Una relació directa de l’efecte del pH sobre la membrana el poden trobar avaluant la variació del potencial de la línia base. En aquest cas i independentment de l’edat de l’elèctrode, aquesta magnitud està condicionada per la concentració de fons de nitrat, la força iònica definida principalment per la sal de sulfat emprada com a electròlit i el pH. De forma general, en les membranes plàstiques selectives a anions preparades amb el suport de PVC, s’associa la interferència del protó a les impureses aniòniques presents en aquest polímer.

La taula 3.17 presenta simbòlicament la variació del potencial de la membrana en un elèctrode nou al llarg de cinc dies. Aquest valor de línia base correspon al potencial enregistrat abans d’anitzar el primer patró. El valor LB final indica el mesurat després del darrer patró.

Taula 3.17: Evolució del potencial de línia base en mV a l'inici i al final del dia en funció dels estudis realitzats i del pH de la solució condicionadora de treball. Valor de línia base en mV, entre parèntesis nombre d'anàlisis realitzats.

DATA (~nº anàlisis)	Valor LB inicial	Valor LB final	Estudis realitzats	pH	Patró control –2500 ppm– (mV)
22/01/01 (39)	-290,4	-304,8	NO ₂ ⁻ , HCO ₃ ⁻	2,3	82,4
23/01/01 (23)	-284,6	-311,2	HCO ₃ ⁻	2,3	79,6
24/01/01 (54)	-293,8	-284,4	NO ₂ ⁻ , HCO ₃ ⁻	4	82,8
25/01/01 (13)	-270,2	-268,7	Patrons purs NO ₃ ⁻	4	81,0
26/01/01 (31)	-262,5	-262,1	Patrons purs NO ₃ ⁻	2,3	79,0

Durant aquest període s'han realitzats nombrosos estudis d'interferències (analitzant sempre patrons combinats amb nitrats, consegüentment l'efecte agressiu és menor) a diferents pHs de la solució condicionadora. En la taula 3.17 es detalla el nombre d'anàlisis realitzats diàriament. Ja hem vist que modificar el pH de la solució condicionadora incideix en la eliminació de la interferència però no en la sensibilitat de l'elèctrode vers nitrat. Però els resultats de la taula mostren que, aparentment, a pH 4 el potencial de línia base és més estable que a pH 2,3. A aquest pH, tot i que hi ha la interferència del bicarbonat, es redueix el greu enverinament de l'elèctrode provocat pel nitrit. En aquest cas, tenint en compte les espècies presents en el moment de la mesura, un increment del pH implica un augment de la força iònica que en part és un medi de mesura més estable gràcies a la major conductivitat.

En aquesta experiència es fa palesa un dels avantatges de la tècnica FIA com és la compensació de la deriva del potencial gràcies a la mesura relativa respecte el potencial de línia base. Tot i que en els cinc dies d'avaluació la variació de la línia base ha estat 27 mV, no s'ha vist afectada la sensibilitat de l'elèctrode (2500 ppm NO₃⁻, RSD%=2,3 (n=5)).

3.3.6 Exactitud i precisió

Es va verificar al laboratori el correcte funcionament de l'analitzador determinant l'error relatiu de la mesura prenent com a valor de referència la concentració dels patrons preparats per pesada i dilució amb aigua destil·lada.

En primer lloc es programa l'equip per realitzar un autocalibratge. Posteriorment, a través de la vàlvula de mostra, s'injecten per triplicat patrons de concentració variable de nitrat. Per a cada anàlisi, l'analitzador proporciona el valor de concentració de nitrat obtingut per interpolació en l'autocalibratge. Per determinar el grau exactitud dels resultats s'utilitza el criteri fixat pel programa SAICA (Sistema Automático de Información sobre la Calidad de las

Aguas) que permet monitoritzar les aigües superficials de totes les conques hidrogràfiques espanyoles (BOE nº53 2/03/88). En aquest programa s'especifica que les dades proporcionades per aquest tipus d'analitzadors han de proporcionar un error relatiu igual o inferior al 20%. S'ha de tenir en compte que el criteri fixat en aquesta normativa és molt restrictiu per aquest cas ateses les diferències entre el tipus de mostra que s'analitza en una estació automàtica d'alerta (EAA) i en una depuradora.

Taula 3.18: Avaluació de l'exactitud de l'equip. Condicions d'anàlisi: 0,5 M Na₂SO₄ + 10⁻³ M NO₃⁻ a pH 4. Paràmetres de l'autocalibratge (patrons de nitrat: 400, 2498 i 7956 ppm): K1=-101,3 mV; K2=52,25 mV/dèc.; r²=0,9962. El valor de la taula, subministrat per l'equip, és la mitjana del triplicat.

CONCENTRACIÓ (PPM)		RSD%	Er%	CONCENTRACIÓ (PPM)		RSD%	Er%
NOMINAL	EQUIP			NOMINAL	EQUIP		
98,7	172	1,6	74	987	1008	1,0	2
148	206	0,5	39	2498	2672	4,7	7
197	257	1,7	30	4965	5430	3,1	9
401	428	4,1	7	7956	8645	0,4	9

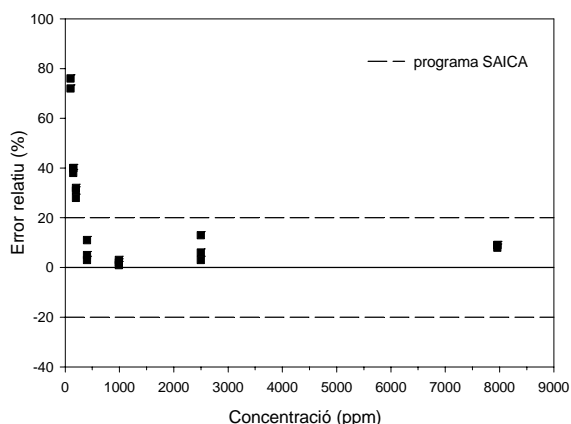


Figura 3.27 Representació de l'error relatiu comès en la predicció front el valor nominal dels patrons analitzats.

Com es pot veure a la taula 3.18 i a la figura 3.27 els errors més importants de predicció de l'equip tenen lloc a baixes concentracions. Això era previsible ja que a aquest nivell de concentració la resposta de l'elèctrode és subnerstiana (no lineal) i, per tant, era més "perillosa" l'extrapolació. Tot i el biaix present es pot observar com el senyal és repetitiu en tot l'interval de concentracions avaluat.

Els resultats obtinguts a partir de 400 ppm tenen associats una incertesa petita però cal tenir en compte que en aquesta experiència s'han utilitzat patrons purs de nitrat. Aleshores, és d'esperar que en presència d'una matriu interferent l'error relatiu sigui major. Així, i tal com mostra la figura 3.25, no és fins a 1000 ppm que la resposta de l'analitzador depèn estrictament de l'ió principal.

3.3.6.1 Robustesa del mètode

A continuació s'avalua com afecta el funcionament en règim autònom de l'equip en la precisió dels resultats. En aquest cas, aquest valor serà més representatiu ja que es intervenen altres factors que poden incidir en els resultats subministrats per l'analitzador com la variació del cabal, el deteriorament progressiu de l'elèctrode, soroll instrumental, entre altres. Una forma de controlar aquesta variabilitat és a través de l'autocalibratge. Per no augmentar la complexitat instrumental de l'equip, aquest procés només es realitza amb tres patrons sense replicats. Això provoca que la robustesa del calibratge se'n ressenteixi ja que qualsevol distorsió del senyal experimentada durant la mesura dels patrons afectarà greument els paràmetres de la regressió lineal i , per tant, al procés d'interpolació de les mostres. Per minimitzar aquest conjunt de factors es delimita un interval de validesa dels paràmetres de calibratge. L'analitzador verifica de forma automàtica els termes K1 i K2 un cop ha realitzat el calibratge.

Aquest assaig pretén elucidar si una major ritme de mostreig afavoreix l'exactitud i precisió del sistema així com el seu funcionament general, i dilucidar l'efecte del funcionament intermitent de l'analitzador en els senyals obtinguts. Cal recordar que després de cada mesura de mostra l'analitzador s'atura fins la següent mesura programada. Cada parada de l'equip té una repercussió immediata en el senyal. La restauració del flux requereix d'un temps mínim d'estabilització de la línia base que si no es respecta pot provocar errors en la mesura.

L'experiència va consistir en definir una freqüència de calibratge i d'anàlisi, i avaluar si en funció d'aquestes variables s'observa alguna millora o empitjorament dels resultats (figura 3.28 i 3.29). S'analitza ininterrompudament una mostra de 3820 ppm de NO_3^- durant 24 hores. Per a cada valor individual es determina l'error d'interpolació associat. Els patrons de calibratge són: P1=2500, P2=5000 i P3=8000 ppm de NO_3^- .

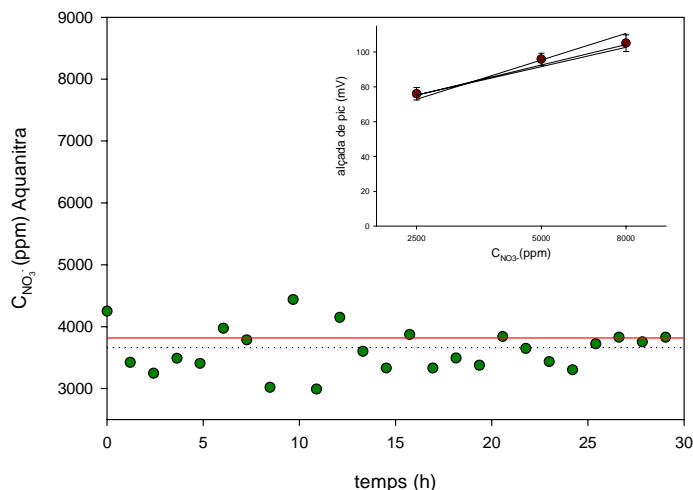


Figura 3.28 Avaluació de la precisió intermèdia a una freqüència d’anàlisi baixa (n=25). Concentració mitjana (línia puntejada). Concentració de referència: 3820 ppm NO₃⁻ (línia roja)/ Er%=-4,2. Gràfic en petit: representació la mitjana del senyal per a cada patró. RSD% (n=9): P1=4,5; P2=3,6; P3=4,5.

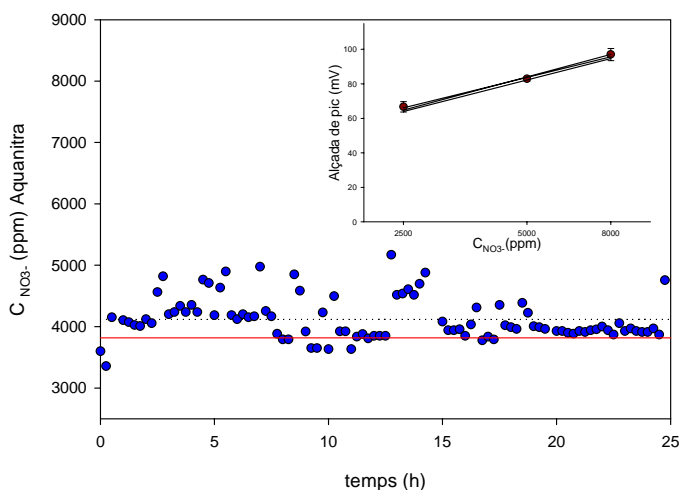


Figura 3.29 Avaluació de la precisió intermèdia a una freqüència d’anàlisi elevada (n=97). Concentració mitjana (línia puntejada). Concentració de referència: 3820 ppm NO₃⁻ (línia roja)/ Er%=8,2. Gràfic en petit: representació la mitjana del senyal per a cada patró. RSD% (n=9): P1=3,0; P2=1,4; P3=3,5.

La taula 3.19 mostra les condicions d’operativitat de l’anàlitzador i es compara amb els resultats obtinguts durant el període de monitorització a la planta pilot (resultats que es presenten a § 3.3.8).

Taula 3.19: Resultats obtinguts de l'equip en funció del règim de funcionament.

Entre autoalibratges (min)	Freqüència anàlisi (h ⁻¹)	Consum ^a (ml×h)	%Calibratges acceptats ^b	B1 ^c (mV/dèc.)		Senyal mostra RSD%, n	Concentració (ppm) ^d		
				Valor	S _{n-1} (n)		[NO ₃ -] _{int}	S _{TOT}	RSD %
156 (Fig. 3.29)	4	63	80%	59	4 (8)	2,2; 97	4133	428	10
156 (Fig. 3.28)	1	16	44%	57	4 (4)	3,0; 25	3658	683	18
300 (Fig. 3.31)	2	31	33%	58	3 (5)	variable	—	—	—

A- Consum global. Es calcula en funció del temps d'anàlisi.

B- Els calibratge són vàlids quan la correlació entre les dades en l'ajust compleix $r^2 \geq 0,99$.

C- B1=sensibilitat de l'ajust lineal de les dades. Es presenta el valor promig dels calibratges acceptats.

D- Estimació de la màxima variabilitat: l'incertesa inclou l'error d'interpolació associat a cada valor.

i la desviació estàndard de la mitjana de tots els valors. Propagació d'errors: $S_{TOT} = \sqrt{S_{n-1}^2 + S_{int,total}^2}$; $S_{int,total} = \sqrt{\sum S_i^2 / n}$.

La taula 3.19 mostra el valor mitjà i l'error total associat que inclou l'error d'interpolació i l'error de dispersió dels resultats. En aquest cas s'ha observat que variar la freqüència d'anàlisi afecta al RSD% de la concentració de mostra interpolada. Diferents circumstàncies contribueixen al resultat final com poden ser l'efecte d'una certa irreproductibilitat del procés d'injecció, la inestabilitat del potencial de línia base o la contaminació creuada entre mostres/patrons.

Incrementar el nombre d'anàlisis pot ser una de les alternatives per millorar els resultats. A més, suposa obtenir major informació sobre el procés monitoritzat. No obstant això, aquestes condicions de funcionament incrementen el consum de reactius (augment del cost per anàlisi) i la generació de residus. En cada cas, és convenient avaluar les necessitats reals de monitorització. Una altra possibilitat seria l'ús d'eines estadístiques per eliminar els senyals espuris que puguin aparèixer i que emmascaren la informació útil.

Experimentalment, la precisió del senyal de la mostra és bona, es troba entre un 2-3%. Aquest fet sembla confirmar que la variabilitat trobada en l'estimació de la concentració és conseqüència de la diferència dels paràmetres de resposta entre els calibratges (la repetibilitat del senyal del patrons de calibratges és menor quan s'ha reduït la freqüència de calibratge, figura 3.28). Tot i això els resultats que proporciona l'analitzador són adients quant a exactitud i precisió per realitzar el monitoratge d'un procés d'elevada complexitat.

3.3.7 Validació de l'analitzador en camp

A fi de complir amb els objectius inicials fixats en el desenvolupament de l'analitzador industrial, el darrer pas consisteix a sotmetre l'equip a un règim de funcionament autònom en camp. La informació subministrada per l'equip ha de ser precisa i fiable ja que d'aquest valor depèn l'addició de la font de carboni en el reactor desnitrificant (figura 3.30).

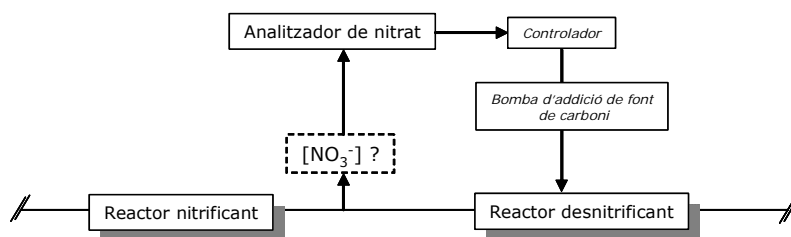


Figura 3.30 Esquema del sistema de control.³

El procés de filtració de la mostra és un pas decisiu en el funcionament autònom de l'analitzador. El sistema de filtració emprat té un temps de vida limitat. Quan la filtració de la mostra no és completament efectiva poden entrar en el sistema partícules en suspensió i generar inestabilitat (com per exemple un augment de la sobrepressió).

En aquest cas, per monitoritzar la concentració de nitrat del sistema nitrificant, es selecciona una solució condicionadora de 0,5 M Na_2SO_4 + 10^{-3} M de NO_3^- a pH 4. La informació subministrada per l'analitzador va ser contrastada mitjançant l'anàlisi de diferents mostres per electroforesi capil·lar. La freqüència d'anàlisi es va fixar a 2 mostres per hora. El procés d'autocalibratge es realitza aproximadament cada 10 anàlisis (5 hores). Els patrons de calibratge utilitzats són: P1=2500, P2=5000 i P3=8000 ppm de NO_3^- i els paràmetres d'anàlisi són els següents:

Temps inicial: 11s
Temps d'estabilització: 200 s
Temps d'injecció: 11 s=202 μ l
Temps màxim de mesura: 220 s

La figura 3.31 mostra els resultats obtinguts durant un període de monitorització de 90 hores sota les condicions analítiques seleccionades. Es presenten totes les dades sense realitzar cap suavitzat (*smoothing*). Tot i que no es perd informació, el resultat es pot veure alterat per la presència de dades espúries. Es pot observar com el senyal de l'elèctrode és molt estable amb una mínima deriva del potencial la línia base. La tendència de la línia base és augmentar tot i que ho fa molt lleugerament (0,07 mV per hora).

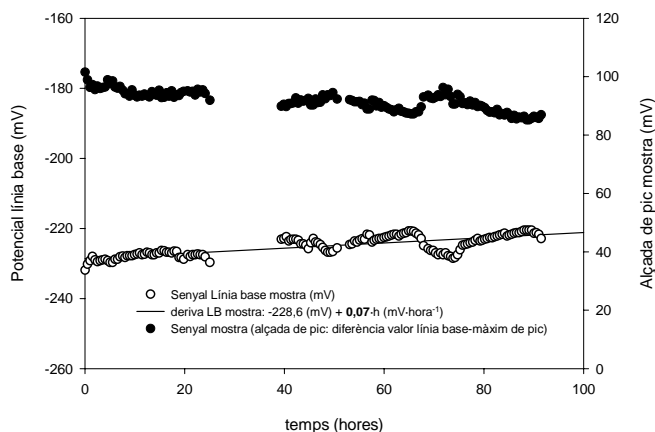


Figura 3.31 Dades subministrades per l'analitzador durant el procés de monitorització a la planta pilot.

El punt crític d'una validació es troba en la exactitud del resultat. El que realment influeix en aquest terme és la operativitat dels calibratges sobre els quals es realitzaran totes les interpolacions en un període de temps determinat. Experimentalment s'ha observat que existeix una gran variabilitat en els senyals obtinguts pel patró P1 en un nombre significatiu d'autocalibratges. Com a resultat d'això i atesa la restricció introduïda per a l'acceptació del calibratge, bona part dels calibratges obtinguts han estat invalidats per l'equip. Això provoca que la interpolació de la mostra es realitzi en el darrer calibratge acceptat i que la incertesa augmenti si la mesura de mostra i de l'autocalibratge s'han realitzat en períodes de temps distanciats o a temperatures diferents. La figura 3.32 presenta les dades de concentració interpolades proporcionades per l'equip.

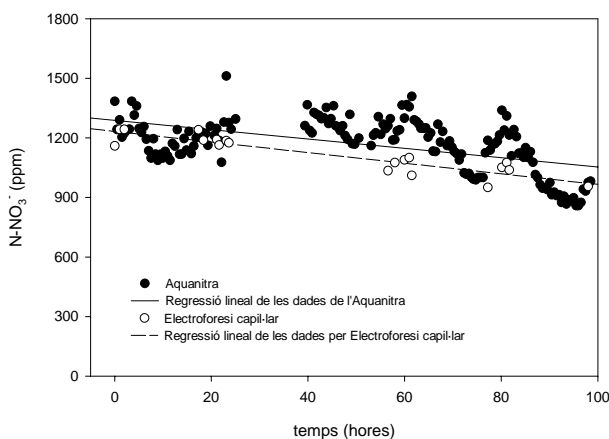


Figura 3.32 Concentració de nitrat a la sortida del sedimentador (S1) del sistema nitrificant mesurada per l'analitzador de nitrat i per electroforesi capil·lar. Les dades s'expressen en N-NO_3^- ppm. Factor de conversió: $[\text{N-NO}_3^-]_{\text{ppm}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{ppm}} \times 14/62$.

De forma general, les dades proporcionades per l'analitzador són lleugerament majors. A més aquestes mesures presenten fluctuacions periòdiques de 24 hores aproximadament. Aquestes oscil·lacions poden ser degudes a l'efecte de la temperatura (cicle dia/nit) ja que no s'ha controlat la temperatura de la caseta on estava ubicat l'analitzador.^[VI] Ja hem descrit que l'equació bàsica que descriu quantitativament la resposta de l'elèctrode és l'equació de Nernst. B1 de l'equació (3.1) es desglossa en diferents paràmetres ($2,303 \cdot R \cdot T / z_i \cdot F$) i un d'ells és la temperatura. Teòricament el valor de sensibilitat es veu modificat $+0,198 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$. A la pràctica, la temperatura repercuteix en el potencial a través d'altres factors com el terme A1 (ordenada)⁴³, el coeficient d'activitat i els equilibris implicats en el procés de mesura, la resistivitat de la membrana etc.⁴⁴ Això provoca que sigui difícil establir una compensació teòrica de la temperatura i s'hagi de deduir el factor corrector experimentalment.⁴⁵

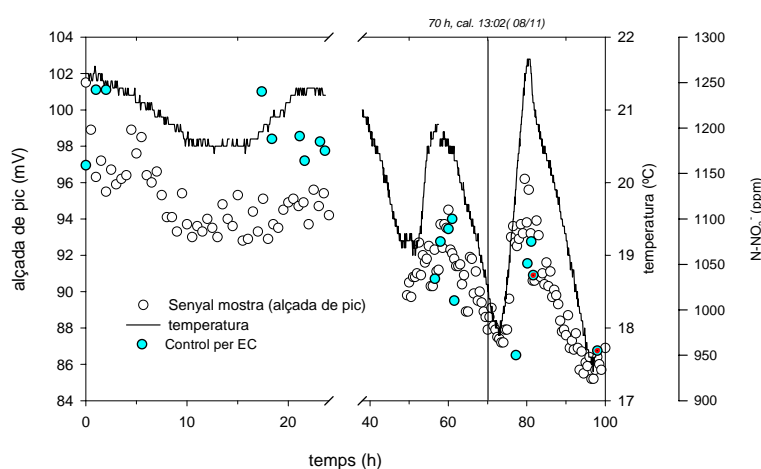


Figura 3.33 Efecte de la temperatura en les dades proporcionades per l'equip.

En la figura 3.33 es representen simultàniament i a escala ampliada la temperatura mesurada, el senyal de l'elèctrode i la concentració de referència. Visualment l'oscil·lació del senyal de l'elèctrode sembla està en acord amb la variació de la temperatura però en realitat estem parlant de variacions tan de potencial com de concentració molt petites. Possiblement el que està succeint és una alteració del propi procés biològic com a conseqüència de la variació de la temperatura i, per tant, d'igual manera ho fa la concentració de nitrat. A baixes temperatures l'activitat microbiana es redueix i, per tant, la concentració de nitrat disminueix. Per reforçar aquest argument caldria destacar que la tendència de les dades obtingudes per l'analitzador és similar a les proporcionades per l'electroforesi capil·lar.

^{VI)} Per a la monitorització de la temperatura s'usa una sonda inserida en el reactor. Aquest valor està molt influenciat per la temperatura ambiental ja que els reactors són airejats.

3.4 CONCLUSIONS

Com a conclusió global podem establir que al llarg del present treball s'ha dissenyat, construït, optimitzat i validat en camp un analitzador automatitzat i autònom que permet la monitorització en línia del nitrat de l'etapa de nitrificació d'una planta de tractament biològic d'aigües residuals.

Les conclusions més destacades són:

1 Tenint en compte el tipus de mostra a analitzar, es dissenya un sistema FIP bicanal on la mostra es mescla amb una solució condicionadora de sulfat sòdic de concentració 0,5 M amb 10^{-3} M de nitrat. El pH d'aquesta solució és de 2,3 o 4, segons la composició de la matriu.

2 En les condicions experimentals seleccionades, l'elèctrode (basat en un complex de batofenantrolina de níquel i *o*-NPOE com a plastificant) mostra una sensibilitat entre 53-57 mV/dèc i el LIRL és de 400 ppm NO_3^- . Però en presència d'espècies interferents (a una concentració similar a la real) no és fins a 1000 ppm de NO_3^- que la resposta de l'elèctrode es correspon majoritàriament a la presència de nitrat. El temps d'anàlisi és de 2,5 minuts. Quan l'analitzador s'usa per monitoritzar un procés el temps d'anàlisi s'eleva a 7 minuts per respectar els temps d'estabilització i de neteja del sistema. En règim de funcionament autònom, l'estabilitat del senyal en termes de deriva de la línia base és de 0,07 mV/hora. Això és degut a la presència d'un fons de nitrat en la solució condicionadora.

3 En l'estudi d'interferències s'ha constatat que l'ió nitrit (àcid nítrós) i l'ió bicarbonat són les espècies que causen majors problemes en la resposta de l'elèctrode. La magnitud de la interferència depèn de la concentració inicial i del pH de la solució condicionadora. La modificació del pH s'ha demostrat que és una solució senzilla per reduir la interferència. Cal tenir en compte la diferent naturalesa àcid-base de les espècies interferents: d'una banda l'àcid nítrós i per l'altra l'espècie bàsica HCO_3^- . Això significa que el tractament per eliminar una de les interferències potencia l'efecte de l'altra. La taula 3.20 proposa diferents condicions operatives de l'analitzador en funció del problema que plantegi la matriu. Si el medi conté una elevada concentració de nitrit, la concentració de bicarbonat ha de ser inferior a 800 ppm HCO_3^- per treballar de forma fiable a pH 4. Aquest tractament fa disminuir la concentració d'àcid nítrós en el medi, que és l'espècie responsable de l'alteració del potencial de referència intern, entre altres. Quan la concentració de nitrit no supera els 500 ppm, s'usa la solució a pH 2,3 per minimitzar la interferència del bicarbonat.

Taula 3.20: Condicions d'operació de l'analitzador de nitrat en funció de les característiques del procés de tractament biològic .

CONDICIONS DEL PROCÉS		SOLUCIÓ CONDICIONADORA: 0,5 M Na ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M NO ₃ ⁻ A PH ?	
CAS	INTERFERÈNCIA CONTROLADA	PH	TOLERÀNCIA MÀXIMA
Alta càrrega de HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	<500 ppm NO ₂ ⁻	2,3	1300 ppm HCO ₃ ⁻
Inhibició elevada (NO ₂ ⁻)	<800 ppm HCO ₃ ⁻	4	1500 ppm NO ₂ ⁻

4 Una freqüència de mostreig elevada afavoreix la reproductibilitat entre anàlisis en aquest tipus d'equips, tot i que augmenta el consum de reactius.

5 La determinació de nitrat en mostres del sistema nitrificant amb el mètode dissenyat ens proporciona resultats comparables als obtinguts pel mètode de referència.

3.5 BIBLIOGRAFIA

1. Cotoruelo, L. M.; Marqués, M. "Eliminación de nutrientes en aguas residuales (y II) Eliminación del nitrógeno". *Tratamiento de Aguas Residuales* (2002).
2. Carrera, J.; Baeza, J. A.; Vicent, T. *et al.* "Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system". *Water Research* 37, núm.17 (2003): 4211-4221.
3. Carrera Muyo, J. "Eliminación biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga. Estudio de los parámetros del proceso y diseño de una planta depuradora". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 2000. Tesis doctoral.
4. Anthonisen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam, T. B. S. *et al.* "Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous-Acid". *Journal Water Pollution Control Federation* 48, núm.5 (1976): 835-852.
5. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 4500-Nitrogen(nitrate)*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
6. Taniai, T.; Sakuragawa, A.; Okutani, T. "Monitoring of hydrogen peroxide, nitrate and nitrite in rain water". *Analytical Sciences* 16, núm.3 (2000): 275-281.
7. Gine, M. F.; Bergamin, H.; Zagatto, E. A. G. *et al.* "Simultaneous Determination of Nitrate and Nitrite by Flow-Injection Analysis". *Analytica Chimica Acta* 114, núm.FEB (1980): 191-197.
8. Oms, M. T.; Cerda, A.; Cerda, V. "Sequential Injection-Analysis of Nitrites and Nitrates". *Analytica Chimica Acta* 315, núm.3 (1995): 321-330.
9. Moorcroft, M. J.; Davis, J.; Compton, R. G. "Detection and determination of nitrate and nitrite: a review". *Talanta* 54, núm.5 (2001): 785-803.
10. Andreadakis, G. E.; Moschou, E. A.; Matthaïou, K. *et al.* "Theoretical and experimental studies of metalated phenanthroline derivatives as carriers for the optimization of the nitrate sensor". *Analytica Chimica Acta* 439, núm.2 (2001): 273-280.
11. Asghari, A.; Amini, M. K.; Mansour, H. R. *et al.* "Nitrate-selective membrane electrode based on bis(2-hydroxyanil)acetylacetone lead(II) neutral carrier". *Analytical Sciences* 19, núm.8 (2003): 1121-1125.
12. Barquero, E. J. "Disseny, construcció i avaluació d'analitzadors per a la monitorització mediambiental". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 2001. Tesis Doctoral.
13. Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E. "Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors". *Chemical Reviews* 98, núm.4 (1998): 1593-1687.
14. Le Goff, T.; Braven, J.; Ebdon, L. *et al.* "High-performance nitrate-selective electrodes containing immobilized amino acid betaines as sensors". *Analytical Chemistry* 74, núm.112596-2602.
15. Lima, J. L. F. C.; Rangel, A. O. S. S.; Souto, M. R. "Flow Injection Determination of Nitrate in Vegetables Using a Tubular Potentiometric Detector". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, núm.3 (1995): 704-707.
16. Lin, P. K. T.; Araujo, A. N.; Montenegro, M. C. B. S. *et al.* "New PVC nitrate-selective electrode: Application to vegetables and mineral waters". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, núm.2 (2005): 211-215.
17. Umezawa, Y. *Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients*. pp 85 Boca Raton (Florida): 1990.
18. Bermejo Martínez, F.; Bermejo Barrera, M. P. Bermejo Barrera, A. *Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*. 2 vol. pp 1452 6ª ed., Madrid: Editorial Paraninfo sa, 1991.

19. Gabriel, D.; Baeza, J.; Valero, F. et al. "A novel FIA configuration for the simultaneous determination of nitrate and nitrite and its use for monitoring an urban waste water treatment plant based on N/D criteria". *Analytica Chimica Acta* 359, núm.1-2 (1998): 173-183.
20. Sorensen, J.; Thornberg, D. E.; Nielsen, M. K. "Optimization of a nitrogen-removing biological wastewater treatment plant using online measurements". *Water Environment Research* 66, núm.3 (1994): 236-242.
21. Leew, E. J.; Kramer, J. F.; Bult, B. A. et al. "Optimization of nutrient removal with on-line monitoring and dynamic simulation". *Water Science and Technology* 33, núm.1 (1996): 203-209.
22. Bundgaard, E.; Nielsen, M. K.; Henze, M. "Process development by full-scale on-line tests and documentation". *Water Science and Technology* 33, núm.1 (1996): 281-287.
23. Vanrolleghem, P. A.; Lee, D. S. "On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of the art". *Water Science and Technology* 47, núm.2, Automation in Water Quality Monitoring (2003): 1-34.
24. Yalvac, E. D.; Bredeweg, R. A. "Status of process flow-injection analysis and current trends". *Process Control and Quality* 6, núm.2-3 (1994): 91-95.
25. Alonso, J. "Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 1987. Tesi doctoral.
26. Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C.; Florido, A. et al. "Nitrate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy". *Química Analítica (Barcelona, Spain)* 4, núm.2 (1985): 145-158.
27. Alonso-Chamarro, J.; Bartrolí, J.; Jun, S. et al. "Sequential determination of calcium and nitrate ions in waters by potentiometric flow injection". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 118, núm.12 (1993): 1527-1532.
28. Hulanicki, A.; Majzurawska, M.; Lewandowski, R. "Effect of Solvent in Nitrate-Selective Electrode". *Analytica Chimica Acta* 98, núm.1 (1978): 151-155.
29. Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J. et al. "Flow-through sandwich PVC matrix membrane electrode for flow injection analysis". *Analytical Letters* 18, núm.A18 (1985): 2291-2303.
30. Trojanowicz, M.; Matuszewski, W. "Limitation of linear response in flow-injection systems with ion-selective electrodes". *Analytica Chimica Acta* 138, (1982): 71-79.
31. Hara, H.; Wakizaka, Y.; Okazaki, S. "Continuous flow determination of chloride in the nonlinear response region with a tubular chloride ion-selective electrode". *Talanta* 34, núm.11 (1987): 921-926.
32. Frazer, J. W.; Balaban, D. J.; Brand, H. R. et al. "Determination with ion selective electrodes in the low-level, non-Nernstian response region". *Analytical Chemistry* 55, núm.6 (1983): 855-861.
33. Rao, S. S. *Optimization. Theory and Application*. New Delhi: John Wiley & Sons, Inc., 1987.
34. Gozzi, D.; Scorcelletti, G. "Streaming potential in a liquid ion-exchange membrane electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 93, núm.2 (1978): 109-115.
35. Toth, K.; Stulik, K.; Kutner, W. et al. "Electrochemical detection in liquid flow analytical techniques: Characterization and classification - (IUPAC Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry* 76, núm.6 (2004): 1119-1138.
36. Jyo, A.; Ishibashi, N. "Simplified theory on response of an ion exchange membrane electrode to a foreign ion in flow analysis". *Journal of Flow Injection Analysis* 10, núm.2 (1993): 269-276.
37. Diamond, D.; Forster, R. J. "Robust estimation of selectivity coefficients using multivariate calibration of ion-selective electrode arrays". *Analytica Chimica Acta* 276, núm.1 (1993): 75-86.

38. Pérez-Olmos, R.; Merino, J. M.; Ortiz de Zarate, I. et al. "Determination of nitrate in carbon black by using a nitrate-selective electrode". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 119, núm.2 (1994): 305-307.
39. Mitrakas, M. G.; Alexiades, C. A. "A new ionic strength adjustor for nitrate analysis in waters, soils and plants using ion-selective electrode". *Mikrochimica Acta* 1, núm.1-2 (1990): 7-16.
40. Tong, S.; von Schirnding, Y. E.; Prapamontol, T. "Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions". *Bulletin of the World Health Organization* 78, núm.9:1068-1077.
41. Puigdomenech, I., "Windows software for the graphical presentation of chemical speciation," 2000.
42. Hodinar, A.; Jyo, A. "Contribution of Membrane-Components to the Overall Response of Anion Carrier Based Solvent Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes". *Analytical Chemistry* 61, núm.10 (1989): 1169-1171.
43. Vasconcelos, M. T.; Machado, A. A. S. C. "Influence of the nature of the support on the temperature behavior of "all-solid-state" PVC membrane nitrate ISEs". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 294, núm.1-2 (1990): 209-223.
44. Magalhaes, J. M. C. S.; Céspedes, F.; Alegret, S. et al. "Study of the temperature behavior of all-solid-state nonactin ammonium electrodes with PVC membrane applied to graphite-epoxy supports of varied composition". *Analytica Chimica Acta* 355, núm.2-3 (1997): 241-247.
45. Le Goff, T.; Braven, J.; Ebdon, L. et al. "An accurate and stable nitrate-selective electrode for the in situ determination of nitrate in agricultural drainage waters". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 127, núm.4 (2002): 507-511.

CAPÍTOL 4. Analitzador d'ió nitrit



CAPÍTOL 4

Desenvolupament d'un analitzador automàtic per a la monitorització *on-line* de nitrit en aigües residuals

4.1 INTRODUCCIÓ

La química de l'ió nitrit i nitrat es troba ineludiblement lligada. La seva ubiqüitat en múltiples sectors industrials genera importants fonts de contaminació difusa al medi natural. Tot i que aquests pol·luents no apareixen a la "llista negra" de substàncies perilloses (Directriu 76/464/CE), el seu vessament incontrolat i la seva acumulació provoca efectes greus en el medi natural.

La contaminació produïda per nitrats procedents de dejeccions ramaderes i de l'ús de fertilitzants té una incidència directa en la qualitat dels recursos hídrics i repercuteix en la salubritat de l'aigua de consum. En el camp alimentari, s'usen sals sòdiques o potàssiques de nitrit i nitrat per donar el color i l'aromaticitat característica dels aliments. El nitrit també és un agent inhibidor molt eficaç del creixement de la bactèria *Clostridium Botulium* i, per tant, de la formació de la toxina botulínica.

La legislació mediambiental referent a la qualitat de l'aigua de consum públic (Real Decret 140/2003) estableix que el nivell màxim permisible de concentració de nitrat és 500 vegades superior a la de nitrit ($[\text{NO}_3^-] = 50$ ppm, $[\text{NO}_2^-] = 0,1$ ppm). Aquesta diferència és causada per la baixa toxicitat de l'ió nitrat en comparació a la del nitrit. La *síndrome del nen blau* és una malaltia associada a la ingestió de quantitats elevades de nitrat i/o nitrit. L'efecte perjudicial derivat és l'increment de la metahemoglobina a la sang, que és l'hemoglobina oxidada incapaç de fixar l'oxigen i transportar-lo als teixits. Quan la metahemoglobèmia és elevada, la

primera manifestació és una tonalitat blavosa a la pell. En els lactants l'efecte és acusat ja que el sistema enzimàtic regenerador (NADH⁺-metahemoglobina reductasa) no es desenvolupa fins als tres mesos d'edat. A més, l'hemoglobina fetal s'oxida més fàcilment a metahemoglobina que en els adults. D'altra banda, l'ió nitrit reacciona amb amines secundàries, terciàries o amb amides per formar nitrosamines, substàncies implicades en casos de tumors gastrointestinals.¹ Afortunadament, es coneixen diferents mètodes per disminuir la formació de nitrosamines com seria l'addició d'àcid ascòrbic en els aliments.

Com a conclusió es pot dir que els riscos per a la salut per exposició a nitrit estan vinculats no només a la seva concentració en l'aigua potable i aliments sinó també a la presència o absència de condicions favorables per a la reducció del nitrat. Per això tots els efectes patològics presentats es poden associar també a la ingestió de nitrat. Davant aquesta problemàtica, les administracions es plantegen disminuir el límit legal establert. Però, indubtablement, l'eradicació del problema passa per l'aplicació de mesures preventives que redueixin l'abocament de nitrit i nitrat en el medi natural i, en el cas del sector alimentari, fer un balanç sobre el risc/benefici de l'ús d'aquestes substàncies o buscar tècniques alternatives.

4.1.1 L'ió nitrit en el tractament d'aigües residuals

Com ja hem vist en el capítol anterior, l'ió nitrit juga també un paper clau en el tractament biològic d'aigües residuals ja que és un intermediari tant de la nitrificació com de la desnitrificació. Quan la concentració d'aquest ió és elevada i segons el pH del medi, coexisteix amb una concentració d'àcid nítrós que és la responsable directa de la inhibició de les bacteries nitritoxidants^[1] (figura 4.1). CARRERA va observar també la inhibició de les bacteries aminoxidants per l'àcid nítrós.²

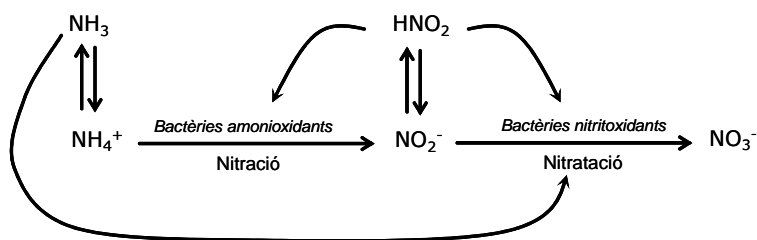


Figura 4.1 Esquema de les reaccions involucrades en l'etapa de nitrificació i detall de l'acció de les espècies inhibidores (amoníac i àcid nítrós).

¹⁾ Condicions d'inhibició per àcid nítrós en la nitrificació (T=20°C, pH=7,5) [N-NO₂⁻]= 600 ppm; [HNO₂]>0,16 ppm.² Factor conversió: 3,284 NO₂⁻/N-NO₂⁻.

Aquesta inhibició és particularment important en el reactor aerobi ja que l'acumulació de nitrit pot provocar una elevada pèrdua de capacitat del procés. Les concentracions a les quals s'inicia la inhibició en un sistema nitrificant pot variar i depèn de factors com l'acclimitació de la biomassa nitrificant a NH_3 i a l' HNO_2 , la temperatura i/o la concentració de microorganismes nitrificants actius.³ D'altra banda, la inhibició per substrat dels microorganismes nitrificants és reversible si disminueix la concentració d'amoniac i d'àcid nítrós. L'única manera de controlar eficaçment la possible inhibició és mitjançant la monitorització en línia de l'ió nitrit. Una informació contínua permetria realitzar les actuacions necessàries per disminuir l'acumulació de nitrit i millorar l'eficàcia del procés biològic.

4.1.2 Mètodes d'anàlisi

Des d'un punt de vista químic existeixen diferents estratègies per a la determinació de nitrat o el nitrit.⁴ És destacable que en molts procediments es practiqui la reducció química de l'ió nitrat a nitrit ja que en funció de la tècnica de detecció emprada acaba essent l'única alternativa davant la baixa reactivitat de l'ió nitrat.⁵⁻⁸

A causa de l'elevada toxicitat de l'ió nitrit hi ha un interès en el desenvolupament de sistemes analítics amb límits de detecció molt baixos. Per a la quantificació d'aquesta espècie, els mètodes oficials recomanen la utilització de mètodes espectrofotomètrics.⁹ Aquesta tècnica es caracteritza per la seva excel·lent sensibilitat i límit de detecció. El mètode de Griess-Ilosvay és un dels procediments més utilitzats per a la determinació de nitrit. A grans trets, l'assaig consisteix en la formació d'un colorant a través d'un procés de diazotització-copulació que pot ser detectat espectrofotomètricament en la zona del visible.¹⁰ Aquests compostos presenten un clar màxim d'absorció entre 500-600 nm. Però, en determinades ocasions, la seva sensibilitat és insuficient (sobretot per determinar nitrit en aigües no contaminades) i es requereix de sistemes de pretractament de la mostra^{11,12} o utilitzar reactius cromogènics amb una absortivitat major^{13,14} per assolir els límits de detecció exigits. El mètode espectrofotomètric és més econòmic i senzill que la cromatografia iònica, una tècnica molt sensible que permet la determinació simultània de varis ions de la mateixa mostra.¹⁵

L'anàlisi d'ió nitrit mitjançant l'ús de metodologies de flux continu ha despertat un gran interès com ho demostra l'existència de més de 230 publicacions (base de dades de Flowinjection.com, 2004). S'han desenvolupat sistemes automàtics de flux continu (molts d'ells basats en la tècnica FIA) amb tècniques instrumentals de mesura com l'amperometria o la quimioluminiscència. La combinació FIA-bioamperometria té com avantatge principal l'augment de selectivitat. Aquesta tècnica ha estat aplicada en la determinació de nitrat i nitrit. La reducció d'ió nitrat a nitrit es realitza amb una columna de cadmi¹⁶ o mitjançant

fotoreducció.¹⁷ La tècnica de quimioluminiscència en fase gas ha estat aplicada en la determinació d'amoníac, ió nitrit i ió nitrat en forma de NO i es determina amb la reacció d'aquesta espècie amb O₃.¹⁸ Una altra determinació indirecta d'ió nitrit en aigua, sòls i mostres industrials està basada en determinar la disminució de la intensitat luminescent de l'acriflavina quan reacciona amb l'ió nitrit.¹⁹

Com a mètodes d'anàlisi en camp és habitual la utilització de *Kits*. Bàsicament es poden trobar en dos formats: unes tires reactives amb una fase sòlida absorbent o uns vials amb una quantitat fixa de volum de reactiu. En funció de la casa comercial poden arribar a cobrir un interval de concentració entre 0,15-3000 ppm.²⁰ En ambdós casos el resultat es dona a través d'una comparació visual del color obtingut amb una banda on hi ha els colors impresos o amb una solució calibrada de control. Però, aquest sistema està subjecte a les interferències causades per la matriu de la mostra, essent necessari l'addició d'una solució amortidora per aconseguir el pH òptim de reacció o la realització d'una etapa prèvia de separació. Això és particularment important en la tecnologia d'*strip* on l'adsorció de matèria orgànica dificulta el judici final.

4.1.3 Estratègia per al monitoratge *on-line* de l'ió nitrit en processos de depuració: desenvolupament de l'equip

Per al control de la planta de tractament es requereix informació sobre la concentració de nitrit en dos punts diferents:

- *reactor nitrificant* (< 1600 ppm NO₂⁻). L'interval de treball ha de ser ampli per controlar de forma contínua si es dona la conversió del nitrit a nitrat o, per contra, si hi ha una acumulació del nitrit que provocaria la inhibició de les bacteries aminoxidants i/o nitritoxidants
- *final del procés de depuració* (< 100 ppm de NO₂⁻). A fi d'acomplir les exigències ambientals per a l'abocament de l'aigua residual tractada, l'interval de treball hauria de ser més estret i d'una major sensibilitat.

Tenint en compte la naturalesa (molt reactiva i inestable) de l'ió nitrit, cal plantejar-se quina és la millor estratègia analítica per obtenir informació fiable sobre aquest anió. La pèrdua de nitrit s'atribueix a la seva oxidació per contacte amb l'oxigen i/o per una conversió bacteriana. Aleshores, seria convenient la selecció de metodologies que, per exemple, incloguessin una etapa de derivatització de l'anió a una substància químicament més estable o un sistema d'extracció-preconcentració per aïllar l'analit de la matriu.¹¹ Per definir les etapes de

pretractament de la mostra, cal tenir en compte la complexitat de la matriu: una elevada concentració salina, matèria orgànica, possible presència de metalls, matèria en suspensió, coloració, etc. Finalment, un procediment analític senzill facilitaria la seva adaptació a un analitzador automàtic. Les tècniques de difusió gasosa són freqüentment utilitzades per separar i/o preconcentrar una gran varietat de compostos inorgànics i orgànics d'una certa volatilitat.²¹ Aquesta tècnica es basa en l'extracció de l'analit des de la matriu a una solució receptora a través d'una membrana semipermeable. En nombrosos estudis aquest sistema s'ha utilitzat per augmentar la selectivitat del procediment analític i/o per eliminar automàticament la interferència provocada per metalls, espècies iòniques, coloració de la matriu i matèria en suspensió presents en la matriu.

Tenint en compte tots aquests ítems es planteja el desenvolupament d'un analitzador automàtic de nitrit basat en la *tècnica FIA* que simplificarà l'automatització del procediment analític, un sistema de *difusió gasosa* que eliminarà l'efecte de la matriu i permetrà aïllar l'analit en una solució "neta", i la *detecció colorimètrica* que, gràcies a la seva sensibilitat, compensarà el factor de dilució introduït per l'etapa de difusió gasosa i permetrà arribar a límits de detecció baixos.

4.2 MATERIALS I MÈTODES

En aquest apartat s'especifiquen les diferents solucions i reactius utilitzats, i la instrumentació emprada per determinar l'ió nitrit. Respecte a l'equipament, es descriuen els aparells emprats per a la configuració del sistema FIA-espectrofotomètric al laboratori i les adaptacions realitzades en el sistema de flux inicial per construir l'analitzador automàtic i autònom. La construcció de l'analitzador automàtic (Aquanitri) ha estat realitzada per Adasa Sistemas SA.

4.2.1 Reactius

A continuació es detallen les solucions i reactius utilitzats per a la determinació de nitrit. Cada solució s'anomena amb una lletra per identificar la seva funció en el sistema de flux (figura 4.2). Totes les solucions han estat preparades en aigua MilliQ ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$).

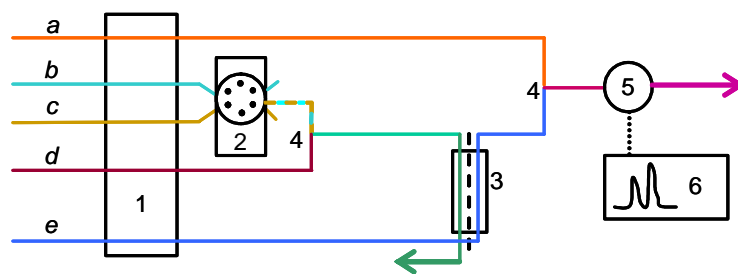


Figura 4.2 Esquema del sistema FIA amb difusió gasosa per a la determinació de nitrit en aigües residuals. (1) Bomba peristàtica; (2) vàlvula d'injecció de sis vies; (3) cel·la de difusió gasosa; (4) punts de confluència de solucions; (5) detector; (6) registrador.

- Reactiu cromogènic (a)

La concentració de reactiu cromogènic utilitzada varia en funció de l'interval de treball en estudi. Per a la preparació del reactiu s'utilitza: sulfanilamida (SAM) de Panreac, diclorhidrat de N-(1-naftil) etilendiamina (NED) de Panreac, àcid fosfòric 85% (Panreac). En la següent taula s'especifica la concentració del reactiu. Altres concentracions avaluades durant el treball es preparen ajustant la concentració de SAM segons la proporció de NED:SAM desitjada. La solució només és estable durant un mes si es conserva a la nevera i en una ampolla de vidre opac a causa de la fotodegradabilitat del NED.⁹

Taula 4.1: Concentració del reactiu cromogènic

SENSIBILITAT	PROPORCIÓ NED:SAM	NED (M)	SAM (M)	H ₃ PO ₄ (M)
Elevada → interval de treball estret	1:15*	0,00386	0,05790	1,4
Baixa → interval de treball ampli	1:2	0,00386	0,00772	

(*) Concentració especificada pel mètode estàndard

- Solucions patró de nitrit (b)

Les solucions patró de nitrit han estat preparades diàriament per dilució d'una solució de 10000 ppm de NO₂⁻. Aquesta solució es prepara a partir de NaNO₂ al 98% (Panreac).

- Solució transportadora (c)

Aigua destil·lada.

- Reactiu àcid (d)

Es prepara a partir d'àcid sulfúric al 96% (Panreac).

- Solució acceptora (e)

Aquesta solució és una solució amortidora de pH de fosfat sòdic a pH 7,2. Es prepara a partir de NaH_2PO_4 (Panreac) i s'ajusta el pH de la solució amb KOH al 90% (Panreac).

4.2.1.2 DETERMINACIÓ D'ÍÓ NITRIT

La reacció de Griess-Ilosvay ha estat àmpliament utilitzada per a la determinació de nitrit. En base al protocol definit per Griess, després de més de cent vint anys des de la seva aparició (l'any 1879), la concentració i la composició s'ha anat modificant per a cada aplicació a fi d'optimitzar el senyal analític.²⁰ Aquesta reacció implica la formació d'un compost diazo en reaccionar el nitrit amb una amina primària en medi àcid, i mitjançant una substitució aromàtica electrofílica (reacció de copulació) amb un compost fenòlic o amines aromàtiques, es forma un colorant azo mesurable en la regió del visible (figura 4.3).

El procediment colorimètric escollit es basa en la proposta de SHIN que utilitza la sulfanilamida i el diclorur de N-(1-naftil)etilendiamina (NED) com a reactius.²² La gran avantatge d'usar el NED és que la reacció de copulació pot donar-se en el mateix medi àcid on reacciona la sulfanilamida amb el nitrit. A més, es minimitza la descomposició de la sal diazo.²³ Això permetrà la simplificació del disseny del sistema de flux, reduint el nombre d'etapes del procediment analític.

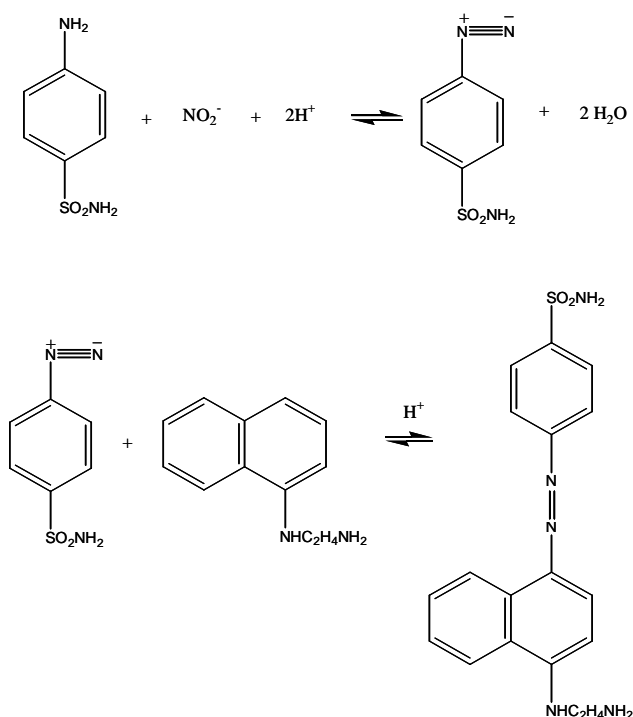


Figura 4.3 Reacció model de diazotització-copulació de Griess-Ilosvay.

A partir de l'obtenció de l'espectre d'absorció del producte de la reacció emprant un patró d'1 ppm de NO_2^- en fons de reactiu segons la composició definida pel Mètode estàndard,⁹ es determina que la longitud d'ona del màxim d'absorció és 540 nm.

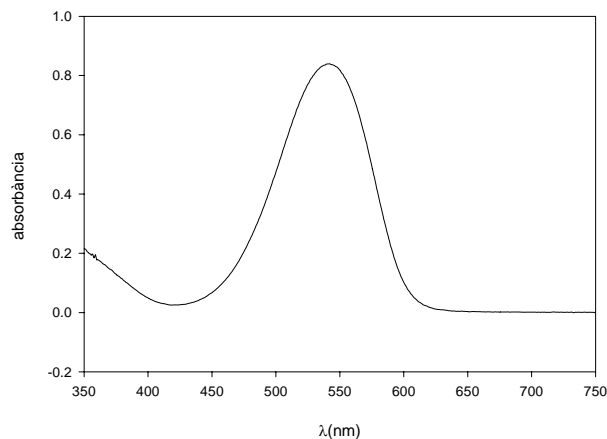


Figura 4.4 Espectre d'absorció de la reacció utilitzada.

4.2.2 Instrumentació

Els elements emprats en el disseny del sistema FIA al laboratori es detallen a continuació. La figura de la dreta representa, d'una forma esquemàtica, el sistema de flux que incorpora l'etapa de difusió gasosa (figura 4.5).

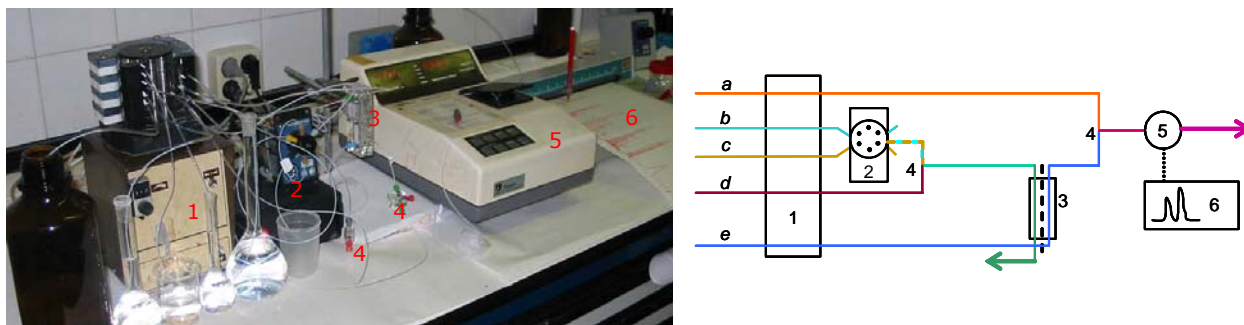


Figura 4.5 Fotografia i esquema del muntatge experimental utilitzat per a la determinació espectrofomètrica de nitrit. (1) Bomba peristàtica Ismatec; (2) vàlvula injectora Hamilton MVP de sis vies; (3) cel·la de difusió gasosa; (4) punt de mescla en forma de T (de metacrilat) (UAB); (5) colorímetre 4049 LKB Novaspec Biochrom; cel·la de flux: Hellma (model 178.111) d'1 cm de camí òptic i volum intern 8 μl ; (6) registrator Labograph Metrohm E586. Altres: Tubs de bomba de Tygon (Ismatec), tubs de flux de PTFE (Tecator).

La unitat de difusió gasosa ha estat dissenyada en el nostre grup de recerca (UAB). Aquest dispositiu està configurat per facilitar el canvi de la membrana quan aquesta s'ha deteriorat.

En la fotografia de la figura 4.6 es pot veure en detall el component clau del dispositiu: la membrana microporosa. Aquesta es troba suportada entre dues tires de plàstic encolades on té tallat un canal central de $7,2 \times 0,25 \text{ cm}^2$ i de gruix 0,4 mm a ambdues cares que defineixen el canal de flux de les solucions i, per tant, les dimensions de l'àrea activa de difusió gasosa.

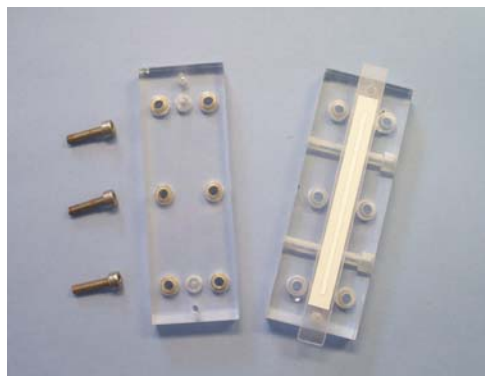


Figura 4.6 Fotografia de la cel·la de difusió gasosa desmuntada.

Aquesta membrana es subjecta hermèticament entre dues peces de metacrilat per l'acció de sis cargols Allen distribuïts uniformement en aquestes plataformes (v. figura 4.6). Aquesta configuració permet distribuir equitativament la pressió estanca a fi d'aconseguir l'estanquitat necessària i definir unes condicions reproduïbles del procés de difusió. TRYZELL avalua l'efecte de la pressió "d'instal·lació" en la membrana i observa que els canvis més significatius s'obtenen en membranes tipus PTFE. Per contra, la membrana Millipore no mostra cap variació en el senyal front la pressió aplicada.²⁴ En aquest cas, per la seva estabilitat química i mecànica, s'usa una membrana de PVDF de $0,45 \mu\text{m}$ (Durapore).

La permeabilitat de la membrana s'altera conforme es va usant. Quan la freqüència d'anàlisi és elevada, s'observa una pèrdua de permeabilitat de la membrana sobretot a baixes concentracions i un augment del temps d'anàlisi. S'aconsella, en aquest cas, canviar la membrana difusora. Es pot comprovar la pèrdua d'eficàcia del procés de difusió mitjançant un calibratge del sistema.

4.2.3 Prototip d'analitzador industrial de nitrit

Basat en el sistema FIA desenvolupat de laboratori (GSB), l'empresa Adasa Sistemas del Grup AGBAR, construeix l'equip industrial seguint la mateixa línia de desenvolupament dels prototipus d'analitzadors mediambientals anteriorment desenvolupats. El detector colorimètric

va ser dissenyat pel Grup d'Espectroscòpia i Fibres Òptiques del Departament de Física Aplicada de la Universitat de Saragossa.

En el disseny de l'analitzador industrial molts dels components industrials utilitzats en l'equipament de laboratori es substitueixen per dotar de robustesa i estabilitat al prototipus industrial de camp (figura 4.7). Aquests canvis afecten al sistema de propulsió i, de forma més importat, al sistema d'injecció i a la detecció. Com es pot veure en la figura 4.7, per aspirar les solucions de patró, mostra i transportadora només s'usa un tub de bomba i, per tant, es simplifica de forma significativa i pràctica la configuració del sistema de flux.

La vàlvula d'injecció de sis vies es substitueix per un joc de 5 vàlvules solenoides (Sirai) (figura 4.7-2): tres per a patrons, una per a l'entrada de mostra i la darrera per la solució transportadora. El mecanisme de funcionament és automàtic tal i com s'ha explicat a l'apartat 3.2.3.1. L'equip es controla i programa mitjançant un petit ordinador que enregistra el senyal en l'anàlisi de patrons i la mostra, i opera segons una freqüència d'autocalibratge i de mostreig establerta per l'analista.

En la mateixa línia de construcció de previs analitzadors, la bomba emprada en l'analitzador industrial és un bomba peristàtica (Ismatec) de velocitat de gir constant (20 rpm). Aleshores, l'única via per a modificar el cabal és mitjançant la variació del diàmetre del tub de bomba.

El microprocessador de l'equip realitza la parametrització de les dades del calibratge i dona informació sobre la concentració de la mostra analitzada. Igual que els analitzadors anteriors, aquest prototipus té una capacitat d'emmagatzematge de 100 anàlisis i 50 calibratges en una memòria tipus pila. A més, té una sortida de comunicació RS-232C per extreure totes aquestes dades.

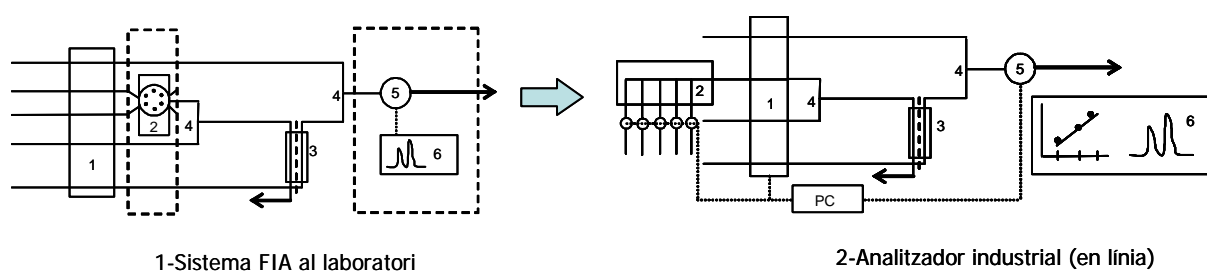


Figura 4.7 Diferències entre el disseny inicial de laboratori i la configuració final del sistema de flux en l'analitzador industrial. (1) Bomba peristàtica; (2) sistema d'injecció; (3) cel·la de difusió gasosa; (4) punts de mescla de solucions; (5) detector; (6) enregistrament del senyal.

El detector de l'analitzador és un fotòmetre construït a partir d'un emissor de llum tipus LED (HMLP-CM15, codi:301-5245) de Farnell que emet a 524 nm en un angle de 15° i amb una

intensitat de 4700 mcd (milicandela). Per a la detecció de la llum transmesa s'utilitza un fotodiode de silici IPL silicon 10040 (de IPL, Anglaterra) que té una àrea activa de 5,5 mm². La cel·la de flux ha estat especialment fabricada en vidre de borosilicatat (Pyrex) per New Glass (Espanya) i es va fixar entremig de l'emissor i el fotodetector. El camí òptic a través de la cel·la de flux és d'1 cm.

4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En el disseny del sistema de flux cal tenir en compte una sèrie de condicionants derivats de l'aplicació final de l'equip. Entre d'altres cabria destacar la necessitat d'un baix consum de reactius, i la simplicitat i la robustesa del circuit de gestió de fluids a fi de viabilitzar el seu funcionament autònom durant un llarg període de temps. En el procés de desenvolupament de l'equip es realitza l'optimització del sistema de flux utilitzant els components d'ús habitual en el laboratori (bomba peristàtica, vàlvula d'injecció de sis vies etc) a fi estudiar la idoneïtat de les tècniques seleccionades per assolir els objectius d'aquesta aplicació.

4.3.1 Disseny del sistema de flux amb separació gasosa i naturalesa de la mostra

El diagrama de flux emprat per a la determinació de nitrit que inclou l'etapa de difusió gasosa es representa en la figura 4.8. Bàsicament, el sistema consta d'un sistema de propulsió amb cinc canals de solució (P), un sistema d'injecció a partir del qual s'insereix la mostra en el sistema de flux (V), un sistema de difusió gasosa (GD), diferents elements mescladors, tubs de reacció (M i R) i un colorímetre com a detector.

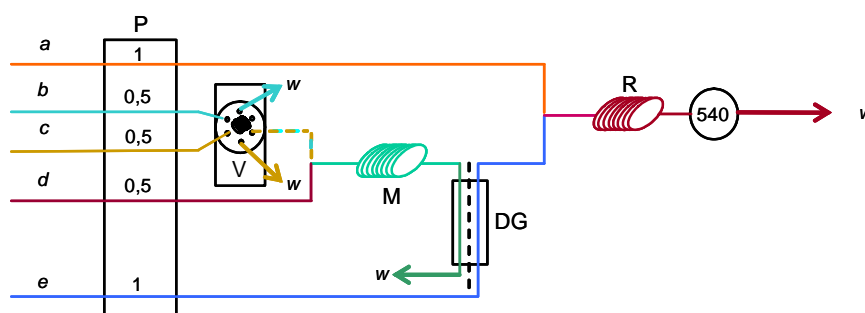


Figura 4.8 Esquema del sistema FIA amb difusió gasosa i detecció espectrofotomètrica per a la determinació de nitrit. (P) Bomba peristàtica; (V) vàlvula; (M) tub de mescla; (R) tub de reacció; (GD) cel·la de difusió gasosa; *a*: reactiu cromogènic; *b*: patró estàndard o mostra; *c*: solució transportadora; *d*: reactiu àcid; *e*: solució acceptora. El cabal indicat en la bomba (P) és en ml·min⁻¹. La vàlvula es troba en posició de descàrrega.

En un procediment d'anàlisi, la mostra (*b*) s'insereix en una solució transportadora (*c*) i viatja fins a un punt de mescla (*T*) on es barreja amb una solució àcida (*d*) que transforma l'analit en una espècie *volàtil* que difon a través de la membrana (en *GD*). El permeat àcid es solubilitza en una solució acceptora (*e*) a un pH relativament bàsic i es transporta cap a un punt de confluència on es mescla i reacciona amb el reactiu cromogènic (*a*) per formar el compost azoic mesurable a 540 nm.

El senyal de línia base correspondrà al blanc que serà la mescla de solució acceptora més reactiu. Quan el detector proporciona un senyal estable d'aquesta mescla es realitza l'ajust al 100% de transmissió (zero d'absorbància). En circular el front de mostra colorejada a través del detector s'obindrà un senyal transitori: la diferència entre la línia base ($0 \pm 0,001$) i el valor màxim d'absorbància d'aquest senyal (anomenat amb la sigla *H*) es correlacionarà amb la concentració de nitrit en la mostra analitzada, segons la llei de Lambert-Beer.

L'etapa de difusió gasosa integrada en el sistema FIA permet millorar la selectivitat del mètode en separar l'analit de la matriu. El procés de transferència de massa de l'analit en la cel·la de difusió gasosa es pot desglossar en diferents etapes:²⁵

- difusió del compost des del si de la solució donadora a l'interfase membrana-solució,
- partició entre la solució donadora i membrana,
- difusió dintre de la membrana,
- partició entre la membrana i solució acceptora,
- difusió des de la superfície de la membrana al si de la solució acceptora.

Així, doncs, la transferència de massa depèn del material polimèric i de l'equilibri de partició de l'analit entre les fases aquosa i membrana. Atès que en aquest cas intervé una reacció química, el rendiment del procés dependrà de la composició i de la naturalesa de les solucions donadora i acceptora. Una adequada selecció d'aquestes solucions permetrà evitar que s'assoleixi l'equilibri augmentant, d'aquesta manera, el rendiment de la transferència massica a través de la membrana.

Si el pH de la solució donadora és àcid i inferior al pKa de l'ió nitrit (pKa=3,23), l'espècie majoritària serà l'àcid nítrós, molècula neutra i parcialment volàtil, que difondrà a través de la membrana. Aquesta selectivitat química provocarà que els gasos "bàsics" com l'amoniac (pKa=9,24) romanguin a la solució aquosa.²⁶ Ara bé, com que el pH ha de ser força àcid per transformar quantitativament l'ió nitrit, hi ha altres espècies presents en la matriu amb pKas àcids que difondrien a través de la membrana com l'àcid fluorhídric (pKa=3,18) i el diòxid de carboni (pKa₁=6,34), principalment.

Aleshores, el transport transmembrana de les espècies gasoses (que és funció de la seva solubilitat i del nivell de concentració, en un polímer microporós) definirà l'eficiència en la discriminació entre diferents analits de la mateixa categoria.²⁷

Una puntualització important sobre els sistemes de flux amb detecció espectrofotomètrica és la possible aparició d'anomalies en l'enregistrament de la resposta com a conseqüència del diferent índex de refracció entre la solució transportadora i el bolus de mostra (efecte Schlieren).^{28,29} En el sistema de flux proposat és important destacar que aquest problema no existeix ja que la solució acceptora es mescla en un punt de confluència amb el reactiu cromogènic concentrat de manera que es genera un front de solució uniforme (sense interfases) per a la lectura del detector.

4.3.2 Optimització del sistema FIA amb difusió gasosa (GD)

A continuació s'estudien diferents paràmetres químics i hidrodinàmics del sistema de flux. En un primer moment es munta el sistema de flux fixant una sèrie de variables segons els següents criteris:

- la solució àcida té dues funcions: la primera, és la de neutralitzar el pH de la mostra (matriu de l'aigua residual: sistema amortidor (bicarbonat) a pH 7-8) i, la segona, és acidificar la mostra per obtenir finalment un pH baix a fi que l'ió nitrit es transformi quantitativament en àcid nítrós. S'utilitzarà una solució d'àcid sulfúric 0,05 M. En posteriors estudis s'optimitzarà tant la concentració com la composició del reactiu,
- la composició del reactiu cromogènic serà la recomanada pel Mètode Estàndard,⁹
- per a l'optimització de les variables hidrodinàmiques, s'usa una solució amortidora de pH de fosfat 0,025 M a pH 7,2,
- el tub de reacció, on es mesclarà la solució acceptora amb el reactiu cromogènic, té una longitud de 300 cm.

4.3.2.1 CABAL

El temps de residència de la mostra en el sistema de flux depèn del cabal. Aleshores, aquest paràmetre incideix en la dispersió de la mostra i, en conseqüència, afecta a l'alçada de pic i al temps d'anàlisi. Des d'un punt de vista pràctic, treballar a cabals alts minimitza la dispersió per difusió de la mostra i incrementa la velocitat de mostreig, però condueix a un consum elevat de reactiu. Tenint en compte que es vol dissenyar un analitzador automatitzat i autònom de baix manteniment, s'hauria de reduir dràsticament la freqüència d'anàlisi. Aquest

fet comportaria una important pèrdua d'informació del procés monitoritzat. Per tant, és obvi que en la selecció del cabal s'ha d'arribar a una situació de compromís entre la sensibilitat i la freqüència d'anàlisi desitjada.

Respecte al procés de difusió gasosa, el cabal afecta directament al procés de transferència de massa: el rendiment del procés dependrà dels cabals aplicats a ambdues cares de la membrana.²⁴ Per a la selecció dels cabals es poden seguir diferents criteris basats en les característiques de l'analit i la seva concentració en la mostra original. Un cabal baix de la solució donadora (on hi ha l'analit volàtil) i de la solució acceptora (que recull el permeat), afavoreix la transferència de massa per un major temps de contacte de l'analit amb la membrana.³⁰ Una circulació contínua de solució receptora suposa una renovació de la superfície de la membrana conforme es recull el permeat i s'evita la formació d'una solució concentrada (estancada) d'analit. Ara bé, si la solució acceptora flueix constantment, té lloc una dilució de l'espècie que difon a través de la membrana. En determinades ocasions, treballar amb flux aturat resulta una eina útil per superar la insuficient transferència de massa a través de la membrana i pot ésser utilitzat com a estratègia de preconcentració quan la concentració de l'analit és baixa o quan aquest és poc volàtil.²¹

Tal i com es detalla en la figura 4.8, es fixa un cabal d'1 ml·min⁻¹ a ambdues cares de la membrana. Es treballa a contracorrent i al mateix cabal a fi d'igualar la pressió a totes dues cares i evitar la deformació de la membrana per una descompensació de cabals. Els cabals de la solució transportadora, mostra i reactiu àcid són iguals (0,5 ml·min⁻¹) per evitar problemes d'homogenització com a resultat d'una mescla inadequada.

4.3.2.2 VOLUM D'INJECCIÓ

El volum d'injecció incideix de forma directa en la magnitud del senyal i, consegüentment, en la sensibilitat del sistema. Per avaluar com afecta aquest paràmetre a les característiques de resposta es van inserir per triplicat diferents volums d'una mostra de 100 ppm de NO₂⁻. El volum més petit que es pot inserir amb una vàlvula Hamilton MVP és de 43 µl (amb un tub de tefló de $\varnothing_{\text{intern}}=0,8$ mm).

S'observa en el gràfic (figura 4.9) que fins a ~120 µl el senyal és directament proporcional al volum inserit. A volums petits el senyal és baix ja que la dilució de la mostra en el sistema és significativa. A més, s'ha de tenir en compte que en el procés de difusió únicament es transfereix un percentatge reduït de l'analit.

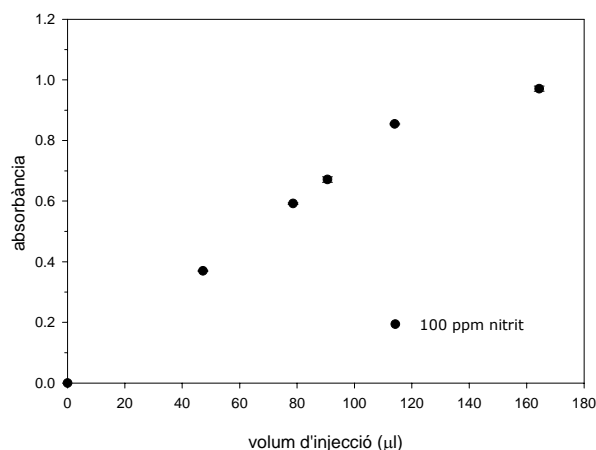


Figura 4.9 Efecte del volum d'injecció en el senyal analític.

Es pot veure també com a partir de cert volum tot i augmentar-lo hi ha una tendència a l'estabilització del senyal. Això podria explicar que, a partir d'aquest moment, la dispersió del bolus de mostra en la solució donadora és nul·la i això no suposa cap increment del gradient de concentració transmembrana. D'altra banda, relacionat amb la capacitat del procés de difusió (definida per les condicions químiques i hidrodinàmiques), es podria haver arribat al límit de la capacitat neutralitzant de la solució amortidora de fosfat.

4.3.2.3 TUB DE MESCLA

La longitud del tub de mescla ha de ser suficient perquè el resultat de la barreja entre la fracció de mostra i l'àcid sigui completament homogènia abans d'assolir la cel·la de difusió. S'estudia un interval entre 40-100 cm fixant un bucle d'injecció de 100 µl i analitzant una mostra de 300 ppm per triplicat. En aquest interval, la variació de senyal no és significativa, però la menor dispersió dels resultats s'obté amb el tub de mescla de 100 cm: $RSD\%(n=3)=0,8$.

4.3.2.4 COMPOSICIÓ DE LA SOLUCIÓ ACCEPTORA

La composició de les solucions a ambdós costats de la membrana decideix de forma important la selectivitat i la sensibilitat del sistema analític final. La figura 4.10 presenta l'estudi de la influència de la concentració i del pH de la solució acceptora en el senyal analític. Dels resultats de la figura 4.10-A es conclou que la concentració de la solució amortidora de pH determina la capacitat del sistema ja que a mesura que augmenta la concentració d'aquesta solució s'obté progressivament un major senyal. Aquest fet es dona quan la concentració en

la solució donadora és elevada, observeu que el major increment s'observa a 400 ppm de NO_2^- . S'escull una concentració de 0,025 M per continuar amb l'estudi.

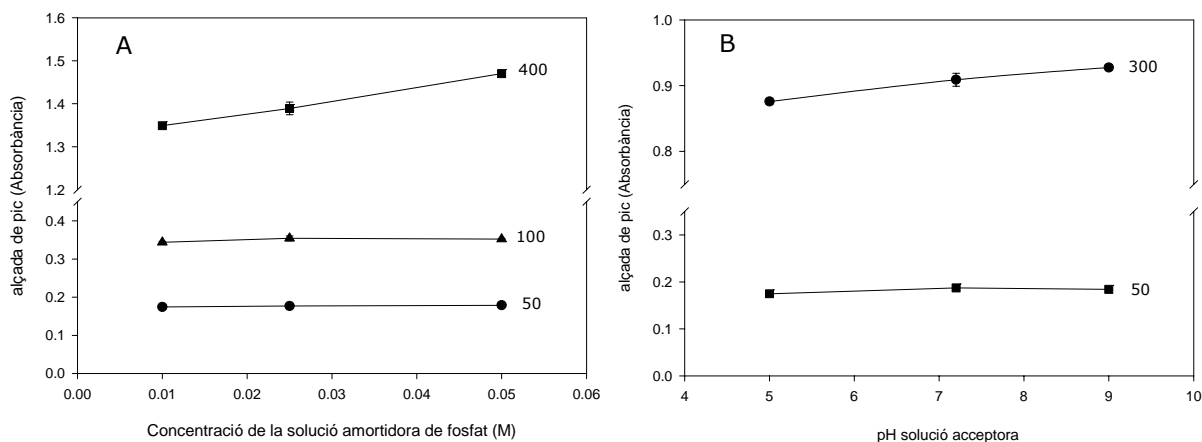


Figura 4.10 Dependència del procés de difusió amb la concentració, la composició i el pH de la solució acceptora. (A) Avalució de l'efecte de la concentració de fosfat (pH=7,2); (B) Efecte del pH de les solucions amortidores (0,025 M): $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ a pH=5; $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ a pH=7,2; $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ a pH=9. La concentració dels patrons analitzats és en ppm.

Una vegada seleccionada la membrana, el pH de la solució receptora també determina la capacitat del mètode per discriminar diferents analits de la mateixa naturalesa, en aquest cas: HF ($\text{pK}_a=3,18$) i el HCO_3^- ($\text{pK}_{a1}=6,34$). A més, per millorar el rendiment del procés de transferència de massa, el pH d'aquesta solució ha de ser significativament superior al valor del pK_a de l'àcid nítrós ($\text{pK}_a=3,23$) perquè el permeat s'ionitzi immediatament i de forma quantitativa.

Tal i com es pot veure en la llegenda de la figura 4.10-B s'utilitzen diferents sistemes amortidors de pH per estudiar un interval entre 5 i 9 on predomina l'espècie NO_2^- . S'usa una solució amortidora per garantir una força motriu constant a mesura que es solubilitza l'espècie en solució. En la figura 4.10-B es pot observar que el pH incideix en la difusió de l'analit a través de la membrana. Per a una mateixa concentració, quan més elevat és el pH major és el senyal obtingut.

La figura 4.11 es mostren dos calibratges obtinguts a diferent pH. Treballar a pH 9 de la solució acceptora suposa un increment de sensibilitat respecte a 7,2 del 15%.

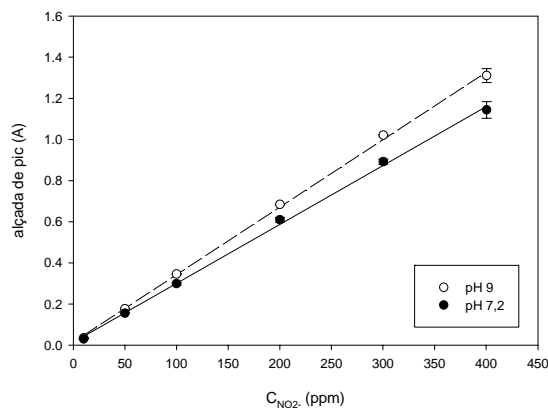


Figura 4.11 Calibratges resultants a diferents pHs de la solució acceptora.

Taula 4.2: Paràmetres de resposta del sistema segons el pH (dades de la figura 4.11).

VARIABLE	Ordenada (absorbància)	Pendent (ppm^{-1})	
pH	$a \pm t_{n-2}^{95\%} \cdot S_a$	$b \pm t_{n-2}^{95\%} \cdot S_b$	r^2 (n)
7,2	$0,014 \pm 0,017$	$0,00286 \pm 8 \cdot 10^{-5}$	0,9969 (18)
9	$0,014 \pm 0,019$	$0,00328 \pm 8 \cdot 10^{-5}$	0,9983 (19)

Pel que fa a la discriminació selectiva d'espècies, KUBAN considera que a un pH elevat de la solució acceptora afavoreix indiscriminadament l'atrapament de totes les espècies àcides en la solució receptora.³¹ Aleshores, la selectivitat del procés dependria de la concentració/activitat (o pressió parcial) de l'analit gas en la solució donadora. Per aquesta raó es selecciona finalment una solució acceptora a pH 7,2.

Una altra observació és que no s'ha detectat cap alteració en la sensibilitat per modificació del pH del reactiu cromogènic en mesclar-se amb la solució acceptora.

4.3.2.5 EFECTE DE LA MATRIU

La presència d'un electròlit inert en la solució donadora pot provocar un increment de la resposta per l'anomenat efecte *salting-out*.²¹ Tanmateix, pot haver-hi una concentració crítica d'electròlit a partir de la qual la resposta disminueix per un canvi en les propietats de la membrana. Aquesta experiència pretén elucidar si l'alt contingut iònic de la matriu modificaria el procés de transferència de massa (per una disminució de la solubilitat del gas en la solució donadora), cosa que provocaria la discrepància entre el senyal subministrat per un patró preparat amb aigua destil·lada amb el senyal d'una mostra real a igual concentració. Per

aquest objectiu es preparen patrons de calibratge de nitrit amb aigua destil·lada i altres d'igual concentració però amb un fons iònic (0,12 M K₂SO₄, 0,02 M NH₄Cl, 0,05 M NaHCO₃). L'interval de concentracions assajat és de 10 a 400 ppm de NO₂⁻.

També, s'avalua l'efecte de la interferència de la matriu amb l'anàlisi d'una mostra real deduïnt per una part la concentració per interpolació directa a un calibratge normal i, per l'altra, analitzant la mateixa mostra per addició estàndard.³²

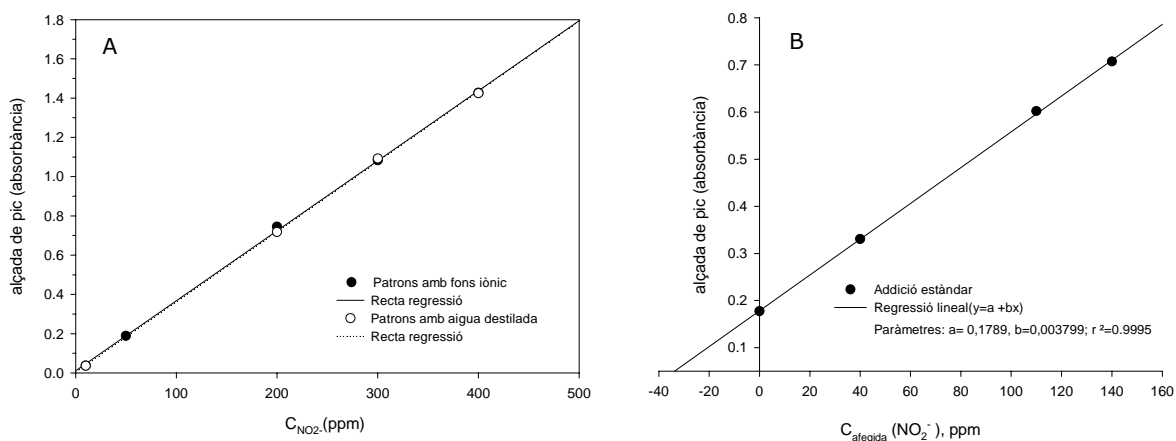


Figura 4.12 (A) Calibratges amb i sense fons iònic en els patrons (m=15) (m=n×p: n, repeticions; p, nombre de patrons de calibratge). (B) Resultat del mètode d'addició de patró (m=12). Condicions de mesura: volum d'injecció: 43 µl; solució acceptora: solució amortidora de pH (fosfat 0,025 M a pH=7,2); reactiu cromogènic: concentració segons Mètode estàndard; solució àcida: 0,05 M H₂SO₄; solució transportadora: aigua destil·lada.

Taula 4.3: Resultats del procés de calibratge directe i de l'addició estàndard (figura 4.12). Interval de confiança, t_(n-2) al 95%. H= absorbància (alçada de pic). Els paràmetres de les rectes s'obtenen pel mètode d'ajust per mínims quadrats ordinaris (MQO).

FONS MATRIU	METODOLOGIA EMPRADA: PARÀMETRES DE RESPOSTA a ± t _(n-2) × Sa [absorbància] + (b ± t _(n-2) × Sb) [ppm ⁻¹] · C _{NO₂⁻} [ppm]	Resultat (ppm)	OBSERVACIÓ
Aigua destil·lada	Directa: H = 0,004 ± 0,015 + (0,00357 ± 5 · 10 ⁻⁵) · C _{NO₂⁻} r ² = 0,9995	1164 ± 48	Dilució mostra 1:10
Iònic sintètic	Directa: H = 0,011 ± 0,012 + (0,00359 ± 5 · 10 ⁻⁵) · C _{NO₂⁻} r ² = 0,9995	1146 ± 47	Repeticions: n=5
Mostra real	Addició de patró: H = 0,178 ± 0,007 + (0,00379 ± 7 · 10 ⁻⁵) · C _{NO₂⁻} r ² = 0,9995	1177 ± 11	Dilució mostra: 1:25

Dels resultats es pot concloure que el fons iònic avaluat (que simula la situació real) no causa un augment del senyal ja que s'obté la mateixa sensibilitat a l'interval de concentracions estudiades. Per tant, per realitzar el calibratge del sistema, els patrons es poden preparar simplement en un fons d'aigua destil·lada.

Els resultats de l'addició estàndard demostren que altres espècies àcides presents en la matriu no interfereixen en la resposta subministrada pel detector. La similitud dels pendents permet corroborar aquesta informació.

La raó principal per proposar la introducció en el sistema de flux d'un procés de difusió gasosa és que hi ha un increment de selectivitat del mètode en separar l'analit de la matriu. Pocs analits són suficientment volàtils com per passar a través de la membrana i segons els resultats aquests no interfereixen. Per altra part, cal destacar que espècies conegudes com a interferents de la reacció de Griess-Ilosvay⁹ són excloses totalment ja que romanen a la solució donadora que les condueix a desguàs.

4.3.3 Característiques del sistema

A la següent figura 4.13 es presenta un registre obtingut en el procés de calibratge del sistema dissenyat emprant les variables seleccionades.

Condicions de mesura: Volum d'injecció: 43 µl; solució amortidora fosfat 0,025 M pH=7,2; reactiu cromogènic: composició segons el Mètode estàndard (NED:SAM=1:15); àcid: 0,05 M H₂SO₄; sol. transportadora: aigua destil·lada; tub de reacció: 300 cm; λ=540 nm.

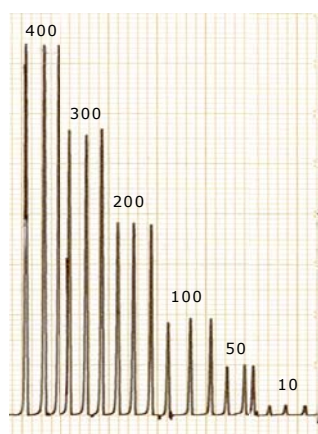


Figura 4.13 Registre d'un calibratge típic. Els números dels pics són ppms de nitrit, $H=(0,01\pm 0,08) + (0,00331\pm 3\cdot 10^{-5})\cdot C_{NO_2^-}$.

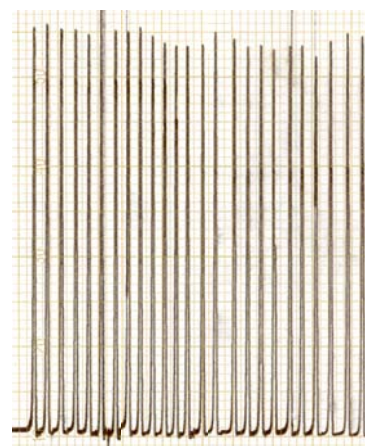


Figura 4.14 Repetibilitat del mètode. Anàlisi de 100 ppm NO₂⁻.

L'elevada sensibilitat del mètode en la determinació de nitrit permet compensar la incompleta transferència d'analit en el procés de difusió gasosa. En aquestes condicions el sistema ofereix una freqüència d'anàlisi elevada (30 h^{-1}) i un interval de treball de 0 a 400 ppm de nitrit.

S'avalua la repetitivitat del sistema en injectar successivament un patró de 100 ppm de NO_2^- i s'obté una $\text{RSD}\%(n=24) = 5\%$ (v. registres en la figura 4.14).

S'avalua la robustesa del mètode analític proposat. Aquest terme fa referència a la qualitat del mètode analític mesurant la resposta del sistema a petits canvis en les condicions operatòries sense que el seu funcionament es vegi substancialment alterat. Aquest terme es podria relacionar amb la *precisió intermèdia* (ISO 1994) que és un paràmetre que ens dóna una idea de la variabilitat que poden tenir uns resultats dintre el laboratori. Els principals factors que poden qüestionar la robustesa del mètode són: el deteriorament de la membrana, la degradabilitat dels reactius, la variació de la temperatura al laboratori i/o l'estabilitat del detector.

Per aquest objectiu s'avalua la variació de la sensibilitat obtinguda al llarg de l'estudi. Les condicions de mesura dels calibratges representats en la figura 4.15 són les mateixes definides per la figura 4.13 i 4.14. Les condicions hidrodinàmiques es mantenen durant l'estudi tot i que el cabal pot variar lleugerament pel desgast del tubs de bomba.

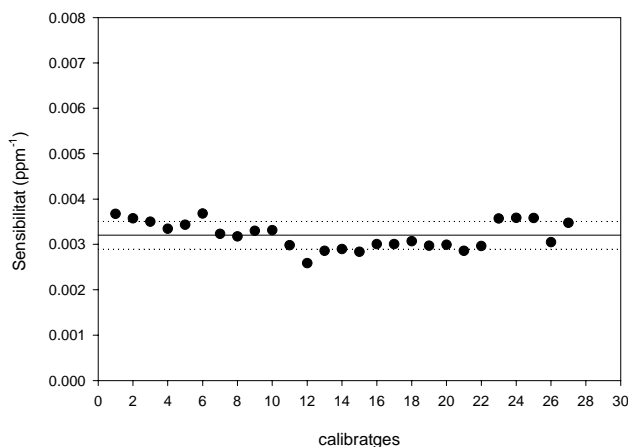


Figura 4.15 Evolució de la sensibilitat del mètode a factors experimentals durant 1 mes.

Durant l'estudi es va observar que l'alteració més significativa de la sensibilitat del mètode es donava durant l'estudi de pH. Això es va relacionar directament amb un desgast accelerat de la membrana en treballar a pH extrems (entre els calibratges 10-12 s'ha realitzat l'estudi de pH). El deteriorament de les propietats inicials de la membrana amb l'ús continu provoca una disminució en l'eficiència del procés de transferència de massa que es tradueix en una pèrdua

de linealitat en la resposta (sobretot a concentracions baixes) durant el procés de calibratge i un augment del temps d'anàlisi (la difusió a través de la membrana s'alenteix). També la presència de tensioactius³³ i/o matèria orgànica en les mostres reals podrien haver malmès les propietats de la membrana. El temps mitjà d'operativitat òptima de la membrana es va establir en quinze dies. Cal destacar un fet experimental observat durant l'estudi: en substituir la membrana per una de nova aquesta ha de condicionar-se amb la solució donadora i acceptora per obtenir un senyal reproducible. Per aquest objectiu es deixa la membrana en contacte amb la solució acceptora i donadora a flux aturat durant mitja hora. Passat aquest temps es comprova que en l'injecció repetida d'un patró s'obté una desviació estàndard relativa inferior al 5%.

La reproductibilitat al llarg de l'estudi (figura 4.15), estimada amb el terme de desviació estàndard relativa, ha estat del 9,6% (n=27). Seguint el protocol de manteniment descrit, es pot considerar que el sistema d'anàlisi és robust per desenvolupar un equip per a la monitorització de nitrit en una planta de tractament d'aigües residuals.

D'altra banda, s'ha evidenciat que la precisió de l'anàlisi disminueix quan la concentració de la mostra és petita, vegeu els exemples de la precisió obtinguda en l'anàlisi de mostres reals de la figura 4.16. L'absorbància d'aquestes mostres és inferior a 0,1 i l'augment de l'incertesa podria ser causa de la resolució limitada de l'equip en la lectura de la transmitància.³⁴ També es podria associar a la baixa eficàcia del procés de transferència de massa a aquest nivell de concentració.

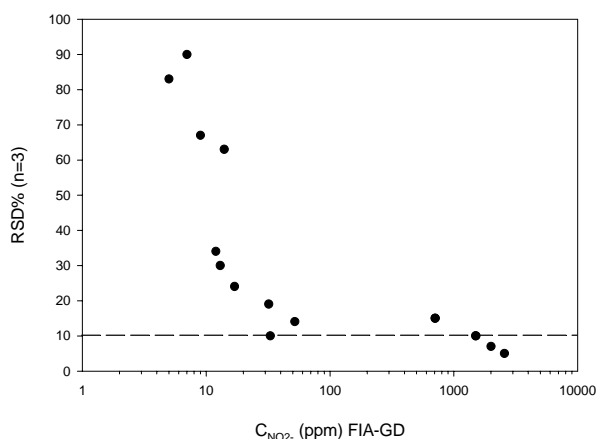


Figura 4.16 Precisió subministrada pel sistema FIA-GD, segons el terme RSD%(n=3), en l'anàlisi de mostres reals. La línia puntejada senyala la precisió que dicta el programa SAICA per als equips automàtics d'anàlisi.

4.3.4 Validació del mètode amb l'anàlisi de mostres reals

A fi de validar el procediment analític proposat es realitza una comparació de les dades subministrades pel sistema FIA-GD i amb els resultats obtinguts per electroforesi capil·lar (EC). Les condicions òptimes per l'anàlisi mitjançant EC exigeix que la concentració de nitrit en la mostra es trobi entre 2-20 ppm. A concentracions inferiors a 2 ppm el resultat s'obté per extrapolació i per sobre de 20 ppm és impossible la correcta quantificació ja que l'elevat contingut iònic de la matriu provoca un solapament de les bandes en els electroferogrames i, consegüentment, una baixa resolució dels pics. A causa d'aquestes limitacions ha estat necessari aplicar un factor de dilució de 250 per analitzar les mostres per EC. Això provoca que si la concentració de nitrit respecte els altres anions és molt baixa, la concentració d'aquesta espècie en la mostra diluïda es troba per sota del límit de detecció del mètode de referència. Tal i com es mostra en la taula de resultats (taula 4.4), el valor "0" de concentració indica que la mostra diluïda presenta una concentració per sota el límit de detecció del mètode i per defecte se li assigna una concentració nul·la.

En la figura 4.17 es detalla els diferents punts de mostreig on la concentració de nitrit pot variar substancialment així com ho pot fer la matriu. A causa de la variabilitat i dinàmica dels processos que tenen lloc, la concentració dels principals anions oscil·la en aquests intervals: 0-6000 ppm N-NO_3^- , 600-25000 ppm SO_4^{2-} , 400-1800 ppm Cl^- . Amb les dades disponibles es calcula la força iònica proporcionada pels anions a cada mostra. Aquest terme ens dona una idea de la variabilitat de la matriu en les mostres analitzades.

A la taula 4.5 es presenta els calibratges emprats per realitzar la interpolació de les dades. Es pot observar que en l'interval de concentracions avaluat (10-400 ppm NO_2^-) la correlació entre el senyal i la concentració és molt bona el que ens indica la validesa dels calibratges realitzats.

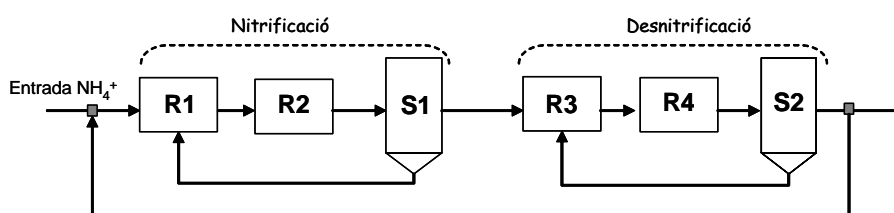


Figura 4.17 Esquema de la planta pilot. Representats els diferents punts de mostreig.

Taula 4.4: Resultats obtinguts (en ppms) en la determinació de nitrit en mostres reals segons el mètode FIA-GD i el mètode de referència (EC). Detalls de la taula: I= força iònica proporcionada pels principals anions (nitrat, sulfat i clorur). El valor presentat de la interpolació és un valor promig de tres resultats, menys en la sèrie (10-16) on el resultat és d'una única interpolació. (REF.)=codi de la mostra.

REF.	PUNT DE MOSTREIG	I (M)	EC	FIA-GD	REF.	PUNT DE MOSTREIG	I (M)	EC	FIA-GD
1	Entrada NH ₄ ⁺	0,40	0	9	15	R3	0,08	308	424
2	S1	0,26	0	33	16	R3	0,07	469	435
3	R1	0,34	0	32	17	R3	0,14	874	707
4	R3	0,25	1958	1995	18	S2	0,32	2556	2564
5	R3	0,14	1219	1500	19	Entrada NH ₄ ⁺	0,03	0	12
6	Entrada NH ₄ ⁺	0,47	0	7	20	Entrada NH ₄ ⁺	0,51	0	0
7	S1	0,40	0	14	21	S1	0,22	0	17
8	S2	0,14	1422	1510	22	Entrada NH ₄ ⁺	0,36	0	0
9	S1	0,35	0	52	23	Entrada NH ₄ ⁺	0,03	0	0
10	R3	0,12	397	506	24	R3	0,13	874	707
11	S2	0,12	718	754	25	R1	0,21	0	0
12	R3	0,06	62	74	26	S1	0,24	0	5
13	R3	0,06	190	202	27	R1	0,38	0	13
14	R3	0,10	397	506					

Taula 4.5: Interval de concentració del calibratge i paràmetres de resposta (per ajust lineal) emprats per a la interpolació de les mostres de la taula 4.4. NOTA: les mostres reals amb una concentració superior a 400 ppm han estat diluïdes.

REF.	Interval calibratge (ppm)	Ordenada (absorbància)	Pendent (ppm ⁻¹)	r ²
1-9		-0,01	0,00347	0,9994 (n=12)
10-16	10-400	0,00	0,00345	0,9997 (n=10)
17-27		0,009	0,00352	0,9999 (n=8)

Atès que l'interval de concentracions de les mostres mesurades és ampli (0-2556 ppm NO_2^-), el mètode estadístic més vàlid per a la comparació dels resultats obtinguts és la regressió lineal.³² En aquest mètode es calcula el valor de l'ordenada a l'origen, la pendent i el coeficient de correlació per regressió directa dels valors obtinguts front dels de referència. Si cada mostra condueix a un resultat idèntic, l'ordenada seria 0 i la pendent 1. Per comprovar que l'ordenada a l'origen i el pendent no difereixen significativament de 0 i 1, es determinen els límits de confiança amb un nivell de significació del 95%.

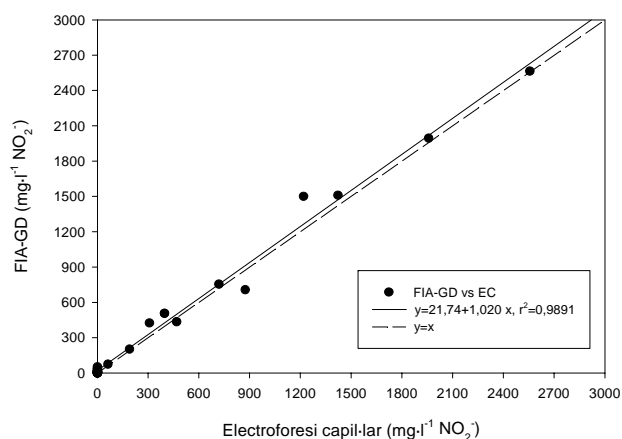


Figura 4.18 Representació de la regressió directa dels resultats de les mostres reals en la comparació mètodes.

Els valors dels paràmetres de l'ajust són: ordenada a l'origen = 22 ± 33 ; pendent = $1,02 \pm 0,04$. Dels resultats se'n desprèn que els mètodes són comparables amb un nivell de significació del 95%. Així, doncs, es conclou que el sistema FIA-GD desenvolupat proporciona resultats satisfactoris en la determinació de nitrit en mostres d'aigües residuals i aquests no difereixen dels obtinguts a partir del mètode de referència (EC).

4.3.5 Ampliació de l'interval de treball

La versatilitat de la tècnica FIA possibilita la modificació de les característiques analítiques del sistema dissenyat —l'interval de treball, sensibilitat o límit de detecció— realitzant una sèrie de modificacions molt simples que no suposen canvis instrumentals massa importants. Aquestes petites modificacions afectarien tant les variables hidrodinàmiques com les químiques.

En aquest cas concret, els paràmetres hidrodinàmics de variabilitat simple i pràctica (que no suposaran cap complicació addicional en la construcció del futur analitzador industrial) són el

cabal, el volum d'injecció i la longitud dels tubs de mescla o reacció. D'altra banda, des d'un punt de vista químic, la composició i la concentració de la solució acceptora o donadora poden alterar les condicions en la transferència de massa en l'etapa de difusió i, per tant, modificar la sensibilitat del sistema analític (v. § 4.3.1.4).

Per l'interès en detectar la inhibició del sistema nitrificant per acumulació de nitrit, l'objectiu següent és ampliar l'interval de treball del mètode. Aquest fet també ens proporcionarà un analitzador automàtic més robust ja que la concentració de nitrit pot oscil·lar notablement durant la monitorització del procés. Per ampliar l'interval de treball s'hauria de reduir la sensibilitat treballant en unes condicions d'elevada dilució. Atès que les condicions de treball ja són d'elevada dispersió (volum petit i longitud del tub de reacció elevada), es va plantejar la possibilitat de modificar la composició del reactiu cromogènic, sense modificar cap altra variable del sistema, per disminuir la sensibilitat en la detecció.^[11]

Com ja s'ha comentat, l'ió nitrit es determina habitualment en aigües naturals (inclús aigua de mar) amb la reacció modificada de Griess-Ilosvay. La combinació de sulfanilàmida (SAM) i N-(1-naftil)etilendiamina (NED) ofereix avantatges com simplicitat, sensibilitat i rapidesa ja que la reacció pot completar-se en pocs minuts a temperatura ambient. Hi ha considerables diferències entre la relació de concentració de reactius utilitzades en diferents publicacions on la cinètica de reacció de formació del color varia i, per tant, afecta a les característiques del mètode desenvolupat.^{7,9,11,35} Molts factors poden afectar el senyal inclosos la concentració de reactiu, l'acidesa, la temperatura i la composició salina. PAI *et al* determinen que la reacció de copulació és l'etapa lenta i verifiquen una cinètica de primer ordre en relació a la concentració de NED.³⁶ Per tant, des d'un punt de vista termodinàmic i cinètic la reacció de formació del colorant serà més ràpida a una major concentració d'aquest reactiu. A més, en excés de NED es redueixen les reaccions competitives entre reactius involucrats en la reacció de formació del compost diazo.²³

Tenint en compte aquests factors, es redueix la concentració de SAM front la de NED per disminuir el rendiment de la reacció (sensibilitat) sense modificar notablement la velocitat de reacció. La reformulació de la composició del reactiu es basa en la fixada pel Mètode Estàndard on la relació molar de NED:SAM és 1:15. S'assagen diferents proporcions molars de NED:SAM en el sistema de flux bicanal amb difusió gasosa.

En la figura 4.19-A es presenta els resultats obtinguts en l'anàlisi per triplicat d'un patró de 100 ppm de NO_2^- utilitzant diferents concentracions de reactiu.

¹¹⁾ Es descarta disminuir el cabal de la solució acceptora per augmentar la dilució de la mostra ja que es prefereix allargar el temps de vida de la membrana.

Es calcula una disminució del senyal del 72% en reduir la proporció recomanada de NED:SAM de 1:15 a 1:2. La repetibilitat (estimada com a RSD%) és inferior al 1,4% en tot l'estudi.

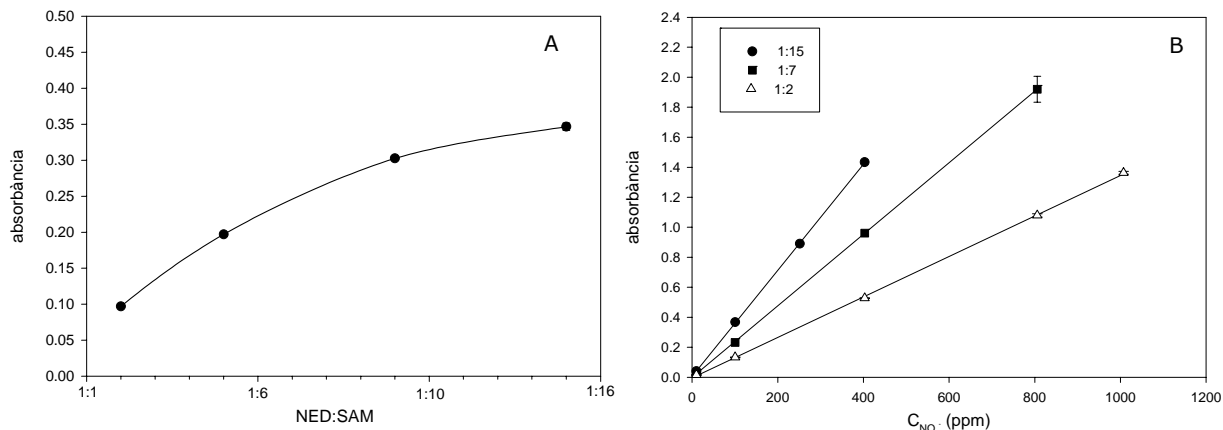


Figura 4.19 (A) Variació del senyal d'un patró de 100 ppm NO₂⁻ front la concentració de reactiu cromogènic, (B) Efecte de la relació NED:SAM en l'extensió de l'interval lineal de treball. Condicions de mesura: Volum d'injecció: 43 µl; solució acceptora: H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ 0,025 M pH=7,2; reactiu àcid: 0,05 M H₂SO₄; solució transportadora: aigua destil·lada; λ=540 nm.

Aquesta reducció de la sensibilitat ens permet estendre l'interval de treball a concentracions elevades (figura 4.19-B). L'interval de treball dependrà tant de les desviacions químiques com les instrumentals relacionades directament amb la llei de Lambert-Beer, com de la resolució de l'equip en la mesura de l'absorbància (transmitància). Es pot observar en la taula 4.6 que la linealitat del mètode es manté però serà inevitable (des d'un punt de vista instrumental) un augment de la incertesa en disminuir la sensibilitat.³⁴

Taula 4.6: Paràmetres de resposta obtinguts (ajust lineal) al variar la concentració del reactiu cromogènic (dades de la figura 4.19-B).

Variable	Ordenada (Absorbància)		Pendent ~sensibilitat (ppm ⁻¹)		r ² (n)
	Valor	±t·Sa ^{95%} _{n-2}	Valor	±t·Sb ^{95%} _{n-2}	
RELACIÓ MOLAR NED:SAM					
1:2	-0,004	0,011	0,001350	1,8·10 ⁻⁵	0,9997 (10)
1:7	-0,000	0,040	0,00238	9·10 ⁻⁵	0,9975 (16)
1:15	0,006	0,008	0,00353	3·10 ⁻⁵	0,9999 (10)

4.3.5.1 EFECTES DEL BUCLE D'INJECCIÓ I DEL TUB DE REACCIÓ EN EL SENYAL ANALÍTIC

En les tècniques de flux, es poden realitzar mesures a un temps de reacció perfectament controlat i reproduïble. Això implica que no sigui necessari, en comparació a les metodologies d'anàlisi manual, que la reacció hagi assolit l'equilibri. Aquest fonament de la tècnica FIA permet reduir el temps d'anàlisi incrementant la velocitat de mostreig.

La següent experiència avalua com afecta l'alteració de variables hidrodinàmiques (volum d'injecció i tub de reacció) a les característiques del mètode. S'usa un sistema de flux bicanal sense difusió gasosa per a valorar-ne realment l'efecte. La figura 4.20 representa l'esquema de la configuració bicanal emprada.

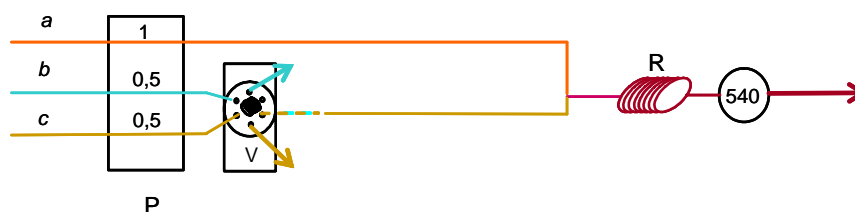


Figura 4.20 Esquema del diagrama de flux bicanal sense difusió gasosa. (P) Bomba peristàtica; (V) vàlvula; (R) tub de reacció; *a*: composició del reactiu cromogènic: NED:SAM 1:2; *b*: aigua destil·lada; *c*: patró estàndard. Detector: $\lambda=540$ nm.

Fixat el volum i cabals de les solucions, si es varia el tub de reacció en l'anàlisi d'una mostra s'obté una corba de resposta que es podrà relacionar amb la cinètica de la reacció. És a dir, si la reacció és ràpida amb un tub de reacció petit serà suficient per obtenir el senyal màxim. En canvi, si la cinètica és lenta caldrà augmentar la longitud d'aquest per obtenir similars resultats. En resum, el component cinètic de la reacció predomina fins a una determinada longitud de tub a partir del qual el temps de residència de la mostra en el sistema de flux determina la dispersió de la mescla i, consegüentment, la sensibilitat final del mètode desenvolupat.

En el gràfic de la figura 4.21 es representa simultàniament l'efecte del bucle d'injecció i del tub de reacció en l'anàlisi d'un patró de 10 ppm de nitrit. A un cabal fix, la longitud del bucle de reacció seleccionat definirà el temps d'anàlisi.

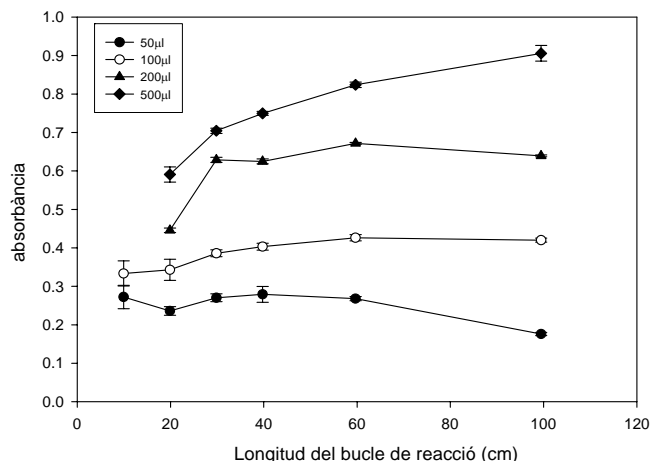


Figura 4.21 Variació del senyal d'un patró de 10 ppm NO_2^- en funció del volum d'injecció i del tub de reacció en un sistema bicanal sense difusió gasosa. La llegenda de la figura indica el volum d'injecció avaluat.

En la figura 4.21, es destaquen dos casos extrems: quan el volum de mostra inserit en el sistema és petit (50 µl) s'observa que fins a 40 cm de tub de reacció la cinètica de la reacció determina el senyal obtingut. A longituds majors, la dispersió per difusió augmenta i disminueix l'absorbància. S'observa que amb bucles de reacció de 10-20 cm la repetibilitat és baixa per una falta d'homogenització de la mescla.

En canvi per a un bucle d'injecció de 500 µl, com és lògic, el senyal augmenta però la cinètica de la reacció és més lenta amb els mateixos tubs de reacció que en el cas anterior. Un tub de 10 cm de longitud proporciona un senyal tant poc reproduïble (ineficàcia en la mescla i en la reacció) que va dificultar la seva quantificació.

Aleshores, si pretenem reduir la sensibilitat a fi d'estendre l'interval de treball tenim dues opcions: usar un tub de reacció gran amb un volum d'injecció petit o si s'utilitza un bucle d'injecció gran, emprar un tub de reacció petit.

4.3.5.2 OPTIMITZACIÓ DELS PARÀMETRES QUÍMICS DELS PROCÉS DE DIFUSIÓ GASOSA

Tenint en compte l'objectiu final que serà la construcció d'un equip autònom i considerant l'experiència acumulada en el desenvolupament de l'analitzador de nitrat, es selecciona un volum d'injecció gran que aportarà major robustesa operacional. Tot i que el temps de retorn és més lent, petites variacions de volum no suposen variacions significatives del senyal mesurat. Es selecciona un bucle d'injecció de 100 µl. Es decideix reduir el tub de reacció de 300 cm a 192 cm en un compromís entre sensibilitat, estabilitat del senyal (reproductibilitat) i freqüència d'anàlisi.

Cal recordar que l'etapa de difusió gasosa, tot i que incideix en menor proporció en la sensibilitat, afecta a la linealitat de l'equació de resposta a causa de la relació del procés de transferència de massa amb la concentració.²⁵ Donada la implicació de processos químics en la transferència de massa a través de la membrana, l'eficiència del procés vindrà determinada per les condicions experimentals.

A continuació es realitza una optimització de les condicions químiques relacionades directament amb el procés de difusió per garantir un sistema d'anàlisi més robust en l'interval de concentració que ara ens ocupa. Seguint el procediment habitual, l'optimització de les variables es realitza de forma univariant. La taula 4.7 resumeix els paràmetres optimitzats. A continuació es discutiran les variables que han proporcionat uns resultats experimentals destacables.

Taula 4.7: Optimització de la solució donadora (SD).

VARIABLE	INTERVAL AVALUAT	VALOR ÒPTIM
Composició solució donadora (SD)	H ₂ SO ₄ /HCl	H ₂ SO ₄
Concentració solució donadora	0,03-0,1 M	0,05
Efecte força iònica a la SD	0,1 M NaCl/0,01 M NaNO ₃	–

CONCENTRACIÓ DE LA SOLUCIÓ ACCEPTORA

En les condicions anteriorment estudiades (interval de mesura: 10-400 ppm NO₂⁻), es va seleccionar com a solució acceptora una solució tampó (a pH 7,2). El pH i la concentració de la solució incidia significativament en la transferència massica a través de la membrana quan la concentració del patró era elevada (v. § 4.3.2.4). Per aquesta raó s'assagen concentracions entre 0,025-0,5 M de la solució de fosfat.

Els resultats obtinguts (figura 4.22) mostren novament la tendència esperada. Però, curiosament, després d'unes condicions estables (entre 0,1 i 0,3 M) el senyal experimenta un augment sobretot quan el nivell de concentració del patró és elevat. Això es podria relacionar amb un canvi en les propietats de la membrana en aquestes condicions o a una major capacitat d'extracció de l'analit de la fase donadora a l'acceptora.

Es selecciona una concentració més diluïda (0,1 M) amb la que s'obté una bona sensibilitat, un medi menys agressiu (a la llarga) per a la membrana i un cost menor del reactiu.

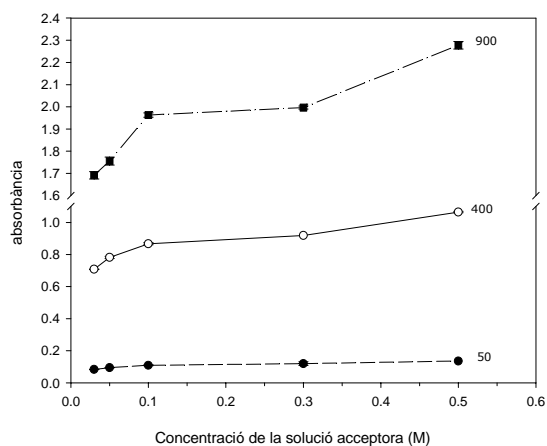


Figura 4.22 Efecte de la concentració de la solució acceptora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ a pH 7,2. Les concentracions dels patrons avaluats són en ppms. Condicions de mesura: volum d'injecció: 100 μl , tub de reacció: 192 cm, reactiu cromogènic NED:SAM 1:2. Nombre de repeticions per cada concentració avaluada=3.

4.3.5.3 CARACTERÍSTIQUES DEL SISTEMA EN EL NOU INTERVAL DE CONCENTRACIÓ

Les característiques analítiques del sistema d'anàlisi dissenyat una vegada introduïdes les modificacions anteriors, es recullen a la taula 4.8.

Taula 4.8: Característiques del mètode. ($\lambda = 524 \text{ nm}$)

PARÀMETRE	VALOR
Interval de treball	10-1200 ppm NO_2^-
Sensibilitat	0,00201 ppm ⁻¹
Límit de detecció (LD)*	0,86 ppm NO_2^-
Repetibilitat	<p><i>Patró 50 ppm NO_2^-, RSD%(n=11)=7</i></p> <p><i>Patró 400 ppm NO_2^-, RSD%(n=14)=3</i></p> <p><i>Patró 1000 ppm NO_2^-, RSD%(n=6)=1,4</i></p>
Freqüència d'anàlisi	18 h ⁻¹

(*) concentració que s'obté de $3 \times \sigma_{\text{blanc}}$.

La figura 4.23 presenta un calibratge típic. Es determina les característiques de resposta del sistema a 524 nm a fi d'avaluar la sensibilitat obtinguda a una longitud d'ona d'un LED verd comercial.

Condicions de mesura (figura 4.23): Vol. d'injecció: 100µl, tub de mescla= 100 cm, tub de reacció= 192 cm, $\lambda = 524$ nm. Variables químiques: solució donadora: H_2SO_4 0,05 M, solució acceptora: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0,1 M a pH 7,2; reactiu cromogènic NED:SAM= 1:2.

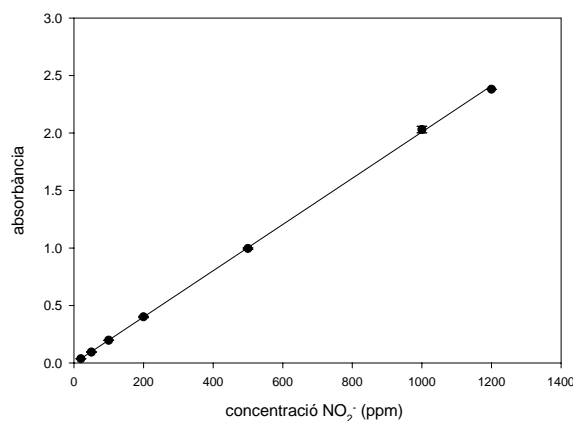


Figura 4.23 Calibratge del sistema en l'interval de 20 a 1200 ppm de NO_2^- .

Es realitza l'ajust lineal de les dades i s'obté la següent expressió (4.1). Es calcula l'interval de confiança del pendent i de l'ordenada al 95%. El nombre de punts totals ajustats ha estat de 28 dades.

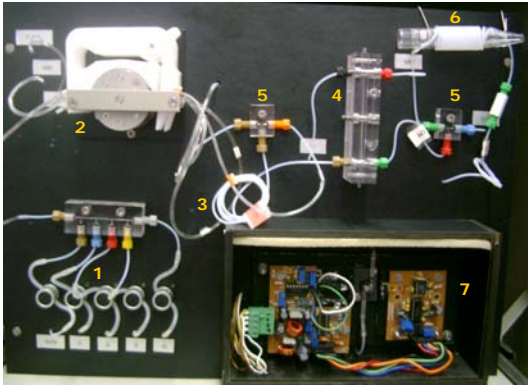

$$H = -0,003 \pm 0,009 + 0,002012 \pm 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{NO}_2^-} \text{ (ppm)} \quad r^2 = 0,9995 \quad (4.1)$$

S'observa que, tot i variar la longitud d'ona de treball, la correlació del senyal amb la concentració és manté lineal i el baix error confirma la bonesa del calibratge. Segons el valor de sensibilitat ($0,00201 \text{ ppm}^{-1}$), el canvi d'absortivitat a 524 nm no és destacable. Aquestes condicions permeten definir les bases per al disseny i construcció d'un analitzador automàtic per a la determinació de nitrit.

4.3.6 Construcció i avaluació de l'equip AQUANITRI

L'equip industrial (AQUANITRI), derivat de la investigació desenvolupada, té característiques de funcionament similars a l'analitzador Aquanitri[®]. L'equip és totalment automàtic i pot funcionar en règim autònom. La taula 4.9 mostra els elements claus de l'equip i es comenta breument les parts fonamentals del sistema de gestió de fluids.

Taula 4.9: Descripció i fotografies de l'analitzador Aquanitri desenvolupat.

SISTEMA DE GESTIÓ DE FLUIDS I DETECCIÓ (AQUANITRI)		PRIMER PROTOTIPUS AQUANITRI
		
<i>Sistema d'injecció (1)</i>	Distribuïdor de metacrilat: 5 entrades/1 sortida. Vàlvules selectores: 5 solenoides (3 patrons/ 1 mostra/ 1 aigua destil·lada)	
<i>Sistema de propulsió (2)</i>	Bomba peristàtica: 20 rpm (amb 4 canals)	
<i>Tub de mescla (3)</i>	(Mescla mostra/patró i solució àcida=solució donadora) longitud: 100 cm	
<i>Cel·la de difusió gasosa (4)</i>	(Marró) entrada solució donadora/ (Vermell) entrada solució acceptora	
<i>Unió T (5)</i>	Dos punts de mescla: àcid/mostra i solució acceptora /reactiu cromogènic	
<i>Tub de reacció (6)</i>	Homogenització i reacció de la mescla previ pas pel sistema de detecció. Longitud: 203 cm	
<i>Detecció (7)</i>	Longitud d'ona del LED verd: 524 nm	<p>(A) Panell i teclat des d'on es programa i controla tot l'equip</p> <p>(B) Sistema de gestió de fluids i detector</p> <p>(C) Receptacle per a reactius</p>

Com és lògic la seva implementació pràctica pot resultar complexa ja que es passa de components instrumentals sofisticats i versàtils (bomba peristàtica Gilson, vàlvules semiautomàtiques de sis vies, fotòmetres convencionals de laboratori) a components dedicats, poc versàtils i tecnològicament més simples (menys sofisticats però més robustos) que fan que l'analitzador desenvolupat sigui viable per a la seva instal·lació en camp. Òbviament, també la reducció del cost dels components és important per esdevenir un prototip comercial.

Els estudis realitzats fins ara han permès validar conceptualment la metodologia proposada per a la determinació de nitrit en aigües residuals. Aquest coneixement ens ajudarà a interpretar i/o resoldre problemes futurs.

4.3.6.1 SISTEMA DE DETECCIÓ

El grup del Departament de Física Aplicada de la Universitat de Saragossa va construir un fotòmetre per ser integrat com a sistema de detecció en l'analitzador de nitrit. El components principals són un emisor LED verd a 524 nm que emet un feix col·limat i un fotodiode que actua com a detector. El LED i el detector es col·loquen enfrontats a fi d'obtenir el major guany en senyal. La intensitat d'emissió del LED és modulada a través del circuit electrònic i aquest valor afecta a la sensibilitat i a l'interval dinàmic.³⁷ A causa de la senzilla instrumentació utilitzada, caldrà considerar la deriva de la intensitat de la font. Per minimitzar aquest problema es pot augmentar, a la pràctica, la freqüència del calibratge de l'analitzador.

A la següent fotografia (figura 4.24) es pot veure la cel·la de flux dissenyada. S'observa com la cel·la és suportada per dues pinces i a una altura adequada per a què el feix de llum la travessi perfectament.

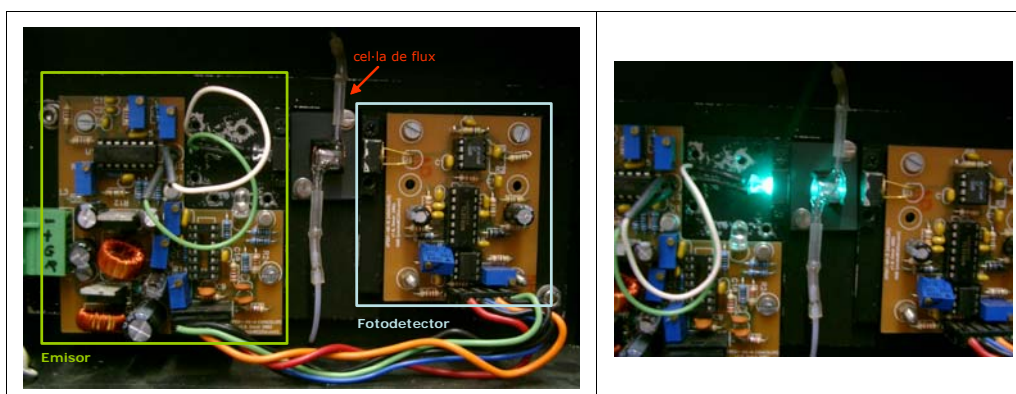


Figura 4.24 Fotografia del sistema de detecció (esquerra). Detall del LED encès (dreta).

Per evitar la radiació paràsita (contaminació llumínica), que pot provocar errors per fluctuació del senyal i disminució de la sensibilitat del fotodetector,³⁸ el sistema de detecció es va posar dins una caixa fosca amb una part frontal extraïble per facilitar les operacions de manteniment.

Per prevenir la disminució del senyal a causa dels problemes derivats de l'adsorció de brutícia o de reactiu colorejat a les parets de la cel·la de flux, es necessari netejar la cel·la periòdicament amb una solució diluïda d'àcid nítric (al 10%).

ADQUISICIÓ DEL SENYAL

La tècnica d'anàlisi per injecció en flux permet simplificar el procés de mesura ja que es pot realitzar la correcció del blanc de forma automàtica. El senyal de potència és inversament proporcional a l'absorció de radiació produïda pel fluid a la cel·la de mesura. El valor de potència constant que s'obté quan circula la mescla reactiu/solució amortidora de pH pel detector permet definir el blanc (P_o). Quan la mostra absorbent passa pel detector hi ha una disminució transitòria del senyal (relacionat amb la llei de Lambert-Beer) fins a un mínim (P_{\min}) corresponent a la part central (menys diluïda) del bolus de mostra. Passat aquest valor el senyal recupera gradualment el valor inicial.

Una fotografia del panell de control (figura 4.25) mostra la forma d'un registre típic del procés de calibratge, on es pot veure la forma del senyal descrit.

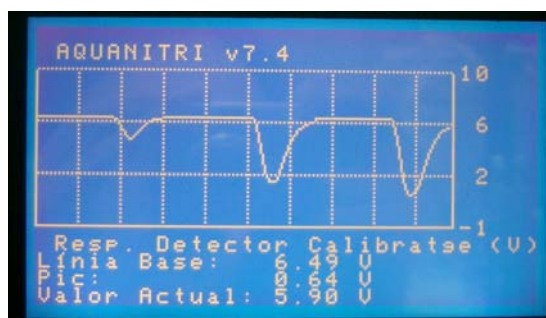


Figura 4.25 Fotografia de la pantalla de l'equip en la qual es mostra el registre d'un calibratge.

El sistema d'adquisició de dades de l'equip pren el valor de *Línia base* com a P_o i el valor del mínim del pic com a P_{\min} . Es calcula l'absorbància de la mostra/patró pel logaritme de la relació de les magnituds esmentades [$A = -\log (P_{\min}/P_o)$]. Aquest sistema d'obtenció del senyal analític corregeix automàticament la deriva de l'emissor. La mínima potència mesurable pel fotodetector és de 0,1 V; fins aquest valor existeix una correlació lineal entre la concentració i el senyal (absorbància). Instrumentalment, l'interval de treball en l'escala d'absorbància dependrà, doncs, del valor de la potència de la línia base.

4.3.7 Validació del prototip d'analitzador de nitrit

Les proves de validació de l'equip es van dur a terme en els laboratoris del GSB a fi de verificar el funcionament dels diferents elements instrumentals, així com de l'electrònica i el *software* de control. Un cop verificat el funcionament de la instrumentació de gestió de fluids i

adquisició de senyals es va avaluar la resposta global de l'analitzador desenvolupat amb mostres sintètiques.

4.3.7.1 CARACTERÍSTIQUES DE RESPOSTA DE L'ANALITZADOR

La sensibilitat i l'interval de treball de l'analitzador es va comprovar realitzant un calibratge del sistema amb patrons sintètics de nitrit de 50 a 1212 ppm. Les condicions del sistema de gestió de flux i la concentració dels reactius es detallen a continuació:

Cabal de l'aigua destil·lada /patrons /mostra	0,51 ml·min ⁻¹
Cabal de l'àcid /tampó /reactiu	1,1 ml·min ⁻¹
Tub de mescla/tub de reacció	98/203 cm
Àcid (solució donadora)	H ₂ SO ₄ 0,05 M
Solució acceptora	Solució amortidora de fosfat 0,1 M a pH=7,2
Reactiu NED:SAM	1:2

El calibratge es va realitzar de forma manual, utilitzant una única vàlvula, i amb els intervals de maniobra següents: 60 s d'estabilització, 15 s d'injecció (128 µl) i 300 s d'estabilització. Es va mesurar cada patró per triplicat.

La següent taula presenta els resultats obtinguts en l'anàlisi dels patrons. S'ordena cronològicament d'esquerra a dreta l'ordre dels patrons analitzats que ens ha permès comprovar que no existeix contaminació de mostres en les condicions avaluades.

Taula 4.10: Dades del calibratge de la figura 4.26.

[PATRÓ] PPM	P _o	P _{MÍN}	ABS.	RSD%	[PATRÓ] PPM	P _o	P _{MÍN}	ABS.	RSD%
1212	6,62	0,17	1,590	0,1	50	6,58	5,55	0,074	1,1
	6,62	0,17	1,590			6,53	5,34	0,087	
	6,59	0,17	1,588			6,59	5,6	0,071	
505	6,52	1,41	0,665	3,9	1010	6,58	0,26	1,403	4,0
	6,56	1,44	0,657			6,56	0,33	1,298	
	6,53	1,29	0,706			6,58	0,31	1,327	

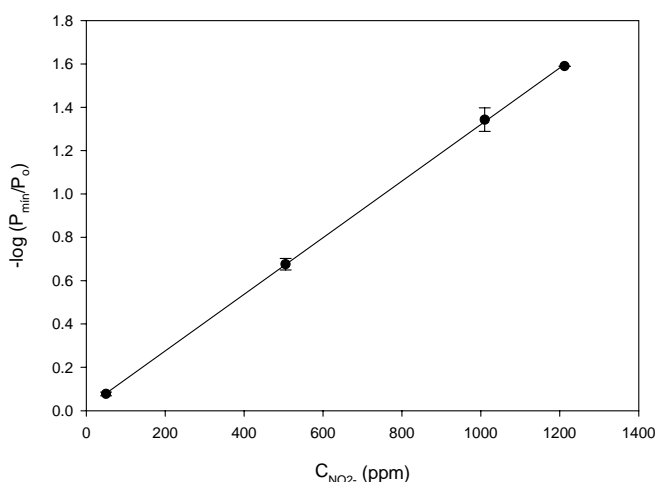


Figura 4.26 Calibratge manual amb l'analitzador Aquanitri.

Els paràmetres de resposta es calculen amb el programa gràfic Sigmaplot. S'obté la següent equació on es calcula l'interval de confiança al 95%: $A=0,014\pm 0,033 + (0,00130 \pm 4 \cdot 10^{-5}) C_{NO_2}$ (ppm). La corba de calibratge mostra una correlació molt bona de l'ajust lineal de les dades ($r^2=0,9981$) en l'interval de concentració avaluat. La linealitat es manté a valors absorbància superiors a 1.

Per tal d'obtenir els paràmetres de resposta d'un autocalibratge, el microprocessador de l'equip realitza l'ajust de l'equació tipus $A=K1 + K2 \cdot C$ a partir de les dades de concentració de tres patrons de calibratge front dels valors d'absorbància obtinguts per a cada valor (A és el valor d'absorbància corresponen al patró de concentració C en ppm). Prèviament l'analista defineix uns intervals de validesa dels termes $K1$ i $K2$. $K1$ hauria de ser pràcticament zero i $K2$ és la sensibilitat del sistema definida segons les condicions analítiques del procediment. Si després del processament de les dades els paràmetres obtinguts no compleixen la restricció definida, el calibratge és erroni i es fa servir el darrer calibratge vàlid. Aquesta eina de càlcul permet validar els autocalibratges i evitar la interpolació de les mostres en autocalibratges erronis.

Per comprovar l'ajust del càlcul de l'equip, es realitza un calibratge automàtic emprant tres patrons ($P1= 100$; $P2= 500$; $P3= 1000$ ppm de NO_2^-) els quals s'injecten una única vegada. La taula 4.11 mostra que, tot i que la potència de càlcul del processador de l'equip és menor que la del programa de càlcul (Excel), els paràmetres de la recta no difereixen significativament respecte al calibratge manual.

Taula 4.11: Dades subministrades en l'històric d'anàlisi i de calibratge després de realitzar un autocalibratge. Comprovació del càlcul amb les dades obtingudes amb el programa Excel.

PATRÓ	P ₀	P _{MIN}	ABS.	PARÀMETRES DE RESPOSTA		
				CÀLCUL	K1 (absorbància)	K2 Sensibilitat (ppm ⁻¹)
P1	6,5	4,8	0,1	<i>Aquanitri</i>	0,036	0,0013
P2	6,5	1,2	0,7	<i>Manual(Excel)</i>	-0,0082	0,0013
P3	6,5	0,3	1,3			

REPETIBILITAT

A continuació es realitza un estudi de la repetibilitat per avaluar com es veu afectada la precisió del mètode front determinades variables com el temps d'injecció. També s'avalua com varia l'estabilitat i la precisió de la mesura en funció de la concentració de la mostra.

El temps d'injecció equival al volum de mostra inserida en el sistema de mesura. En la figura 4.27 es pot veure com augmenta el senyal front el temps d'injecció. No obstant això, la variació de sensibilitat és lleugera (taula 4.12). La pèrdua de correlació observada en les dades generades a 25 s és conseqüència de la falta de resolució del fotodetector quan la mostra és molt concentrada: l'aparell detecta molt poca diferència entre els senyals de voltatge mínim de P2 (1000 ppm= 0,13 V) i P3 (1205 ppm= 0,09V).

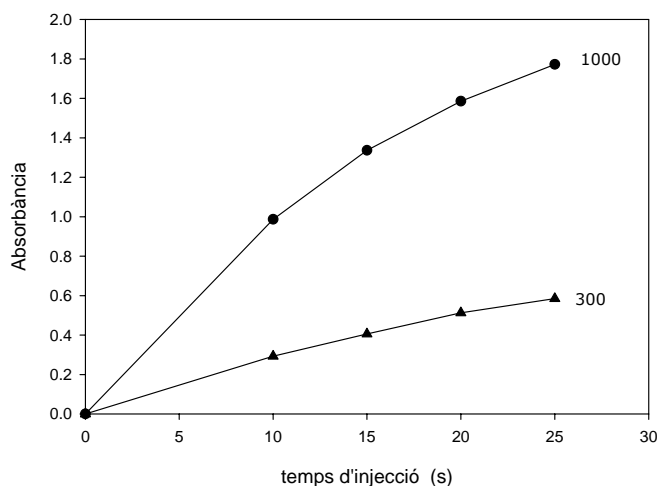


Figura 4.27 Variació del senyal en funció del temps d'injecció (volum de mostra inserida). Anàlisi de patrons de 300 i 1000 ppm de NO₂⁻. El punt (0,0) és teòric.

Taula 4.12: Paràmetres de resposta de l'autocalibratge de l'equip Aquanitri.

VARIABLE	PARÀMETRES DE RESPOSTA		
	K1 (abs)	K2 (ppm ⁻¹)	r ²
<i>Temps d'injecció</i>			
15	0,059	0,0009	1
20	0,076	0,0012	0,999
25	0,204	0,0014	0,978

P1= 502 , P2= 1004 i P3=1205 ppm de NO₂⁻

Es va realitzar un estudi per establir si existeix una relació entre la precisió del mètode i el temps d'injecció. De l'experiència acumulada durant el desenvolupament de l'analitzador industrial de nitrat, es va observar que injectar volums de mostra grans garanteixen una major robustesa en l'anàlisi. Per altra part, en la determinació colorimètrica s'espera, a priori, que la precisió (estabilitat) del senyal millori amb una absorbància major.

L'experiència va consistir en analitzar una mostra de 698 ppm de NO_2^- a diferents temps d'injecció. A 15 segons ($\approx 128 \mu\text{l}$) s'obté un $\text{RSD}\%(n=5)= 11$; a 20 segons ($\approx 170 \mu\text{l}$), $\text{RSD}\%(n=7)=8$; i a 25 segons ($\approx 214 \mu\text{l}$) $\text{RSD}\%(n=8)=1$. A un temps d'injecció de 25 s s'analitzen mostres de 301 ppm i s'obté un $\text{RSD}\%(n=4)=3$ i per a una mostra de 1205 ppm, una $\text{RSD}\%(n=3)=0,08$. Per tant, els resultats mostren com la precisió millora al incrementar el temps d'injecció.

A continuació, es presenten els resultats dels anàlisis discrets de diferents mostres reals del reactor nitrificant d'una planta pilot del departament d'Enginyeria Química de la UAB. Amb aquesta experiència es pretén comprovar la repetibilitat en l'anàlisi de mostres reals. El nombre de repeticions és baix ($n=2$) per simular una freqüència d'anàlisi normal d'un procés de monitorització. Les condicions d'operació de l'analitzador es detallen a continuació:

Condicions de l'anàlisi	Mostres patró del calibratge (ppm)	Dades de l'autocalibratge
Temps d'estabilització (s): 60	P1=100	K1=0,0043
Temps d'injecció (s): 20	P2= 500	K2=0,0013
Temps de neteja (s): 300	P3=800	

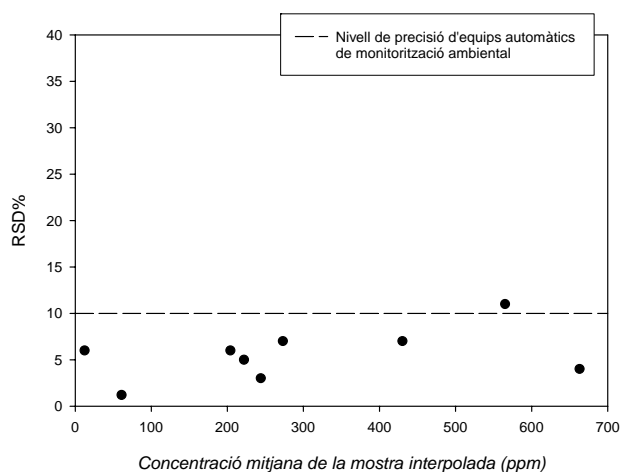


Figura 4.28 RSD% obtinguts en l'anàlisi de diverses mostres reals.

Es pot comprovar com les mostres analitzades presenten un RSD% inferior al nivell de precisió exigít pel programa SAICA.

REPRODUCTIBILITAT

També s'avalua la precisió i exactitud de l'analitzador en règim de funcionament autònom durant 40 hores al laboratori, segons els criteris de validació del programa SAICA ($Er\% \leq 20$ i $RSD\% \leq 10$). En aquest període s'analitza una mostra de nitrit de 500 ppm. Només es para l'analitzador per realitzar les operacions de manteniment. La gràfica 4.29 mostra els valors de concentració subministrats per l'analitzador durant aquest període.

<i>Condicions de l'anàlisi</i>	<i>Mostres patró de l'autocalibratge (ppm)</i>
Temps d'estabilització (s): 60	P1=100
Temps d'injecció (s): 20	P2= 300
Temps de neteja (s): 300	P3=1000
Freqüència d'autocalibratge (d'anàlisi: 2 h^{-1})	Període I: cada 1h 30 min Període II: cada 3h 30min

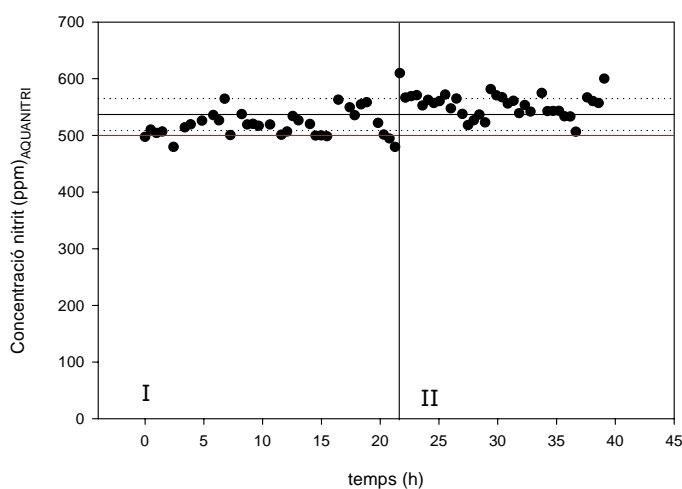


Figura 4.29 Interpolació de les mostres sintètiques durant el funcionament en règim autònom de l'analitzador.

S'obté un valor mig de concentració de 537 ± 28 (IC al 95% per a $n=69$), la desviació estàndard relativa és del 5%. Es va determinar l'error relatiu de la mesura, prenent com a valor de referència el valor de concentració teòric. L'exactitud en aquest estudi és del 7,4%.

4.4 CONCLUSIONS

Com a conclusió global podem establir que al llarg del present treball s'ha dissenyat, construït, optimitzat i validat al laboratori un analitzador automatitzat i autònom que permetrà la monitorització *on-line* del nitrit en un procés de tractament biològic d'aigües residuals. L'equip està basat en la tècnica per injecció en flux (FIA) amb detecció colorimètrica.

Les conclusions més destacables del treball són:

1 A fi d'augmentar la selectivitat en la determinació de nitrit, s'incorpora una etapa de difusió gasosa al sistema de flux. D'aquesta manera, s'elimina automàticament la interferència provocada per la matriu en la formació del colorant azoic.

2 La composició de l'aigua residual industrial i pel tipus de tractament aplicat, defineixen una matriu complexa amb elevada càrrega iònica. S'ha demostrat, analitzant una matriu sintètica de similar composició que la real, que no influeix en el procés de transferència de massa i, tot i que altres gasos àcids són solubilitzats en la solució acceptora, aquests no interfereixen en la mesura.

3 La validació del mètode amb mostres reals proporciona resultats molt satisfactoris. Els resultats subministrats pel mètode FIA-GD no difereixen dels obtinguts amb el mètode de referència (EC) en un 95% de confiança.

4 El sistema d'anàlisi proposat per a la determinació de nitrit es caracteritza per la seva versatilitat ja que variant la concentració del reactiu cromogènic i/o modificant les variables hidrodinàmiques (bàsicament, volum d'injecció i tub de reacció) s'aconsegueix diferents intervals de treball en funció de les necessitats d'informació del procés monitoritzat. La concentració de reactiu 1:2 permetrà detectar l'acumulació de nitrit en el procés de nitrificació i aplicar les correccions necessàries per a què el sistema no perdi capacitat de depuració. D'altra banda, la relació molar 1:15 proporciona un mètode de determinació de nitrit de major sensibilitat apte per a nivells de concentracions inferiors. Aquestes condicions de reacció serien adequades per obtenir informació de nitrit al final de procés de depuració.

5 S'ha construït el prototip d'analitzador industrial AQUANITRI. L'analitzador funciona de manera totalment automàtica utilitzant tres patrons d'autocalibratge, podent-se programar la freqüència d'anàlisi. El temps d'injecció, seleccionat en un compromís entre la sensibilitat, l'interval de treball (10-1200 ppm) i la freqüència de mostreig, és de 20 segons. Respectant, els temps d'estabilització i rentat, la freqüència d'anàlisi final és de 8 h⁻¹. Durant 40 hores de monitorització d'una mostra sintètica s'ha obtingut un RSD% de 5 (n=69).

4.5 BIBLIOGRAFIA

1. Bruningfann, C. S.; Kaneene, J. B. "The Effects of Nitrate, Nitrite and N-Nitroso Compounds on Human Health - A Review". *Veterinary and Human Toxicology* 35, núm.6 (1993): 521-538.
2. Carrera Muyo, J. "Eliminación biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga. Estudio de los parámetros del proceso y diseño de una planta depuradora". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 2000. Tesis doctoral.
3. Anthonisen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam, T. B. S. et al. "Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous-Acid". *Journal Water Pollution Control Federation* 48, núm.5 (1976): 835-852.
4. Moorcroft, M. J.; Davis, J.; Compton, R. G. "Detection and determination of nitrate and nitrite: a review". *Talanta* 54, núm.5 (2001): 785-803.
5. Gabriel, D.; Baeza, J.; Valero, F. et al. "A novel FIA configuration for the simultaneous determination of nitrate and nitrite and its use for monitoring an urban waste water treatment plant based on N/D criteria". *Analytica Chimica Acta* 359, núm.1-2 (1998): 173-183.
6. Gine, M. F.; Bergamin, H.; Zagatto, E. A. G. et al. "Simultaneous Determination of Nitrate and Nitrite by Flow-Injection Analysis". *Analytica Chimica Acta* 114, núm.FEB (1980): 191-197.
7. Oms, M. T.; Cerda, A.; Cerda, V. "Sequential Injection-Analysis of Nitrites and Nitrates". *Analytica Chimica Acta* 315, núm.3 (1995): 321-330.
8. Lapa, R. A. S.; Lima, J. L. F. C.; Pinto, I. V. O. S. "Sequential injection analysis-based system for on-line monitoring of nitrite and nitrate in wastewaters". *Analytical Sciences* 16, núm.11 (2000): 1157-1160.
9. *Métodos Normalizados. Para el análisis de aguas potables y residuales*. pp 4-145-4-148 Madrid: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1992.
10. Fox, J. B., Jr. "Kinetics and mechanisms of the Griess reaction". *Analytical Chemistry* 51, núm.9 (1979): 1493-1502.
11. Miró, M.; Cladera, A.; Estela, J. M. et al. "Sequential injection spectrophotometric analysis of nitrite in natural waters using an on-line solid-phase extraction and preconcentration method". *Analyst* 125, núm.5 (2000): 943-948.
12. Gallego, M.; Silva, M.; Valcárcel, M. "Determination of Nitrate and Nitrite by Continuous Liquid-Liquid-Extraction with A Flow-Injection Atomic-Absorption Detection System". *Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie* 323, núm.1 (1986): 50-53.
13. Kawakami, T.; Igarashi, S. "Highly sensitive spectrophotometric determination of nitrite ion using 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphine for application to natural waters". *Analytica Chimica Acta* 333, núm.1-2 (1996): 175-180.
14. Motomizu, S.; Rui, S. C.; Oshima, M. et al. "Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Nitrite Based on the Nitrosation Reaction with N,N-Bis(2-Hydroxypropyl)Aniline and Its Application to Flow-Injection Analysis". *Analyst* 112, núm.9 (1987): 1261-1263.
15. Bermejo Martínez, F.; Bermejo Barrera, M. P.; Bermejo Barrera, A. *Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*. 2 vol. pp 1452 6ª ed., Madrid: Editorial Paraninfo sa, 1991.
16. Danet, A. F.; David, V. "Flow injection biamperometric determination of nitrite and nitrate". *Analytical Letters* 31, núm.5 (1998): 751-764.
17. Torro, I. G.; Mateo, J. V. G.; Calatayud, J. M. "Flow-injection biamperometric determination of nitrate (by photoreduction) and nitrite with the NO₂⁻/I⁻ reaction". *Analytica Chimica Acta* 366, núm.1-3 (1998): 241-249.

18. Aoki, T.; Fukuda, S.; Hosoi, Y. et al. "Rapid flow injection analysis method for successive determination of ammonia, nitrite, and nitrate in water by gas-phase chemiluminescence". *Analytica Chimica Acta* 349, núm.1-3 (1997): 11-16.
19. Icardo, M. C.; Mateo, J. V. G.; Calatayud, J. M. "Determination of nitrite by inhibition of the chemiluminescence of acriflavine in a flow-injection assembly". *Analyst* 126, núm.8 (2001): 1423-1427.
20. Dutt, J.; Davis, J. "Current strategies in nitrite detection and their application to field analysis". *Journal of Environmental Monitoring* 4, núm.3 (2002): 465-471.
21. Kuban, V. "Gas diffusion/permeation flow injection analysis. Part I. Principles and instrumentation". *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 23, núm.5 (1992): 323-354.
22. Shinn, M. B. "Colorimetric method for determination of nitrite". *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition* 13, (1941): 33-35.
23. Norwitz, G.; Keliher, P. N. "Spectrophotometric Determination of Nitrite with Composite Reagents Containing Sulfanilamide, Sulfanilic Acid Or 4-Nitroaniline As the Diazotizable Aromatic Amine and N-(1-Naphthyl)Ethylenediamine As the Coupling Agent". *Analyst* 109, núm.10 (1984): 1281-1286.
24. Tryzell, R.; Karlberg, B. "Efficiency and response studies on gas diffusion manifolds in flow-injection systems". *Analytica Chimica Acta* 308, núm.1-3 (1995): 206-213.
25. Van der Linden, W. E. "Membrane separation in flow injection analysis. Gas diffusion". *Analytica Chimica Acta* 151, núm.2 (1983): 359-369.
26. Van der Linden, W. E. "The optimum composition of pH-sensitive acceptor solutions for membrane separation in flow injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 155, (1983): 273-277.
27. Kobos, R. K.; Parks, S. J.; Meyerhoff, M. E. "Selectivity Characteristics of Potentiometric Carbon-Dioxide Sensors with Various Gas Membrane Materials". *Analytical Chemistry* 54, núm.12 (1982): 1976-1980.
28. Zagatto, E. A. G.; Arruda, M. A. Z.; Jacintho, A. O. et al. "Compensation of the Schlieren Effect in Flow-Injection Analysis by Using Dual-Wavelength Spectrophotometry". *Analytica Chimica Acta* 234, núm.1 (1990): 153-160.
29. Rothman, L. D.; Crouch, S. R.; Ingle, J. D. "Theoretical and Experimental Investigation of Factors Affecting Precision in Molecular Absorption Spectrophotometry". *Analytical Chemistry* 47, núm.8 (1975): 1226-1233.
30. Canham, J. S.; Gordon, G.; Pacey, G. E. "Optimization of Parameters for Gas-Diffusion Flow-Injection Systems". *Analytica Chimica Acta* 209, núm.1-2 (1988): 157-163.
31. Kuban, V.; Dasgupta, P. K. "Selective determination of gases by two-stage membrane-differentiated flow injection analysis. Determination of trace hydrogen cyanide in the presence of large concentrations of hydrogen sulfide". *Analytical Chemistry* 64, núm.10 (1992): 1106-1112.
32. J.C.Miller and J.N.Miller *Estadística para Química Analítica Segunda Edición*. Addison-Wesley Iberoamerican, s.a., 1993. Versió en espanyol de l'obra *Statistics for Analytical Chemistry*, second edition, 1988
33. Shen, H. D.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. "Determination of ammonia in wastewaters containing high concentrations of surfactants by flow injection potentiometry with on-line sample clean-up". *Analytica Chimica Acta* 367, núm.1-3 (1998): 193-199.
34. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: 2001.
35. Environmental Protection Agency *Nitrogen, Nitrate-Nitrite (Colorimetric, automated, cadmium reduction)*. *Method 353.2*. 1978.
36. Pai, S. C.; Yang, C. C.; Riley, J. P. "Formation Kinetics of the Pink Azo Dye in the Determination of Nitrite in Natural-Waters". *Analytica Chimica Acta* 232, núm.2 (1990): 345-349.

37. Rocha, F. R. P.; Reis, B. F. "A flow system exploiting multicommutation for speciation of inorganic nitrogen in waters". *Analytica Chimica Acta* 409, núm.1-2 (2000): 227-235.
38. David, A. and Johnson, P. E.. Chpt 2. Light detectors. Handbook of optical through the air communications. <http://www.imagineeringezine.com/ttaoc/detector.html> . 9-5-2005.

CAPÍTOL 5. Analitzador d'ió sulfur



CAPÍTOL 5

Desenvolupament d'un sistema d'anàlisi en flux amb pervaporació integrada per a la determinació de sulfur d'hidrogen en fangs residuals

5.1 INTRODUCCIÓ

Els fangs són subproductes o residus produïts durant el procés de depuració d'aigües residuals. El tractament d'aquesta massa pastosa de rebuig (depositada en el decantador primari i secundari) és difícil atès el seu elevat contingut en aigua. De forma general, la proporció d'aigua es troba al voltant del 70%.

La línia de fangs d'una depuradora té l'objectiu de reduir el volum del fang i estabilitzar-lo (figura 5.1). En primer lloc, s'apliquen una sèrie de tractaments amb la finalitat de disminuir el contingut d'humitat. La deshidratació del fang (mitjançant sistemes mecànics i/o per espessiment amb reactius químics) és un requisit indispensable per continuar amb els processos d'estabilització. Aquests tenen la funció de reduir, inhibir o eliminar el potencial de putrefacció de la matèria orgànica present. Finalment, si es realitza una digestió anaeròbia dels fangs es produeix un gas combustible (biogàs) reutilitzable per la planta per aportar part de l'energia que necessita per al seu funcionament. El gas que no és utilitzat se sol cremar en una torxa.

1. Afluent
2. Reixes de desbast
3. Bombejament
4. Pretractament
5. Decantadors primaris
6. Tractament biològic
8. Decantadors secundaris

Línia de fangs:

9. Bombeig de fangs primaris
10. Bombeig de fangs secundaris
- 11 i 12. Espessiment de fangs
13. Digestor anaerobi
14. Emmagatzemament de gas metà
15. Cremador d'excés de gas
16. Dipòsit de fang per a deshidratació
17. Deshidratació de fangs
18. Sitja



Figura 5.1 Estació depuradora d'aigües residuals amb digestió anaeròbia.¹

A causa dels processos químics i físics implicats durant tot el tractament, el fang tendeix a concentrar grans quantitats de substàncies responsables de les característiques ofensives (olor), patogèniques i tòxiques procedents de l'aigua residual tractada.² Per tant, la gestió dels fangs és una qüestió d'elevada prioritat i preocupació ja que, a part de representar una fracció important del cost total del tractament d'aigües, s'hi acumulen nombroses substàncies contaminants. D'una part, els problemes de mala olor són provocats per la volatilització de la matèria orgànica present a l'aigua residual i per la degradació microbiana per via anaeròbia. Aquesta olor desagradable està associada a la presència de H_2S i NH_3 . Altres compostos pudents derivats de l'activitat biològica poden ser els indols, escatols, mercaptans, majoritàriament compostos sulfurats.^{[1],3}

La composició final d'aquests llots depèn bàsicament de la procedència de l'aigua que s'ha depurat prèviament. No serà el mateix la composició d'uns llots que provinquin d'una aigua domèstica, que els que s'originen d'una aigua residual industrial. A més, també dependrà del tipus d'indústria, de la qual es derivaran llots altament tòxics o totalment innocus. Bona part de les substàncies tòxiques presents són compostos orgànics i metalls pesants.

L'espectre de pol·lutants orgànics d'origen antropogènic que es poden trobar en un fang de depuradora és extremadament ampli i depèn, a més, de la duresa de l'aigua, de l'edat del fang i del tractament aplicat en el procés de depuració.

¹⁾ Llindar de detecció (en ppm) i descripció de l'olor de cada substància: NH_3 (17, irritant); H_2S (0,0005, ous podrits); indol (0,0001, fecal); escatol (0,001, fecal); metil mercaptà (0,0005, col podrida).⁴

Per exemple, tot i que el 15-35% dels surfactants s'eliminen durant el tractament primari, la gran majoria d'aquests compostos no són degradables en condicions anaeròbiques. Això provoca que s'acumulin als llots per adsorció o per precipitació en presència d'ions metàl·lics (particularment, Ca^{2+} i Mg^{2+}). Per tant, el fang residual resulta una via per introduir aquestes substàncies i els seus metabòlits al mediambient. A causa de la seva polaritat poden ser transportats cap a les aigües subterrànies o superficials. Des d'un punt de vista ecotòxic, els alquilfenol etoxilats (APEs), com per exemple els nonilfenols etoxilats (NPEs), tenen una velocitat de degradació lenta i els residus fenòlics són molt tòxics (es presumeix la seva acció com a disruptors endocrins).^[11]

L'anàlisi d'aquests compostos orgànics en els fangs o matrius sòlides és una tasca molt complexa i és necessari el desenvolupament de tècniques analítiques que incloguin una etapa eficient d'extracció, i una detecció i quantificació fiable.⁵ FARRÉ realitza un recull de les tècniques disponibles per a la valuació de la toxicitat, conclouent que la combinació de mètodes de bioassaig i biosensors amb tècniques més sofisticades (GC-MS i LC-MS) permeten la identificació d'aquests compostos.⁶

5.1.1 Gestió dels fangs

La producció de fang ha experimentat un ràpid increment en tots els països desenvolupats. S'espera que la quantitat de fang generat a Europa continuï en augment en els propers anys, passant de les 7,2 milions de tones en matèria seca l'any 1998 a almenys 9,4 milions de tones l'any 2005.⁷ Aquest fet suposa un problema important de cara a la seva eliminació i provoca la necessitat de cercar noves vies sostenibles i econòmicament viables per al seu aprofitament.⁸

A l'estat espanyol, al voltant del 46% de la producció de fangs de depuradores urbanes es recicla mitjançant aplicacions al sòl. Aquest tipus de pràctiques estan regulades segons la Directiva Europea 86/278/CE i a l'estat espanyol pel Real Decret 1310/1990. Aquesta normativa estableix que només podran utilitzar-se per a l'activitat agrària, els llots definits com "llots de depuració tractats per una via biològica, química o tèrmica, mitjançant emmagatzematge a llarg termini o per qualsevol tractament apropiat de manera que es redueixi significativament el seu poder de fermentació i els inconvenients sanitaris de la seva utilització". Des d'un punt de vista toxicològic, aquesta llei únicament formula com a components de risc el contingut total en metalls pesants.

¹¹⁾ Els disruptors endocrins són substàncies o mesclades de substàncies químiques que poden alterar una o més funcions del sistema endocrí dels mamífers produint efectes adversos en el desenvolupament, creixement, reproducció i comportament animal.

La vigent normativa està sent revisada (*Working Document on Sludge, 3rd Draft, 2000*)^[III] i es preveu una major restricció i control dels residus. Aquest tercer esborrany redueix els límits de concentració de metalls pesants i de contaminants orgànics al sòl i al fang, i la quantitat màxima de metalls pesants que es pot afegir al sòl. La taula 5.1 presenta les dades de la proposta de normativa sobre els valors límits de concentració de compostos orgànics i dioxines, i de metalls pesants.

Taula 5.1: Valors límits de concentració en el llot de depuradora o compost per a la seva aplicació en sòl (expressat en mg/kg de matèria seca). (DADES: Proposta de la Comissió Europea, 2000; Reial Decret 1310/1990, Estat espanyol).

ELEMENTS	Directriu 86/278/EEC RD 1310/90 (mg/kg)	Proposta (mg/kg)	COMPOSTOS ORGÀNICS	Proposta(mg/kg)
Cd	20-40	10	AOX	500
Cr	1000-1500	1000	LAS	2600
Cu	1000-1750	1000	DEHP	100
Hg	16-25	10	NPE	50
Ni	300-400	300	PAH	6
Pb	750-1200	750	PCB	0,8
Zn	2500-4000	2500	DIOXINES	ng TE/Kg
			PCDD/F	100

AOX (suma dels compostos orgànics halogenats), LAS (alquilbenzen sulfonats lineals), DEHP (di(2-etilhexil)ftalat), NPE (nonilfenols i nonilfenols etoxilats amb 1 i 2 grups etoxi), PAH (suma de diferents policíclics aromàtics), PCDD/F (policlorinat dibenzodioxina/dibenzofuran), PCB (bifenils policlorats). TE (toxicitat equivalent).

Els fangs de depuradora poden actuar com a subministradors de nutrients (nitrogen i fósfor) i micronutrients millorant les propietats físiques i biològiques d'un sòl.⁹ No obstant això, la gran quantitat de nitrogen present en la majoria de fangs d'origen urbà, en forma orgànica o amoniacal, esdevé un problema mediambiental atesa la seva acumulació al sòl i la posterior lixiviació.¹⁰

^[III] No és un text legal però es pot utilitzar com a text de consulta.¹¹

A nivell general, les tecnologies de gestió pels fangs més aplicades actualment són: l'abocament controlat, que està caient en desús; la incineració, que tot i eliminar els fangs causa molts problemes de caràcter mediambiental (producció de gasos tòxics que s'alliberen a l'atmosfera i generació de cendres, que també s'han de tractar); i, com s'ha comentat, l'aplicació directa a l'agricultura com a fertilitzant orgànic o per a la recuperació dels sòls forestals degradats. Aquestes són les tecnologies més clàssiques.

Recentment ha aparegut l'"assecamment tèrmic" que permet reduir el volum d'humitat fins al 10%. El producte resultant pot utilitzar-se també com a matèria primera de l'agricultura, com a combustible en instal·lacions industrials o per a la valorització energètica en plantes de gasificació. Altres alternatives a les metodologies convencionals són la biometanització i el compostatge, en les quals es barreja el fang amb altres tipus de residus orgànics per fermentar-ho en condicions anaeròbies o aeròbies i produir biogas^[IV] o compost respectivament. Aquesta última tècnica aconsegueix un assecament de fins a un 30-35% i ofereix una bona estabilització de la fracció orgànica.¹²

Les tendències actuals duen a potenciar l'assecamment tèrmic dels fangs i el compostatge com a les tecnologies més adients des del punt de vista ambiental, tot i que el factor econòmic continua essent limitant, especialment en el primer cas.

Com a conclusió, el tractament i la gestió dels fangs és un dels problemes més importants en el camp del tractament de les aigües residuals. Aquesta situació es veurà agreujada en el futur per l'increment del volum de fang produït i per l'exigència de nivells més alts de depuració. D'altra banda, les limitacions que presenten les opcions tradicionals de gestió dels fangs, fa necessari buscar solucions innovadores i efectives per solucionar el problema que suposa la gestió d'aquests fangs biològics.

5.1.2 Àcid sulfhídric

L'àcid sulfhídric es genera de forma natural en el petroli cru, en el gas natural i per emissions volcàniques, i apareix com a resultat de diversos processos industrials (principalment a la indústria petroquímica — extracció de petroli i refineries —, paperera, adoberia, etc). Les propietats corrosives d'aquesta substància produeixen importants danys durant la seva manipulació a la indústria. A més, és el producte final de la degradació bacteriana de les proteïnes i és el principal residu dels microorganismes reductors de sulfat. L'àcid sulfhídric és el compost de major toxicitat d'entre les formes reduïdes de compostos de sofre.

^{IV)} El biogàs és una barreja de metà (CH₄, 55-80%), diòxid de carboni (CO₂, 20-45%) i traces d'altres elements com el sulfur d'hidrogen.

La principal via d'intoxicació per àcid sulfhídric és per inhalació i ocasiona una pèrdua de la sensibilitat olfactiva, irritació respiratòria etc. Quan la concentració d'exposició és de 800 ppm d' H_2S provoca la mort de l'individu en cinc minuts. La seva toxicitat està associada a un bloqueig de la respiració cel·lular. A baixes concentracions provoca irritació ocular (atesa l'elevada alcalinitat de HS^-).

En les plantes de tractament d'aigües residuals, la presència d'elevades concentracions d'àcid sulfhídric ocasiona enormes problemes relacionats amb la manipulació dels fangs a causa de la mala olor i pels efectes perillosos sobre la salut dels treballadors. A més, les condicions anaeròbiques de determinats processos en combinació amb pHs relativament àcids afavoreixen la formació del sulfur d'hidrogen. Quan es donen aquestes condicions es pot generar de forma sobtada un núvol tòxic com el que va causar la mort de tres operaris durant la manipulació d'un camió de llots de rebuig a la planta de compostatge de fangs de Teià l'any 2000.¹³ Aquest fet va suscitar la necessitat de desenvolupar una instrumentació analítica per determinar de forma ràpida i sensible la presència d'aquesta espècie en fangs a fi de prevenir nous accidents i garantir la seguretat dels treballadors.

En aquest capítol es descriu el disseny, construcció i desenvolupament d'un sistema per a la determinació d'ió sulfur làbil en llots de depuradora. Amb aquest objectiu es dissenya una cel·la de pretractament àcid de la mostra semisòlida basat en la tècnica de pervaporació per extreure/separar l'ió sulfur en forma de sulfur d'hidrogen. Aquest dispositiu s'integrarà a un sistema d'anàlisi per injecció en flux amb detecció potenciomètrica per determinar aquest component de forma discreta i amb la mínima intervenció possible de personal. Es pretén desenvolupar un sistema automàtic d'anàlisi de fàcil manipulació que permeti obtenir informació en temps quasi real. Aquest sistema també podria utilitzar-se per prevenir la inhibició dels bacteris metanogènics durant la digestió anaeròbia.

5.2 MATERIALS I MÈTODES

5.2.1 Reactius

Tots els reactius són de qualitat per anàlisi (menys l'hidròxid sòdic) i s'utilitza aigua MilliQ. La solució de SAOB (acrònim de l'anglès: *Sulphide-Antioxidant Buffer*) conté $40 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH (Panreac, Espanya), $10,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ àcid-(L+)-ascòrbic (Panreac, Espanya) amb un contingut de $0,68 \text{ ppm}$ d'ió S^{2-} . Aquesta solució es prepara diàriament. La funció de l'àcid ascòrbic és evitar l'oxidació del sulfur. SEKERKA estableix que és necessària una concentració de $40 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ per evitar l'oxidació d'ió sulfur quan la concentració és de 10^{-6} M .¹⁴ No obstant això, tal i com

descriu VAN STANDEN, en els sistemes de flux on es limita el contacte de les solucions patró amb l'oxigen de l'aire, $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ d'àcid ascòrbic són suficients.¹⁵ Això redueix també el cost del reactiu i la possible contaminació pels metalls que aquest contingui. Alguns autors declaren que la solució SAOB es pot conservar estable durant quatre setmanes bombollejant-la amb nitrogen.¹⁶

Es prepara un patró concentrat d'ió sulfur ($\sim 1 \text{ M}$) a partir de 30 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Alemanya) en 125 ml NaOH $0,01 \text{ M}$. Els patrons de calibratge es preparen per dilució d'aquesta solució en NaOH $0,01 \text{ M}$ o en SAOB si es vol realitzar un calibratge amb pervaporació o un calibratge amb patrons líquids, respectivament. S'ha comprovat que en un mes hi ha una pèrdua de sulfur de la solució patró concentrada del 13% . La pèrdua de sulfur és més significativa com més diluïda és la solució.¹⁷

5.2.1.1 ESTANDARDITZACIÓ

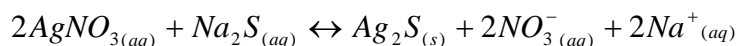
S'estandarditza la solució concentrada per un mètode iodimètric realitzant una valoració per retrocés utilitzant tiosulfat com a agent titulant.¹⁸ Existeixen diferents mètodes de titulació.¹⁹ En aquest cas s'ha optimitzat la composició i volums emprats per aconseguir que reaccionï un 55% del iode per així minimitzar l'error. Per estandarditzar la solució mare d'ió sulfur es dilueix a $0,01 \text{ M S}^{2-}$ en $0,01 \text{ M NaOH}$. En un erlenmeyer s'addiciona 15 ml I_2 $0,0119 \text{ M}$ (22 g/l KI (Panreac, Espanya) i $3,2 \text{ g/l I}_2$ (Panreac, Espanya)), 2 ml HCl 6 M (preparat a partir HCl 37% (Panreac, Espanya)) i finalment 10 ml de solució de sulfur diluïda. La valoració es realitza ràpidament per minimitzar la pèrdua de d'àcid sulfhídric. S'utilitza com a agent valorant una solució de tiosulfat sòdic $7,69\cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($1,9 \text{ g/l Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Panreac, Espanya) i s'addiciona fins a la desaparició del color del iode. Per millorar la visualització del punt d'equivalència s'empra midó com a indicador (2 ml). La solució de tiosulfat s'estandarditza emprant com a patró primari KIO_3 (Riedel-de Haën, $99,7\%$) i la solució de iode amb el patró secundari de tiosulfat.²⁰

5.2.2 Construcció dels elèctrodes d'ió sulfur

A continuació es descriu el procediment de construcció dels elèctrodes selectius de sulfur de configuració tubular. S'utilitza aquesta configuració per simplificar la integració de l'elèctrode en el sistema de flux continu. En una primera etapa, es prepara la membrana sensora de sulfur de plata. A continuació, es configura el dispositiu sensor.

5.2.2.1 SÍNTESI Ag₂S

El sulfur de plata s'obté per precipitació amb 0,1 M de AgNO₃ i 0,1 M de Na₂S segons la proporció estequiomètrica. La solució 0,1 M Na₂S es prepara a partir de Na₂S·9H₂O (Sigma-Aldrich) i la solució de 0,1 M AgNO₃ a partir de AgNO₃ (Panreac, puríssim 99%, Espanya).



La membrana de sulfur d'argent s'obté seguint la metodologia descrita per RUZICKA²¹ i LIMA.²² Es prepara 250 ml de la solució de nitrat de plata. A continuació s'afegeix lentament i amb agitació contínua la solució de sulfur de sodi (125 ml): el producte és un precipitat fi de color negre. Es deixa el precipitat durant trenta minuts en la solució amb agitació constant. El precipitat obtingut es filtra en un cresol filtrant del número 3 i un embut Bückner, i es renta amb abundant aigua bidestil·lada (calenta). Finalment, es retira el sòlid i es seca a l'estufa a 105 °C durant 24 hores. Un cop el sòlid és sec, es pulveritza i s'homogenitza en un morter d'àgata. Es guarda fins el seu ús en un recipient de vidre opac i en un dessecador amb gel de sílice.

Per aglutinar el sòlid sensor s'utilitza la tècnica de premsat. La pressió que cal aplicar serà aquella que creï una membrana el més compacta possible. Segons FERREIRA, a partir d'una pressió de 20000 kg·cm⁻² i per una quantitat de precipitat de 0,25 g, les membranes s'estratifiquen o es trenquen amb facilitat.²³ En aquest cas, es pesa 0,25 g del sòlid obtingut i s'aplica una pressió de 15000 kg·cm⁻² durant dos minuts. En aquestes condicions i amb el pastillador emprat, es van obtenir pastilles de 10 mm de diàmetre i un gruix de 0,4 mm.

La preparació d'elèctrodes d'estat sòlid de membrana homogènia no implica a priori cap dificultat ja que l'element sensor s'obté per precipitació d'una sal insoluble de l'ió principal. Ara bé, a la literatura es cita freqüentment la importància del mètode de síntesi usat^[V] i com el procés de preparació del disc sensor i condicionament influeix en les característiques de resposta de l'elèctrode. KOEBEL observa que les característiques de resposta estan condicionades per la composició exacte del material sensor.^{24,25} En aquest treball, es va comprovar la influència de la pressió de premsat (13000-15000 kg·cm⁻²) en la resposta intrínseca del sensor i es va sintetitzar el precipitat (Ag₂S) per diferents analistes. Estudiar aquesta variabilitat resulta interessant si es té en compte que la transferència de tecnologia pot resultar fallida quan trobem laboratoris amb diferents equipaments per fabricar la membrana sensora.

^{V)} El sulfur de plata pot existir en diferents formes en funció de la temperatura i pressió aplicada tant en la síntesi com en el procés d'obtenció del disc sensor.^{15,26}

Dels estudis es conclou que aquestes variables no afecten significativament les propietats dels elèctrodes però que el procés de condicionament de l'elèctrode és clau per a la seva òptima resposta.

5.2.2.2 CONFIGURACIÓ TUBULAR DELS ELÈCTRODES

La figura 5.2 representa la seqüència seguida en la construcció dels elèctrodes de sulfur. Es fa ús d'un cos cilíndric de metacrilat (12 mm-d.e., 8 mm-d.i.) al qual s'ha mecanitzat un orifici de 2,7 mm de diàmetre (figura 5.2-b). Per a la construcció de l'elèctrode s'usa un connector elèctric (figura 5.2-a), la membrana sensora (figura 5.2-c) i diferents resines.

Es segueix el procediment desenvolupat en el grup de recerca per a la construcció d'elèctrodes tubulars.²⁷ Es divideix el disc sintetitzat en quatre parts. L'extrem del connector elèctric es talla de manera que quedi com una pinça per facilitar l'enclatge de la pastilla (figura 5.2-1). S'agafa el cos de metacrilat i s'introdueix el connector per l'orifici. S'introdueix el disc sensor al connector a pressió i, per assegurar que queda completament unit, es fixa amb una petita quantitat de resina conductora d'epoxi-plata (figura 5.2-2). Les proporcions de la resina conductora (E4110) és l'especificada pel mateix subministrador (Epoxy Technology): part A (resina epoxi-plata): part B (enduridor) 10:1. Es cura a l'estufa a 40 °C durant 12 h. Un cop sec s'omple el cos de metacrilat amb una resina aïllant (figura 5.2-3). Aquesta resina es prepara amb resina epoxi (Aradit M) i enduridor (Hardener HY 5162 de Vantico) en les proporcions 1:0,4, respectivament. Per dipositar la resina cal cobrir una de les cares amb Parafilm®. Un cop curada la resina a 40 °C, es retira amb compte el film amb un cúter. Elevar la temperatura (>40 °C) accelera el procés de curat. Cal tenir en compte que en aquesta etapa la resina líquida i posteriorment es solidifica. Aleshores, la resina perd volum respecte l'inicial i és necessari reomplir el cos. Si sobresurt la resina pot ser útil a l'hora d'assegurar estanquitat del dispositiu quan s'integra en el sistema de flux (figura 5.2-4).

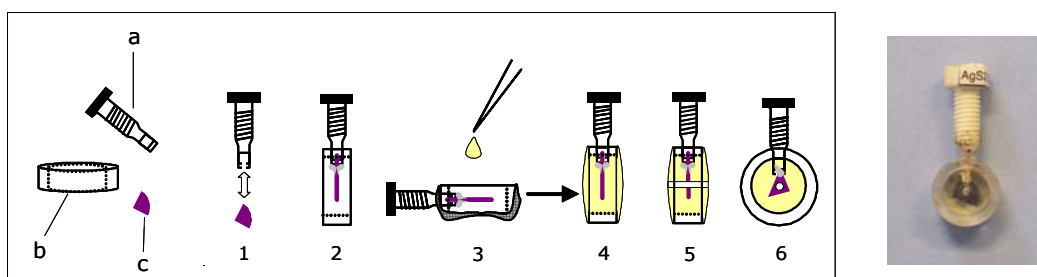


Figura 5.2 Seqüència de construcció dels elèctrodes de sulfur (1-6). (a) Connector elèctric, (b) cos de metacrilat, (c) membrana (1/4 part del disc). 2-5: visió lateral, 6: visió frontal. Fotografia de l'elèctrode de sulfur d'argent construït.

Finalment, es perfora el centre de l'elèctrode, amb una broca d'un mil·límetre (figura 5.2-5). El procés de condicionament es realitza amb una solució 10^{-2} M S^{2-} en d'hidròxic sòdic 0,01 M durant 12 h. Quan els elèctrodes no han d'usar-se en un període de temps llarg, s'aconsella conservar-los protegits de la llum amb paper d'alumini. Quan la reproductibilitat i estabilitat del senyal disminueix, es poleix la superfície de la membrana. Es realitza en dues etapes: primer s'utilitza un paper de vidre número 600 i a continuació paper d'alúmina de $3 \mu\text{m}$ subministrat per Orion (ref. 301044-001). Finalment, els elèctrodes són condicionats segons el procediment descrit anteriorment.

5.2.3 Instrumentació per a mesuraments en sistemes de flux continu

En aquest treball s'han dissenyat diferents sistemes FIA en funció de si es pretén caracteritzar els elèctrodes o analitzar mostres sòlides.

La caracterització dels elèctrodes es realitza mitjançant un sistema monocanal (figura 5.3-A), on un volum de mostra és inserit directament en el circuit de flux i transportat fins al detector. D'altra banda, el disseny d'anàlisi per injecció en flux amb pervaporació i detecció potenciomètrica (PFIP), la cel·la de pervaporació s'integra en el sistema a través de la vàlvula d'injecció (figura 5.3-B). Com es pot veure, s'elimina el canal de mostra (b) i s'incorpora una bomba auxiliar amb un canal de solució àcida.

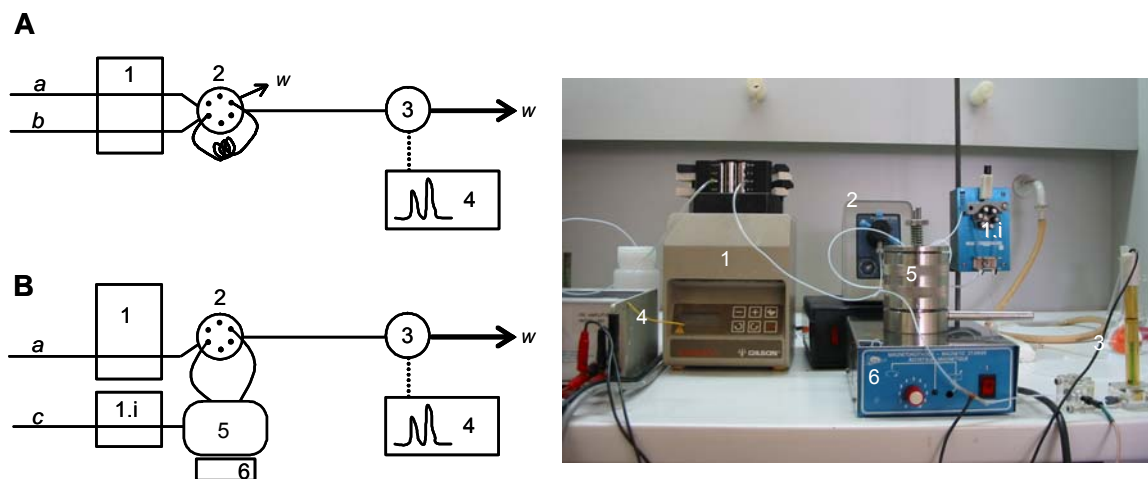


Figura 5.3 Esquema dels sistemes FIA emprats per a l'anàlisi d'ió sulfur. (A) FIP monocanal per a la caracterització dels elèctrodes d'ió sulfur. (B) Fotografia del PFIP per a l'anàlisi de llots de depuradora. (1) Bomba peristàtica; (1.i) bomba peristàtica auxiliar; (2) vàlvula d'injecció; (3) elèctrodes de terra, d'ió sulfur i de referència (Ag/AgCl); (4) potenciòmetre-targeta d'adquisició de dades-ordinador; (5) cel·la de pervaporació; (6) agitador magnètic. Reactius: *a*: solució transportadora, *b*: mostra patró, *c*: solució àcida, *w*: desguàs.

Com a sistema de propulsió s'utilitza una bomba peristàltica Gilson (França) Minipuls 3 i una bomba auxiliar Ismatec. Ambdues usen tubs de Tygon (Ismatec, Alemanya) de diferent diàmetre segons el cabal desitjat.

S'utilitza una vàlvula injectora MVP de Hamilton amb un capçal de 6 vies (HVXM 36781). S'ha observat que la circulació contínua d'una solució molt agressiva (de sosa càustica), ocasiona un desgast relativament ràpid de les parts mòbils internes de la vàlvula. Aquest fet provoca que sigui necessari realitzar la substitució del capçal amb relativa freqüència.

Per al circuit de fluids i per fabricar els diferents bucles s'empra tub de PTFE de 0,8 mm de diàmetre intern i 1,6 mm de diàmetre extern de Omnifit (Anglaterra). S'usen connectors ràcord (UNF 1/16"; Omnifit, Anglaterra) i juntes tòriques de Viton (1,78 mm-d.i; Epidor SA, Espanya).

El sistema de detecció està format per un elèctrode indicador de membrana cristal·lina homogènia de Ag_2S , un elèctrode de terra d'acer inoxidable 33 mm \times 0,8 mm-d.i (d'igual diàmetre intern que el tub de tefló) i un elèctrode de referència. L'elèctrode de referència és de Ag/AgCl (Thermo Orion, 900200) de doble unió líquida. La camisa interna s'omple d'una solució de KCl saturada de AgCl subministrada per Orion, i la camisa externa d'una solució de KNO_3 10%. La funció de l'elèctrode de terra és minimitzar els potencials de corrent fluctuants generats per l'ús de les bombes peristàltiques.²⁸ Aquest elèctrode es col·loca davant de l'elèctrode indicador. El suport de l'elèctrode de referència i de l'indicador es construeixen amb metacrilat.

El potenciòmetre és un mil·livoltímetre model 681 ESI amplificador, construït per MTB Tecnologia Ambiental (Cerdanyola, Espanya). Aquest permet el seguiment de fins a quatre elèctrodes diferents de forma simultània. Atès que els sistemes d'injecció en flux continu generen senyals transitoris, es requereix d'un sistema d'adquisició ràpid capaç d'enregistrar un gran nombre de mesures per unitat de temps. En aquest cas, el recull de les dades es realitza mitjançant un ordinador que incorpora una placa de conversió analògica-digital PC-Lab812 PG (Advantech). El procés d'adquisició de dades es controla mitjançant un software desenvolupat en llenguatge QuickBASIC. Com és d'esperar, el potencial mesurat per un elèctrode de sulfur de plata disminueix a l'incrementar la concentració de l'anió. Per obtenir un increment del senyal respecte el valor de línia base en passar la mostra pel detector, s'inverteix la polaritat.

5.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

La primera part d'aquest treball va consistir en el desenvolupament de l'elèctrode selectiu d'ió sulfur. La caracterització d'aquest dispositiu s'ha dut a terme en un sistema d'anàlisi per injecció en flux. L'objectiu final del treball també ha influït significativament en la forma d'avaluar el sistema de gestió de fluids ja que el disseny final ha d'incorporar la cel·la de pervaporació com a sistema de pretractament de la mostra i extractor de l'analit en continu. En la selecció de les variables hidrodinàmiques del sistema es té en compte les característiques bàsiques de la cel·la dissenyada i s'avalua com aquestes poden afectar els senyals analítics obtinguts.

5.3.1 Consideracions teòricoexperimentals de l'elèctrode selectiu d'ió sulfur

Un material àmpliament utilitzat per a la fabricació d'elèctrodes sensibles a catió plata i a anió sulfur és el sulfur de plata. Aquest presenta òptimes característiques de resposta per ser utilitzat com a sensor atesa la seva bona conductivitat i baix producte de solubilitat.²⁹ A més, presenta bona resistència a la reducció i oxidació, i es pot aglutinar fàcilment per a construir membranes per premsat.

En un elèctrode de Ag_2S , el potencial de membrana s'estableix per un procés de separació de càrregues. Quan hi ha contacte amb la solució aquosa, els ions plata es distribueixen a través de l'interfase cristall/solució creant vacants de càrrega negativa en l'estructura cristal·lina. Aquesta separació de càrregues crea un potencial a l'interfície que depèn de Ag^+ en la mostra. Com que la membrana és sòlida, té una activitat constant i el potencial llegit depèn de l'activitat/concentració que hi ha en la solució de treball. El mecanisme de resposta és el mateix tant si es tracta d'una membrana d'un monocristall de sulfur de plata com si és un disc premsat de policristalls.

L'equació de Nernst per a un elèctrode de Ag_2S és,

$$E = E_{\text{Ag}}^0 + 59,2 \cdot \log a_{\text{Ag}^+} \quad (5.1)$$

La resposta de la membrana de Ag_2S a ió sulfur es pot entendre si tenim en compte l'expressió del producte de solubilitat (K_{ps}):

$$K_{ps} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}} \quad (5.2)$$

Si es substitueix aquesta expressió a l'equació anterior (5.1) tenim

$$E = (E_{Ag}^0 + 29,5 \cdot \log K_{ps, Ag_2S}) - 29,5 \cdot \log a_{S^{2-}} \quad (5.3)$$

Finalment, es simplifica a

$$E = A_1 - 29,5 \cdot \log a_{S^{2-}} \quad (5.4)$$

Encara que l'ió plata sigui l'ió mòbil dins de la membrana, segons les equacions anteriors, quan la solució de mesura conté únicament l'ió sulfur, l'activitat d'aquesta espècie controla l'activitat de l'ió plata a la superfície de la membrana (segons el K_{ps}) i, per tant, determina el potencial de membrana. Així, doncs, l'ió sulfur es determinaria indirectament.³⁰

Determinar aquest analit implica seguir una sèrie de pautes per obtenir resultats fiables.³¹ D'entrada, el procediment de calibratge dels elèctrodes és laboriós. Atesa la baixa estabilitat del sulfur, els patrons s'han d'estandarditzar periòdicament. El calibratge es pot realitzar de dues formes diferents tenint en compte les propietats àcid-base de l'analit. D'una banda, el calibratge es pot realitzar a un pH prou bàsic per a què tot l'ió estigui majoritàriament en forma lliure (S^{2-}). Per minimitzar la hidròlisi del S^{2-} , aquest pH hauria de ser superior a 16 per parlar d'una transformació quantitativa a l'espècie d'interès ($pK_{a1}=6,88$ ($I= 0,1M$), $pK_{a2}=13,92$ ($I= 1 M$)). I , és la força iònica. El càlcul s'ha realitzat segons les indicacions de la publicació de HSEU.²⁹ Un altre procediment seria a pH variable, controlant aquest valor amb un elèctrode de vidre i realitzant el càlcul de la concentració tenint en compte els equilibris àcid-base implicats.

A continuació es discutiran les condicions de calibratge seleccionades. Mencionar que les dades del calibratge s'ajusten a l'equació (5.4) usant el mètode de mínims quadrats ordinaris.

5.3.2 Avaluació de la resposta de l'elèctrode de sulfur en un sistema FIA

El sistema de flux emprat per realitzar el calibratge del sensor ha estat de configuració monocanal. La mostra és inserida en el circuit de flux i transportada directament al detector. De forma general, un sistema monocanal possibilita treballar sota unes condicions de mínima dilució pel que es pot obtenir un major guany en sensibilitat en la detecció. A més, la simplicitat del disseny incrementa la robustesa del sistema, té un reduït consum de reactius i genera pocs residus.

Instrumentalment, aquest sistema consta d'una bomba peristàltica que impulsa dos canals de solució (un de la solució transportadora, a , i un altre de mostra, b), una vàlvula d'injecció de

sis vies i el circuit hidrodinàmic per on flueixen les solucions cap al detector (v. figura 5.4). Emprant la tecnologia de fabricació d'elèctrodes tubulars tant de membrana plàstica³² com sòlida²⁷ implementada en el grup de recerca, és possible la integració directa del detector en el sistema de flux sense alterar-ne les condicions hidrodinàmiques del flux.

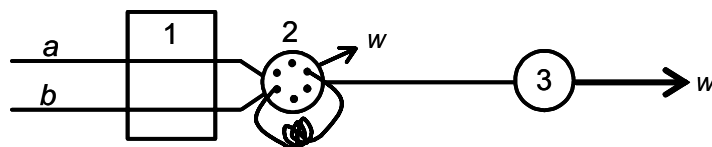


Figura 5.4 Esquema del sistema de flux monocanal. *a*: solució transportadora; *b*: solució mostra/patró; 1: bomba peristàltica; 2: vàlvula injectora; 3: detector (elèctrodes de terra, indicador i referència); *w*: residus. La longitud del tub (0,8 mm d.i) entre la vàlvula i el detector és 33 cm.

5.3.2.1 VOLUM D'INJECCIÓ

De forma general, en el disseny d'un sistema FIA, el volum d'injecció és una de les variables que permet adaptar el sistema a les exigències d'informació (en termes de límit de detecció) que planteja cada problema analític.

Per avaluar com afecta aquest paràmetre en la resposta de l'elèctrode, es fixa un cabal d'1 ml min⁻¹ i s'analitza una solució patró de 10⁻³ M de S²⁻ (32 ppm). Els patrons es preparen en SAOB i es treballa amb una solució transportadora de SAOB amb un fons de sulfur de 0,3 ppm. (En el següent apartat s'avaluarà àmpliament la funció de la solució transportadora). Els volums d'injecció avaluats van des de 45 a 500 µl.

A part d'incidir en la sensibilitat del sistema analític, el volum d'injecció influeix en el temps d'anàlisi. Per això, es determina el temps de recuperació de línia base que es defineix com el temps transcorregut des de la injecció fins que el senyal mesurat assoleix, passat el màxim de senyal, un 5% del valor de línia base inicial.²³ Cal tenir en compte que el temps de recuperació de línia base depèn de la concentració del patró analitzat: a més concentració, major temps d'estabilització.

Com es pot observar a la figura 5.5, a mesura que augmenta el volum d'injecció, el senyal s'incrementa indefinidament. Però, la tendència d'aquest valor és arribar a un senyal estacionari. Això implica que, a aquest volum, s'ha assolit l'estat d'equilibri (*steady-state*) i/o l'estabilització del potencial per una nul·la dispersió del bolus de mostra.

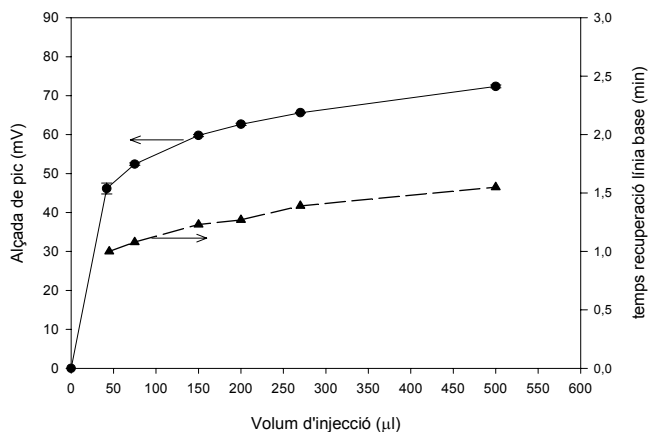


Figura 5.5 Avaluació de la influència del volum d'injecció en la resposta de l'elèctrode. Condicions: cabal: $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; solució transportadora: SAOB + $0,3 \text{ ppm S}^{2-}$; patró: 10^{-3} M S^{2-} per duplicat; volum d'injecció: variable.

En el mateix gràfic es representa el temps de recuperació de la línia base. Es pot observar que, tot i augmentar el volum d'injecció, l'increment del temps no és significatiu. Això es podria explicar pel contingut de sulfur ($0,3 \text{ ppm}$) en la solució transportadora que afavoreix una ràpida restauració del potencial de línia base un cop ha passat el front de patró pel detector.

VOLUM CAMBRA ACCEPTORA

L'estudi anterior ens ha permès comprovar com afecta el volum d'injecció en la sensibilitat i, en general, a les característiques del sistema. Però, aquesta configuració clàssica del sistema FIA no aconsegueix les expectatives plantejades: poder analitzar directament una mostra en fase sòlida o semisòlida amb la mínima manipulació possible. És aquí on la tècnica de pervaporació ha obert noves fronteres analítiques a les tècniques de flux orientades a mostres líquides.³³ La cel·la de pervaporació és un dispositiu semiautomàtic que pot actuar com a sistema de pretractament de la mostra i com a col·lector/separador d'analit un cop s'ha integrat en un sistema de flux. Per tant, aquest dispositiu serà qui aporti la fracció d'analit a determinar en l'anàlisi de mostres sòlides.

El volum definit per la cambra acceptora en la cel·la de pervaporació serà el volum/fracció d'analit extret i analitzat pel detector. Amb la intenció únicament d'explicar quin és aquest "bucle" d'injecció^[VI], la figura 5.6-A mostra la cel·la construïda.

^{VI)} Ara es considera la cel·la com una caixa negra i en l'apartat 5.3.3 s'explicarà amb més detall el seu funcionament.

Una de les parts que configuren la cel·la és la cambra acceptora on s'atrapa i s'emmagatzema l'ió sulfur que s'hagi generat durant el tractament de la mostra sòlida. La figura 5.6-B representa aquest volum; està definit pels tubs de tefló que connecten la cel·la de pervaporació amb la vàlvula d'injecció i per la secció lliure definida per l'espiral en la zona de captació d'anàlit.

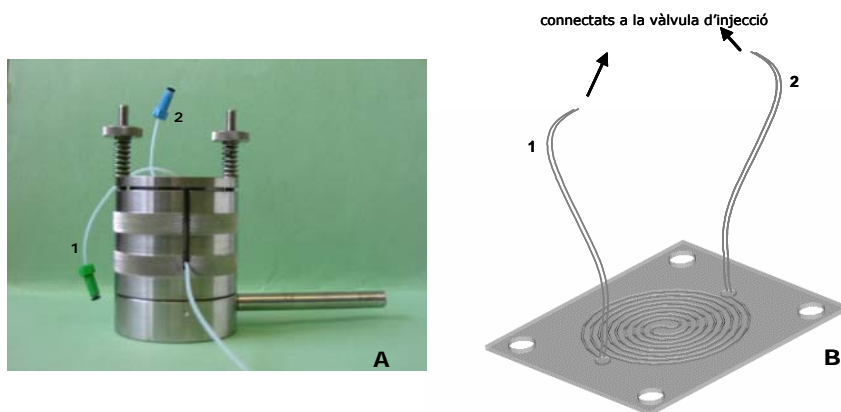


Figura 5.6 (A) Fotografia de la cel·la de pervaporació. (B) Representació del volum d'injecció (cambra acceptora) de la cel·la de pervaporació. (1, 2) Canals d'entrada i sortida de solució de la cambra acceptora.

Per determinar experimentalment aquest volum, es compara el senyal d'un patró quan s'utilitza la cambra com a bucle amb diferents bucles de tefló de volum fix. El sistema de flux que integra la cel·la de pervaporació es mostra a la figura 5.7, on simplement es substitueix el bucle d'injecció de volum fix de la figura 5.4 per la cel·la.

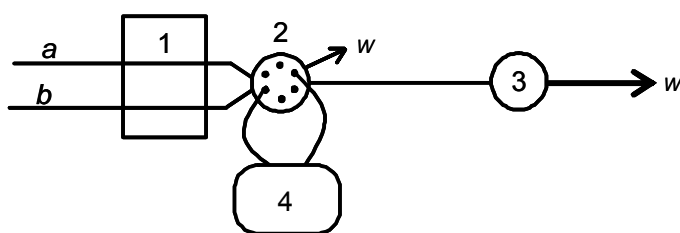


Figura 5.7 Esquema del sistema de configuració monocanal on s'integra la cel·la de pervaporació a través de la vàlvula d'injecció. *a*: solució transportadora; *b*: solució mostra/patró; *w*: residus. (1) Bomba peristàltica; (2) vàlvula injectora; (3) detector (elèctrodes de terra, indicador i referència); (4) cel·la de pervaporació. La longitud del tub (0,8 mm d.i) entre la vàlvula i el detector és 33 cm.

La concordança en el temps d'aparició del màxim i de la magnitud relativa del senyal permetrà determinar experimentalment el volum de la cambra acceptora. El volum obtingut és de l'ordre de 270 μl .

Per verificar aquest volum es van obtenir les rectes de calibratge del sistema de flux monocanal amb cambra i amb un bucle de 270 μl a un cabal de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les equacions matemàtiques que descriuen la resposta usant el dos sistemes no presenten diferències significatives ($P=0,05$):

$$\text{Bucle } 270 \mu\text{l}: H \text{ (mV)} = 134 \pm 3 + 28,6 \pm 1,0 \log C_{\text{S}^{2-}} \text{ (M)} \quad r^2=0,9982 \text{ (n=10)} \quad (5.5)$$

$$\text{Cambra: } H \text{ (mV)} = 130 \pm 3 + 28,2 \pm 0,6 \log C_{\text{S}^{2-}} \text{ (M)} \quad r^2=0,9988 \text{ (n=14)} \quad (5.6)$$

L'equiparació d'aquest senyal ens permet utilitzar un volum de bucle fix independent per realitzar el calibratge del sensor. Per a la construcció de l'analitzador automàtic, es podria usar el sistema convencional d'injecció de mostra per realitzar el calibratge del sistema (aplicant el factor de correcció adient) i la cel·la només s'utilitzaria com a sistema de pretractament de la mostra. Aquest fet permetria automatitzar el procés de calibratge atès que usar la cel·la implica indefectiblement un mostreig manual.

El gràfic de la figura 5.8 mostra la igualtat de senyal quan s'insereix un patró de sulfur 10^{-3} M usant ambdós sistemes.

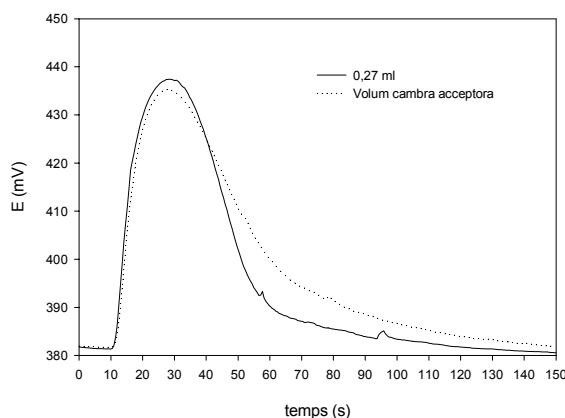


Figura 5.8 Comparació del senyal obtingut a l'analitzar un patró amb la cambra i amb un bucle de volum fix. Condicions: cabal: 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, SAOB+ 0,68 ppm S^{2-} , concentració patró de 0,00146 M S^{2-} (46,8 ppm).

L'eixamplament del pic obtingut amb la cel·la de pervaporació es podria relacionar amb la diferent secció de pas de solució en la cel·la de pervaporació (rectangular) comparat amb el

bucle de volum fix (cilíndric). Una major dificultat per evacuar i netejar la cel·la justificaria la major amplada del pic. L'efecte net és un augment en el temps de recuperació de línia base. Aquest resultat ens fa assenyalar que el temps d'estabilització no només depèn de les característiques de l'elèctrode (configuració, membrana, etc) sinó també de les característiques mecàniques de tots els components del sistema de flux.^{23,25,34,35} Aleshores, a causa de la multitud de variables que influeixen en la resposta, es creu més convenient anomenar un volum de la cambra acceptora *equivalent* a un bucle de volum fix.

5.3.2.2 SOLUCIÓ PORTADORA

En un sistema de flux monocanal, la funció de la solució portadora és impulsar la porció de mostra cap al detector. Quan la detecció és potenciomètrica, cal tenir en compte que la diferència de força iònica entre la solució portadora i el bolus de mostra pot causar una alteració anòmla en la lectura del detector. A més, la solució ha de proporcionar un medi estable de mesura que minimitzi el potencial de corrent.²⁸ En fluir contínuament aquesta solució durant l'enregistrament del senyal, el detector defineix un potencial constant de línia base, valor de referència a partir del qual es quantificarà la variació del senyal en passar mostra o patró. D'altra banda, per augmentar l'estabilitat de la resposta de l'elèctrode de sulfur quan es treballa en condicions de flux, nombrosos autors destaquen la necessitat que la solució transportadora contingui una concentració de fons de sulfur.³⁶ Les diferències en senyal que experimenta aquest tipus d'elèctrode en canviar de la solució portadora als patrons o a l'inversa, provoca una alteració dels mecanismes implicats en la resposta, resultant una deriva de la línia base i irregularitats en la resposta del sensor.¹⁵ Aquest fet va ser comprovat experimentalment en aquest treball observant la inestabilitat del senyal al usar una solució portadora sense sulfur. Evitar aquest problema, posant un fons de sulfur, implica, no obstant, un augment del límit de detecció de l'elèctrode.³⁷

Tenint en compte la limitada estabilitat de l'ió sulfur s'usa una solució antioxidant com a solució portadora i per preparar els patrons de calibratge. La composició bàsica d'aquesta solució antioxidant (*SAOB, Sulphide Antioxidant Buffer*) és una mescla d'àcid ascòrbic i d'hidròxid sòdic.¹⁶ PUNGOR assenyala que l'àcid ascòrbic, a part de ser l'agent antioxidant, pot actuar com a regenerador de la superfície sensora.³⁸ En canvi, altres autors demostren que aquesta substància és la responsable de l'aparició de dipòsits de plata a la superfície de l'elèctrode ocasionant alteracions del potencial sobretot a baixes concentracions d'ió sulfur.^{23,26,39} La concentració d'àcid ascòrbic en la solució SAOB utilitzada és de 0,056 M.

En aquest treball, la concentració d'hidròxid sòdic de la solució antioxidant és 1 M. Teòricament, a pH=14, la distribució d'espècies en l'equilibri és de 54,5% S^{2-} i 45,5 % de HS^-

($pK_{a2}=13,92$). Però, aquest percentatge és incert ja que en la literatura el valor de pK_{a2} oscil·la en un interval entre 12,0 i 19,0 (referència inclosa en l'article⁴⁰) i, per tant, la quantitat relativa de les espècies pot variar enormement. Incrementar la concentració d'hidròxid sòdic suposaria un augment del percentatge de sulfur lliure però alhora implicaria un medi més agressiu per a la membrana. Així mateix i des d'un punt de vista pràctic, suposaria un major cost de reactiu i un increment dels problemes derivats de la carbonatació de la solució (sòlids en suspensió que poden obturar fàcilment punts de confluència de solucions).

Per seleccionar la composició de la solució s'assagen tres solucions de SAOB amb una concentració de sulfur fixada (0,033 ppm, 0,33 ppm, 0,68 ppm). L'elecció final es realitzarà en base a un compromís entre estabilitat del senyal i sensibilitat requerida. Els patrons de calibratge es preparen en SAOB sense fons. Atès que es treballa a una força iònica elevada i constant, la representació gràfica es realitza directament amb concentracions.

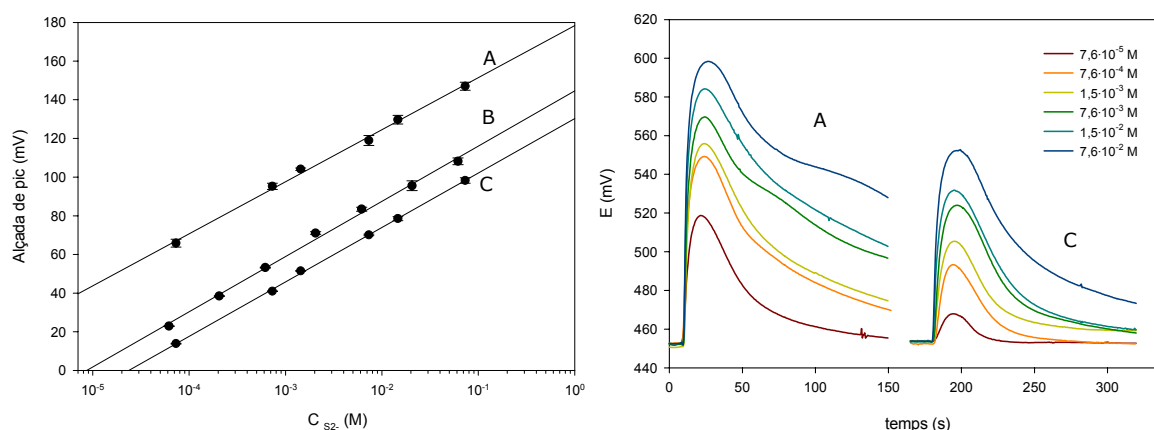


Figura 5.9 Efecte de la concentració de sulfur en la solució portadora SAOB. (A) 0,033 ppm S^{2-} , (B) 0,33 ppm S^{2-} , (C) 0,68 ppm S^{2-} . Condicions: volum d'injecció: s'utilitza la cel·la de pervaporació (v. § 5.3.2.1), cabal: $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Ajust lineal per mínims quadrats ordinaris (MQO): (A) $E=178\pm 4 + 26,9\pm 1,3 \log C_{S^{2-}}$; (B) $E=144\pm 3 + 28,5\pm 1,3 \log C_{S^{2-}}$; (C) $E=130\pm 3 + 28,2\pm 0,6 \log C_{S^{2-}}$. Conversió d'unitats: $1 \text{ M } S^{2-}=32065 \text{ ppm } S^{2-}$.

La figura 5.9 (esquerra) mostra que per a un fons de l'ordre de 0,033 ppm s'obté un major senyal en l'anàlisi dels patrons i la linealitat en l'interval de concentracions avaluat és bona. Ara bé, el registre dels pics del calibratge en aquestes condicions (figura 5.9, dreta-A) mostren un llarg temps de recuperació de la línia base. Des d'un punt de vista pràctic, aquestes condicions analítiques provocarien una baixa freqüència d'anàlisi i un elevat consum de reactius.

A l'augmentar la concentració de sulfur de fons s'observa com l'alçada de pic disminueix. Aquest comportament és lògic ja que el nivell de concentració de base de sulfur s'incrementa i, per tant, la diferència de concentració entre el valor de línia base i el màxim és menor. Això provoca que el retorn a la línia base en el registre (C) sigui més ràpid en comparació al registre (A).

El límit de detecció queda determinat per la concentració de sulfur a la solució transportadora. Si extrapolem l'ajust de les regressions B i C, observem que la recta creua a l'eix de les abscisses (potencial zero) aproximadament en un punt concentració de sulfur que coincideix amb la concentració de sulfur de fons. Aleshores, la selecció d'aquesta concentració vindrà determinada per les exigències de LD que el problema analític plantegi.

5.3.2.3 CABAL

De forma general, el cabal pot influir sobre dos importants paràmetres: l'alçada dels pics i el temps de recuperació del senyal. En relació al cabal utilitzat en les experiències anteriors ($1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), el primer que podem observar en la figura 5.10 és un desplaçament del temps d'aparició del màxim de potencial a l'augmentar el cabal ja que disminueix el temps de residència de la mostra en el circuit de flux. Teòricament aquest fet provoca que la dispersió de la mostra es redueixi al reduir el temps en el qual la mostra està sotmesa a gradients de concentració.

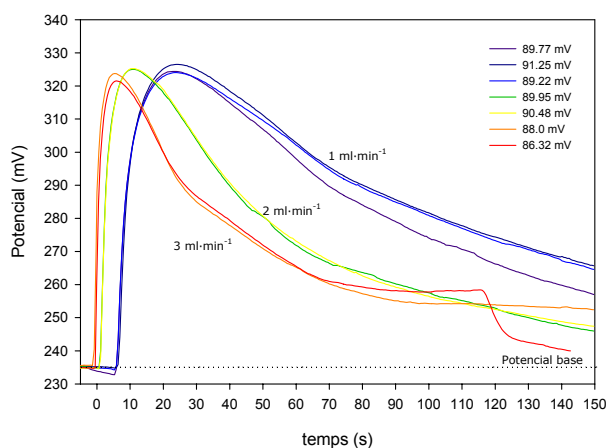


Figura 5.10 Influència del cabal en la resposta de l'elèctrode. Condicions: volum d'injecció: cambra acceptora, SAOB+0,68 ppm S^{2-} , patró analitzat: $7,65\cdot 10^{-2} \text{ M S}^{2-}$ (2453 ppm).

A priori, un augment de cabal genera dos efectes contraposats: per una part es redueix la capa de difusió solució-membrana (favorable) i, per una altra, disminueix el temps de contacte entre la zona de mostra i la superfície sensora (desfavorable). Aquest plantejament

relaciona la hidrodinàmica amb la resposta del sensor.⁴¹ Ara bé, la cinètica dels equilibris implicats en la resposta de l'elèctrode vers l'ió principal o interferències és l'etapa crítica en el temps de resposta del sensor. En aquest cas com que el temps de resposta de l'elèctrode de sulfur de plata és petit,²⁹ el cabal no influeix en la magnitud del senyal. Però, sí que s'observa una alteració del potencial de línia base, sobretot a un cabal de 3 ml·min⁻¹. Aquest fet es relaciona amb una variació del potencial de corrent que depèn, de forma directa, del cabal aplicat. La inserció de la cel·la de pervaporació en el sistema de flux provoca una reducció del cabal en circular les solucions pel seu interior. Conseqüentment, el potencial de corrent varia i es modifica el potencial enregistrat. En retornar la vàlvula a la posició de càrrega (aleshores el fluid no circula per la cel·la) el cabal original es restableix i s'observa com la línia base recupera el valor inicial.

En el sistema final es treballarà a un cabal de 2 ml·min⁻¹ ja que implica una certa millora en la freqüència d'anàlisi, estabilitat del potencial enregistrat (la fluctuació del potencial de corrent en canviar la posició de la vàlvula no és tant significativa) i disminueix la deriva (relacionat directament amb la disminució del gruix de la capa de difusió).

A continuació es presenta un calibratge realitzat utilitzant un cabal de 2 ml·min⁻¹ i la cel·la de pervaporació com a volum d'injecció .

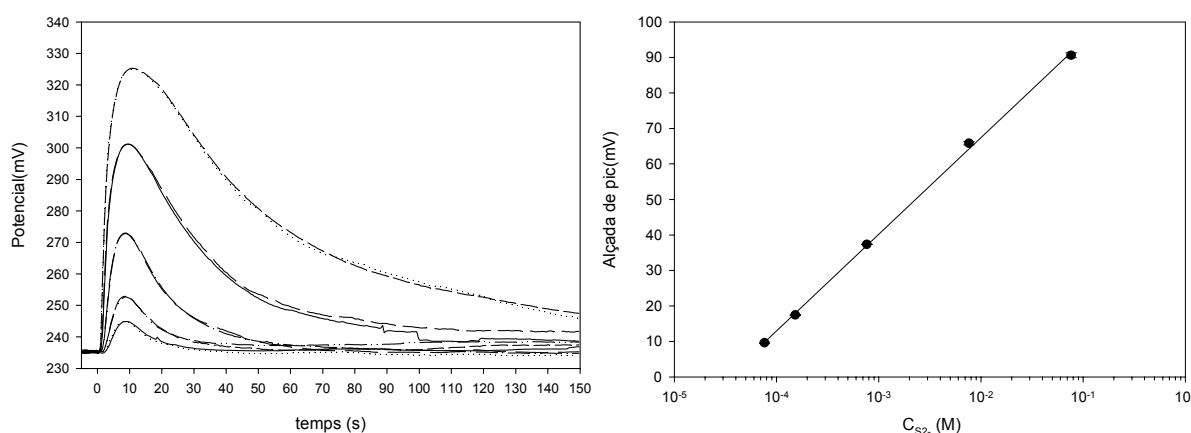


Figura 5.11 Calibratge de l'elèctrode d'ió sulfur emprant el sistema de flux monocanal. S'utilitza la cel·la de pervaporació com a volum d'injecció. Ajust lineal de les dades: $E \text{ (mV)} = 121,8 \pm 1,6 + 27,2 \pm 0,5 \cdot \log C_{S_2^-} \text{ (M)}$, $r^2 = 0,9992$ ($n = 12$).

5.3.2.4 RESUM

El sistema FIA ha estat optimitzat per assolir una resposta òptima de l'elèctrode quant a sensibilitat, precisió i freqüència d'anàlisi, tenint en compte la influència en la hidrodinàmica del sistema de la cel·la de pervaporació. Aquest senzill sistema ens permetrà calibrar els

elèctrodes de forma ràpida i avaluar l'evolució de les característiques de resposta al llarg del temps. Les variables estudiades es resumeixen en la taula 5.2, així com les propietats de l'elèctrode en les condicions de flux finalment seleccionades.

Taula 5.2: Variables estudiades del sistema FIA monocanal.

PARÀMETRES	INTERVAL ESTUDIAT	VALOR ÒPTIM
Solució transportadora	NaOH- SAOB	SAOB (1M NaOH+ 0,0565 M àcid ascòrbic)
Fons d'analit	0,3- 0,68 ppm S ²⁻	0,68 ppm
Cabal	1- 3 ml·min ⁻¹	2 ml·min ⁻¹
Bucle d'injecció	45- 500 µl	150 µl

En la taula 5.3 es mostren les dades de dos calibratges obtinguts seqüencialment en les condicions analítiques seleccionades. Els calibratges realitzats pretenen demostrar la no existència de contaminació creuada en el sistema que provocaria una baixa repetibilitat. En el sistema dissenyat s'obté una bona repetibilitat expressada com a RSD% (es determina injectant diverses vegades un mateix patró a unes condicions analítiques fixades) entre 0,2-2% i no s'observa una deriva significativa del potencial de línia base. La resposta de forma general és molt estable (figura 5.13).

Taula 5.3: Dades calibratges de la figura 5.12.

CONCENTRACIÓ (M)	CAL 1	CAL 2
	H(mV); RSD% (n)	H(mV); RSD% (n)
(I) 1,06·10 ⁻⁴	17,6 ; 0,6 (3)	17,5 ; 1,9 (3)
(II) 1,06·10 ⁻³	46,3 ; 0,3 (3)	46,0 ; 0,2 (3)
(III) 8,48·10 ⁻³	71,5 ; 0,5 (3)	69,5 ; 0,4 (3)
(IV) 0,042	91,5 ; 0,8 (4)	89,7 ; 0,3 (5)
(V) 0,169	108,7 ; 0,4 (3)	108,3 ; 1,2 (4)
Paràmetres CAL1	130,6±0,5 + 28,4±0,2 log C _{S2-}	
Paràmetres CAL2	128,9±1,1 + 28,1±0,5 log C _{S2-}	

IC= $t_{n-2}^{95\%} \cdot S$, n= nombre de repeticions, H: mitjana d'alçada

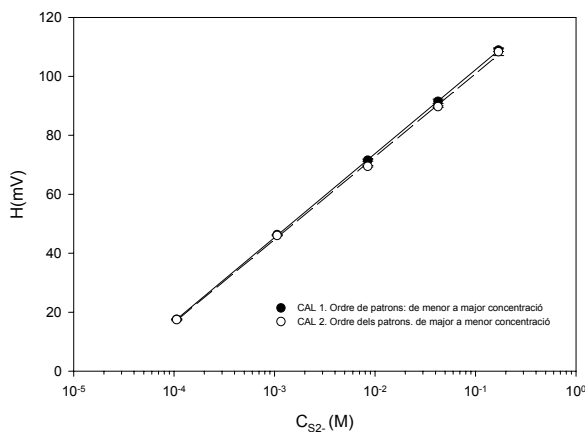


Figura 5.12 Representació calibratges. En CAL2 s'inverteix l'ordre d'injecció dels patrons.

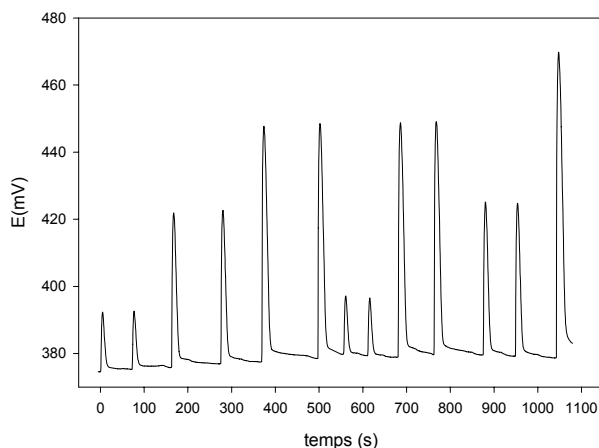


Figura 5.13 Registre en continu de patrons de sulfur sòdic. D'esquerra a dreta: patrons I-II-III-I-III-II-V.

Per donar una idea de quina és la reproductibilitat dels elèctrodes construïts, es representa en el següent gràfic (figura 5.14) la sensibilitat de quatre unitats de la mateixa membrana. La reproductibilitat expressada com a desviació estàndard relativa en tant per cent, és d'un 5% per a una població de 19 dades.

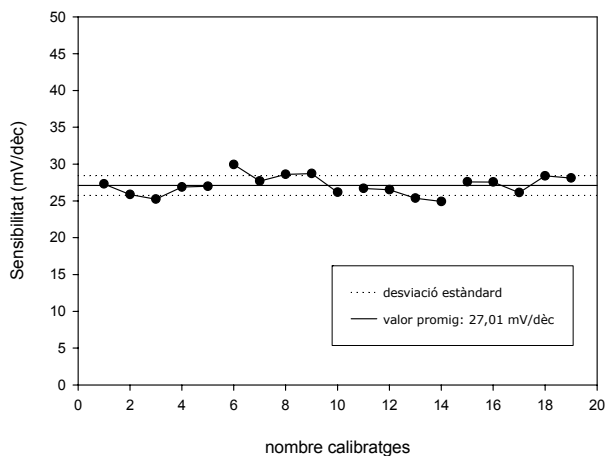


Figura 5.14 Reproductibilitat dels elèctrodes construïts.

Per detectar el grau de significació d'aquest error i distingir entre l'error proporcionat pel fet d'usar unitats d'elèctrodes diferents o determinar si la variabilitat dia a dia és significativa, es realitza una ANOVA de dos factors amb els elèctrodes que tenen el mateix tamany de dades.⁴² Per a cada elèctrode es realitza el calibratge segons les condicions de la taula 5.2. Les dades presentades a la taula 5.4, contempnen la següent variabilitat: cada dia es prepara una nova solució SAOB i durant aquest període no s'ha estandarditzat la solució mare. Així doncs, per la

diferència de concentració en S^{2-} tant en els patrons com en la solució transportadora i per canvis de temperatura en el laboratori, es considera el dia com a factor aleatori. El factor controlat són els diferents elèctrodes que han estat construïts a partir de la mateixa membrana sensora (s'entèn del sòlid obtingut de la mateixa síntesi).

Taula 5.4: Dades de sensibilitat (mV/dèc.) emprades per realitzar l'ANOVA de dos factors.

ELÈCTRODE	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
E-1	27,3	25,9	25,2	26,9	27,0
E-2	29,9	27,7	28,6	28,7	26,1
E-4	27,6	27,6	26,1	28,4	28,1

Taula 5.5: Resultats de la comparació d'elèctrodes i el grau de significació en l'error en realitzar calibratges en diferents dies mitjançant una ANOVA de dos factors.

FONT DE VARIANÇA	SUMA DE QUADRATS	GRAUS DE LLIBERTAT	MITJANA DE QUADRATS	F_{calculat}	$F_{95\%}$
Entre grups (elèctrodes)	7,745	2	3,872	3,679	4,458
Dintre de grups(dies)	5,762	4	1,440	1,368	3,838
Total	21,929	14			

El test F de Fisher determina si aquestes estimacions de variances difereixen significativament. Per ambdós casos, el valor F_{calculat} és inferior al teòric i ens permet concloure que no hi ha diferències significatives entre dies ni entre elèctrodes pel nivell de significació definit (95%).

5.3.3 Cel·la de pervaporació

Per a la configuració de la cel·la es van tenir en compte els diferents processos que s'haurien de dur a terme a fi que el dispositiu actués com a separador de l'analit de forma eficaç. La cel·la es configurà de manera que en una cambra s'extragués l'analit de la fase sòlida (cambra donadora) i en l'altra, després d'un procés transmembrana, es recollís l'analit gas en una solució acceptora líquida.

L'esquema de la figura 5.15 mostra les etapes involucrades i els canvis de fase que sofreix l'analit en cada cambra.

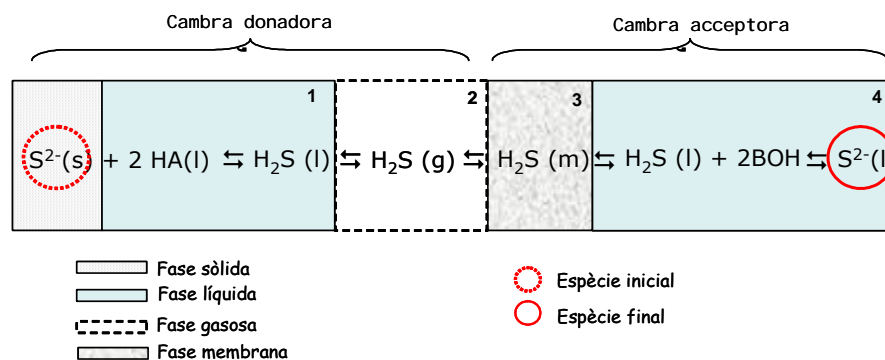


Figura 5.15 Esquema de les diferents etapes del procés de pervaporació. 1-4 indiquen les diferents fases i processos que tenen lloc.

Els canvis de fase mencionats estan relacionats amb els processos més importants que intervenen:

1. solubilització de l'analit de la fase *sòlida/semisòlida* a una fase *líquida*,
2. volatilització i difusió de l'analit *gas* en la cavitat interna lliure,
3. solubilització i difusió de l'analit gas en el sí de la *membrana* (membrana microporosa),
4. desorció, solubilització i difusió en fase *líquida*.

Les característiques d'aquest dispositiu (cavitat interna lliure, membrana difusora i l'àrea efectiva de difusió, les condicions químiques i hidrodinàmiques) delimitaran la influència del procés de pervaporació quant a selectivitat i LD en el sistema analític final.

La figura 5.16 mostra la cel·la de pervaporació construïda. Com es pot veure, aquesta es desmunta en dos mòduls (corresponents a la cambra donadora i acceptora) que poden funcionar de forma autònoma en determinats moments. La separació de les dues cambres permet reduir el temps d'anàlisi ja que, mentre que es realitza la presa de mostra, la solució transportadora pot fluir per l'interior de la cambra acceptora vers el detector per establir el potencial de línia base. En termes generals, en la part acceptora es donen els processos 3 i 4. Gràcies al seu disseny, aquesta cambra actua com a bucle d'injecció del sistema FIA de la quantitat d'analit extreta (v. § 5.3.2.1). A l'altre mòdul és on es col·loca físicament la mostra fresca a analitzar i on es realitzen els processos de dissolució de la mostra sòlida i generació de l'àcid sulfhídric (processos 1 i 2).

Els materials emprats en la construcció són acer inoxidable per a la fabricació de la carcassa externa i tefló per als mòduls interiors. El tefló és un material hidrofòbic, d'elevada resistència a l'atac químic i mecanitzable. Aquestes propietats fan que sigui un material molt útil per a la construcció dels diferents elements com canals, cavitats de suport d'altres elements, etc. A

més, com que es deforma amb facilitat per l'acció de pressió, facilita el segellament de tota l'estructura. La carcassa externa d'acer inoxidable suporta l'estructura interna de tefló. La figura 5.16 mostra la secció transversal de la cel·la. Com es pot observar l'estructura consta de dues subunitats. A l'estructura superior destaca una ranura (figura 5.16-d) on es recolza el cos de tefló de la cambra acceptora. La part inferior consta d'un cos cilíndric buit (figura 5.16-e) on s'encaixa una cubeta de tefló, i un mànec que facilita la obertura i tancament d'aquesta secció, i que permet aplicar una major pressió per tancar la cel·la. Aquesta configuració possibilita desmuntar-la parcialment per realitzar la presa de mostra sense haver de separar tots els elements que conformen la cel·la de pervaporació. Fins ara, no apareix en la literatura cap cel·la amb aquestes característiques ja que habitualment acostumen a desmuntar-se completament per realitzar la presa de mostra.⁴³ Altres peces (figura 5.16-a, b, c) possibiliten exercir una major pressió sobre el cos de tefló i donar l'estanquitat definitiva al sistema a fi d'evitar fuites de solució.

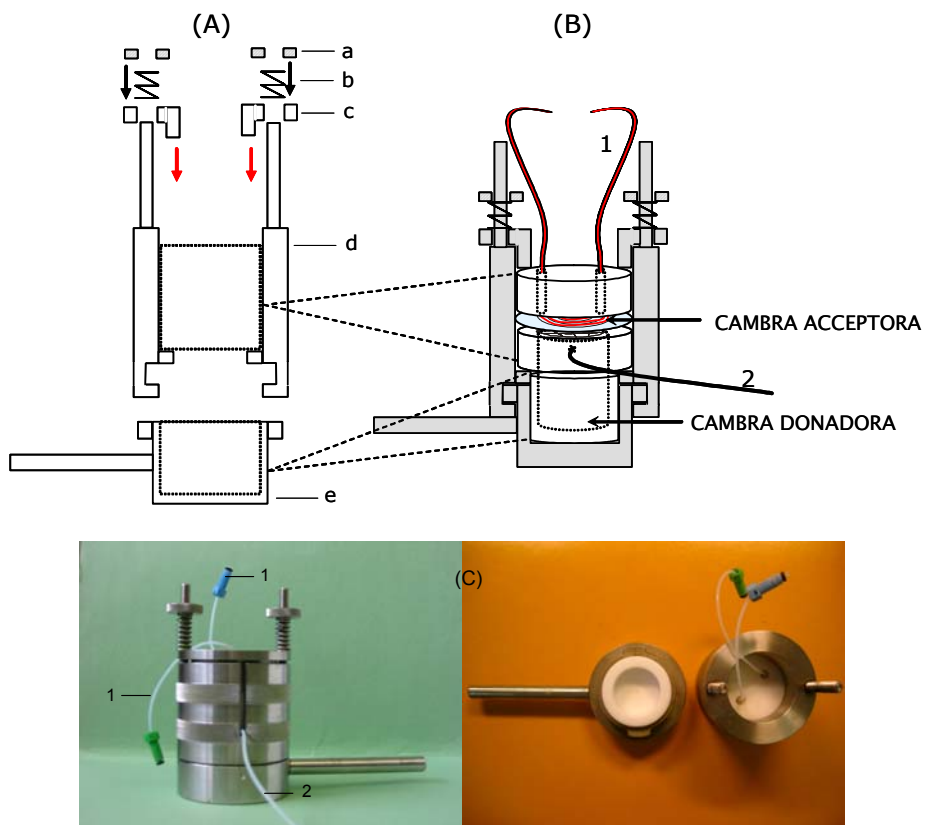
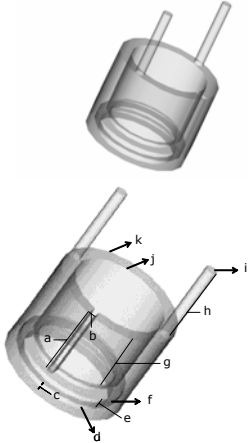

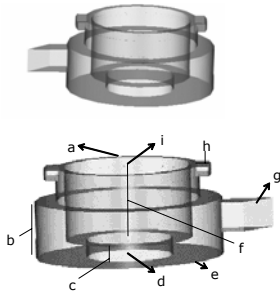

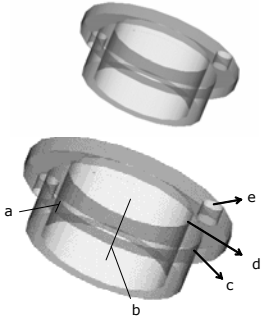
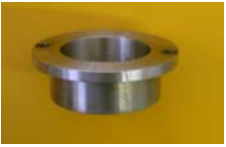
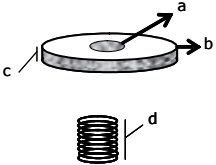



Figura 5.16 Esquema de la secció transversal de la cel·la. (A): (a,b) Rosques i molles; (c) peça per exercir pressió; (d) alineador i suport; (e) portacubeta. (B) Cel·la muntada amb el cos intern de tefló. (1) Canals d'entrada de la solució acceptora, (2) canal d'entrada d'àcid. (C) Fotografia de la cel·la de pervaporació dissenyada. Els tubs de tefló amb ràcords (1) són els punts d'entrada i sortida de solució de la cambra acceptora. El tub de tefló (2) és el canal d'entrada d'àcid cap a la cambra donadora. La fotografia (C) a l'esquerra distingeix les dues cambres que integren la cel·la.

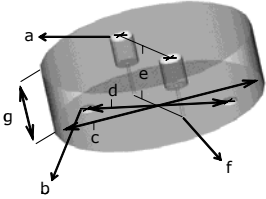
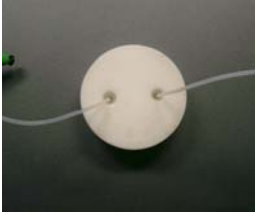
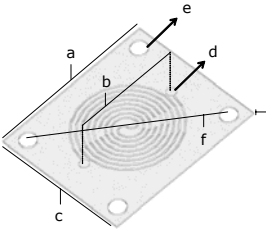

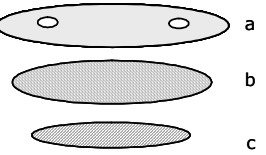
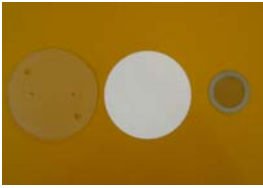
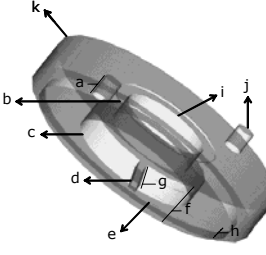

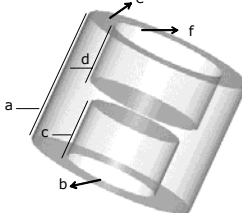

La següent taula mostra separatament els diferents components de la carcassa externa que confereix una estructura compacta i robusta a la cel·la.

Taula 5.6: Peces que configuren la carcassa externa.

FUNCIÓ	VISIÓ TRIDIMENSIONAL EN TRANSPARÈNCIA	MATERIAL I MIDES (mm)	FOTOGRAFIA REAL
<p>Alineador i suport del cos intern de tefló —cambra acceptora—. Té un solc de mides (a i b) d'on surt el tub de PTFE del canal d'àcid. Té diferents ranures limitants i un solc intern per on es fixa el portacubeta.</p>		<p>Material: acer inoxidable</p> <p>a: 39 i: Ø=5 b: 3 j: Ø=50 c: 5 k: Ø=65 d: Ø=50 e: 5 f: Ø=58 g: 39 h: 44</p>	
<p>Portacuberta. Receptacle de la cubeta de tefló. El mànec facilita la maniobra d'unió amb la peça anterior.</p>		<p>Material: acer inoxidable</p> <p>a: Ø=50 f: 25,5 b: 21 g: Ø=10 c: 6 h: 4 d: Ø=30 i: Ø=44 e: Ø=65</p>	
<p>Peça de pressió. L'acció de la pressió és directa en el contorn de les peces de tefló. L'espai buit intern possibilita introduir els canals d'entrada-sortida.</p>		<p>Material: acer inoxidable</p> <p>a: 5 b: 22 c: Ø=65 d: Ø=40 e: Ø=6,5</p>	
<p>Rosques i molles que possibiliten el tancament de la cel·la.</p>		<p>Material rosca i molles: acer inoxidable</p> <p>a: Ø=5 b: Ø=20 c: 5 d: 23</p>	

El cos intern de tefló configura les diferents cambres (acceptora i donadora). La taula 5.7 mostra en detall la funció i mides de cada estructura.

Taula 5.7: Peces que configuren el cos intern de tefló.

FUNCIO	VISIO TRIDIMENSIONAL EN TRANSPARENCIA	MATERIAL I MIDES (mm)	FOTOGRAFIA
<p>Support dels connectors entrada-sortida del canal de la solució acceptora.</p>		<p>Material: PTFE a: $\varnothing=5,5$ f: $\varnothing= 0,8$ b: $\varnothing=3,5$ g: 15 c: 50 d: 27,5 e: 22,5</p>	
<p>Cambra acceptora Espiral. Defineix el circuit de flux intern de la solució acceptora i, en conseqüència, l'àrea activa de difusió en una de les cares de la membrana.</p>		<p>Material: acer inoxidable a: 35,2 g:0,3 b: 22,5 c: 30 d: $\varnothing=2$ e: $\varnothing=3,5$ f: 35,5</p>	
<p>Membrana segelladora, membrana difusora (permelectiva), reixeta (suport) defineix àrea activa de difusió a l'altra cara de la membrana.</p>		<p>Material (a): silicona a: $\varnothing_{\text{extern}}=50$, $\varnothing_{\text{intern}}=0,8$ Material (b): PVDF 0,22 μm b: $\varnothing=47$ Material (c):alumini (c): $\varnothing=22,7$</p>	
<p>Peça suport de la reixeta, la membrana i l'espiral. Defineix una part de la cavitat interna lliure de la cambra donadora. S'hi localitza el canal d'entrada d'àcid. 2 pivots alineadors de les capes adjacents.</p>		<p>Material: PTFE a: 4,3 g:25 b: $\varnothing=22,7$ h: 2 c: $\varnothing= 25$ i: $\varnothing= 17,3$ d: $\varnothing=1,6$ j: $\varnothing= 3,5$ e: $\varnothing=44$ k: $\varnothing= 50$ f: 8</p>	
<p>Cambra donadora Cubeta de mostra. Cubeta extraïble per a realitzar la presa de mostra. Dues cavitats opcionals.</p>		<p>Material: PTFE a: 30 f: $\varnothing=30$ b: $\varnothing=25$ c: 10 d: 15 e: $\varnothing=50$</p>	

La figura 5.17 mostra la seqüència de muntatge de la cambra acceptora. Com ja s'ha comentat, el volum de solució acceptora correspon a la fracció de líquid definida per l'espiral i els tubs de tefló. Les altres peces tenen la funció d'alinear i suportar la reixeta, la membrana difusora, l'espiral i els tubs d'entrada i sortida de solució.

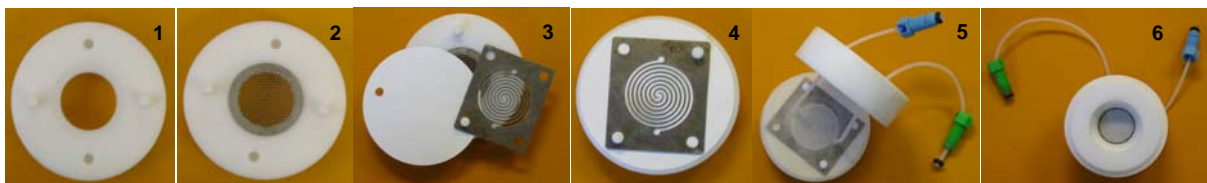


Figura 5.17 Seqüència de muntatge de la cambra acceptora.

La darrera fotografia (figura 5.17-6) mostra clarament l'àrea de membrana exposada a la cambra donadora. A través d'aquesta superfície l'analit gas difondrà vers la cambra acceptora. En aquesta cara, l'espiral defineix l'àrea activa de la membrana i, definitivament, la quantitat d'analit extreta de la mostra original.

La cavitat de la cambra donadora està definida per la capacitat de la cubeta de tefló (v. a la taula 5.7) i per l'alçada de l'espaiador (figura 5.18). L'espaiador té mecanitzat una cavitat interna d'un determinat volum que serveix per controlar la dilució de la mostra gasosa dins de la cambra donadora. Per exemple, en un procés d'anàlisi, si és necessari disminuir el gradient de concentració entre la cambra donadora i acceptora es pot augmentar el volum intern canviant aquesta peça per una de major alçada.^{44,45} Cal considerar també que el volum de la solució donadora defineix part de la cavitat lliure en la cambra donadora.



Figura 5.18 Fotografia dels espaiadors construïts.

Per a simplificar la nomenclatura, la unió de les tècniques de pervaporació i de flux continu esdevé PFI, acrònim de l'anglès de *Pervaporation Flow Injection* i amb la detecció potenciomètrica usarem l'acrònim PFIP (*Potentiometry Pervaporation Flow Injection*).

5.3.4 Integració del procés de pervaporació en el sistema de flux

Introduir l'etapa de pervaporació en el sistema analític influeix notablement en la sensibilitat ja que, a causa de la barrera difusional (membrana), únicament es determina un percentatge de l'analit present en la mostra. Com que la cel·la funciona com a sistema d'injecció de mostra, cal optimitzar les condicions químiques i hidrodinàmiques de la cel·la per accelerar cada una de les etapes involucrades del procés de pervaporació a fi d'obtenir un bon rendiment (sensibilitat) i reproductibilitat global (robustesa) en una situació de "no-equilibri".

La figura 5.19 mostra el sistema de flux amb la cel·la de pervaporació integrada. (a) És la solució acceptora i transportadora que recull l'analit. (c) És el reactiu àcid per realitzar el tractament de la mostra. Aquesta solució és impulsada a través d'una bomba peristàtica auxiliar (1.i) a un cabal de $3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ durant un temps definit per addicionar un volum prefixat de reactiu.

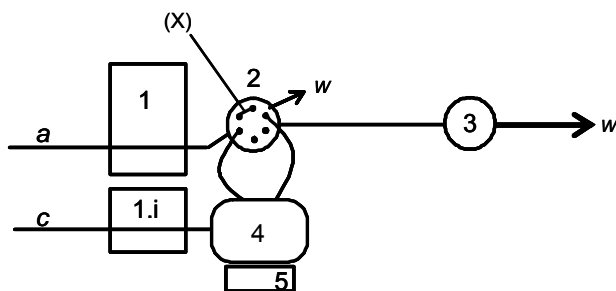


Figura 5.19 Esquema del sistema de flux monocanal amb pervaporació integrada (PFIP). *a*: solució acceptora; *c*: reactiu àcid; (1) bomba peristàtica; (1.i) bomba auxiliar; (2) vàlvula injectora; (3) detector (elèctrode de terra, indicador i referència); (4) cel·la de pervaporació; (5) agitador magnètic; *w*: desguàs. (x) Indica les dues vies anul·lades en la vàlvula d'injecció. Cal mencionar que aquest sistema analític és semiautomàtic ja que el mostreig i neteja de la cambra donadora és manual.

D'entrada, segons el disseny proposat, la formació i difusió de l'analit gas en la cambra donadora són processos afavorits per l'agitació aplicada. La transferència de massa a través de la membrana és la que determina principalment la sensibilitat. Aquest procés es veu afavorit per:

(1) El temps de contacte de l'espècie gasosa amb la membrana.⁴⁶ Estratègia: el temps de contacte de l'analit amb la membrana depèn del mode d'operació de cada solució (acceptora i donadora). Segons el disseny de la cel·la implica directament un règim d'operació no dinàmic de la solució donadora. Aquest fet és conseqüència del mostreig i de l'homogenització manual de la mostra. És important comentar que per assegurar unes condicions d'anàlisi reproduïbles és indispensable mantenir constant el nivell de líquid de la solució donadora. De fet, en

nombrosos articles de l'autora LUQUE DE CASTRO, la cambra donadora s'omple amb esferes de vidre per garantir unes condicions experimentals reproduïbles.⁴⁷⁻⁵⁴ En aquest cas, el sistema d'agitació utilitzat regularia també aquest volum que es correspon a la suma del volum d'homogenització, del volum addicionat pel tractament àcid de la mostra i, en el cas de realitzar un calibratge, el volum de patró líquid. D'altra banda, la solució acceptora, directament lligada al mode de funcionament del sistema de flux, pot operar en dos formes distintes. Si la cel·la de pervaporació actua com a sistema estricte de separació gasosa, la solució acceptora pot fluir contínuament dins la cambra acceptora des del moment en què s'addiciona el reactiu àcid. Però, si, a més, és necessari aconseguir una major sensibilitat, es pot treballar a un cabal molt baix o aturar el flux en la cambra acceptora durant la difusió de l'analit a través de la membrana. Amb un règim dinàmic de la solució es renova contínuament la superfície de la membrana i, per tant, augmenta el gradient de concentració. En canvi, les condicions de flux aturat són adients quan interessa incrementar la sensibilitat del mètode.^{45,55,56} Es decideix treballar a flux aturat durant un temps denominat com a temps d'acumulació per afavorir totes les etapes i donar uniformitat al procediment analític, sobretot al treballar amb mostres amb un nivell de concentració molt dispar. Es fixa un temps d'acumulació de 130 s per realitzar els estudis preliminars. Aquest paràmetre serà posteriorment optimitzat.

(2) Gradient de concentració (directament relacionat amb el tipus de polímer utilitzat (microporós): major difusió a major concentració de l'analit en la solució donadora).⁴⁵ Estratègia: el gradient de concentració dintre de la cambra es regula amb el gruix de l'espaiador.

(3) La transformació de l'àcid sulfhídric en ió sulfur en la solució acceptora (selecció d'un pH i concentració adequats de la solució receptora). Estratègia: la solució SAOB té unes condicions ideals com a solució acceptora, afavoreix la solubilització i obtenció *in situ* de l'ió sulfur.

5.3.4.1 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

A continuació es detalla el procediment per a l'anàlisi tant de mostres líquides com sòlides amb el sistema FIP amb pervaporació (PFIP).

(1) PRESA DE MOSTRA	La presa de mostra per a <i>sòlid</i> es realitza per pesada directa en la cubeta de tefló. Prèviament, el sòlid s'ha homogenitzat de forma manual amb l'ajuda d'una espàtula en un recipient de polietilè. En el cas d'una <i>mostra o patró líquid</i> s'addiciona a la cubeta de tefló un determinat volum amb micropipeta.
---------------------	--

(2) PRETRACTAMENT	A continuació, s'addiciona un volum definit d'aigua MilliQ per realitzar una prèvia homogenització amb l'ajuda d'un agitador magnètic. El temps d'agitació serà únicament l'indispensable per obtenir una suspensió homogènia de la solució. A continuació, es col·loca la cubeta al portamostres i s'encaixa en la cel·la. S'aplica agitació.
(3) ANÀLISI	S'inicia l'anàlisi amb la circulació de la solució SAOB per tot el sistema. Es deixa circular durant 5-10 minuts per humitejar la membrana difusora en la cel·la i establir el senyal del detector. Sense parar el flux i passat aquest temps es canvia la posició de la vàlvula a càrrega. En aquest moment, queda retinguda una fracció de solució en la cambra acceptora durant un temps definit com a temps de preconcentració o d'acumulació. En la figura 5.20 es marca les posicions de la vàlvula d'injecció anul·lades per aconseguir aturar el flux a la cel·la. Immediatament, s'engega la bomba d'àcid per addicionar un determinat volum. Mentre es preconcentra l'analit en la cambra acceptora, flueix SAOB a través del detector i s'estabilitza el potencial de línia. Passat el temps de preconcentració-acumulació, es canvia la posició de la vàlvula a descàrrega i s'enregistra el senyal. La diferència entre el potencial de línia base i el màxim ens dona l'alçada de pic, que es pot relacionar amb la concentració de sulfur en la mostra.
(4) NETEJA	Es retira la cambra donadora per netejar-la i per preparar la nova mostra (mostreig, homogenització etc). La neteja de la cambra acceptora es realitza per evitar la contaminació creuada entre mostres. Es fa circular solució SAOB per la cambra fins a recuperar el potencial de línia base. Pot ser que el potencial que enregistri el detector sigui lleugerament superior al potencial inicial, és una situació habitual i, com hem vist, és deguda al canvi de cabal en circular la solució per dins la cel·la. Aleshores, simplement quan el potencial roman estable, es considera que la cambra acceptora està neta i preparada per l'anàlisi següent.

A la figura 5.20 es pot veure un esquema de les diferents etapes del procés. La representació esquemàtica és del cos de tefló de la cel·la de pervaporació (figura 5.20-B) i de la peça interna de tefló de la vàlvula injectora (figura 5.20-A). Les línies de flux puntejades indiquen l'aturada de la solució receptora en la cambra i la línia contínua el règim dinàmic. Solament les etapes (3) i (4) es realitzen de forma completament automatitzada.

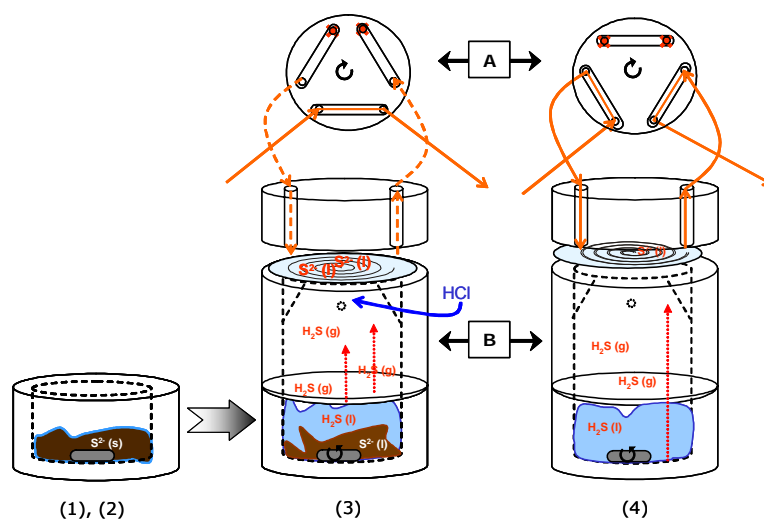


Figura 5.20 Esquema del procediment d'anàlisi, on s'indica les diferents etapes. (A) Vàlvula d'injecció on s'indica les vies anul·lades per aturar el flux a la cambra acceptora durant l'acumulació de l'anàlisi; (B) cel·la de pervaporació.

Els primers estudis del sistema es realitzen amb l'anàlisi de patrons líquids dipositats en la cubeta de mostra ja que és una forma simple d'avaluar el procés de pervaporació. Posteriorment, s'optimitzaran aquells paràmetres que més poden influir i adaptar-los a l'anàlisi de sòlids.

5.3.5 Definició del procediment de calibratge del sistema PFIP

Un procediment de calibratge simple és fonamental per poder automatitzar l'anàlisi de sòlids. Definir un model de calibratge amb patrons líquids resultaria la via més ràpida i menys tediosa ja que és difícil obtenir una matriu sintètica que simuli el llot, on a part de sulfur lliure (S^{2-}, HS^-) en pot haver de precipitat o d'adsorbit en la matèria orgànica.⁵⁷

La taula 5.8 mostra les condicions experimentals en les quals s'ha dut a terme l'anàlisi de solucions patró en fase líquida. Cal remarcar que quan s'analitzi una mostra sòlida, el volum d'homogenització serà 3 ml. Tot i que aquest volum no és necessari en l'anàlisi de patrons líquids s'afegeix igualment per a poder dissenyar un model de resposta comú (en aquest cas serà de 2,5 ml ja que posem 0,5 ml de patró).

Taula 5.8: Condicions d'anàlisi del sistema PFIP.

VARIABLE	CONDICIONS
Cabal solució acceptora (ml·min ⁻¹) (SAOB +0,68 ppm S ²⁻)	2 ml·min ⁻¹
Volum de patró líquid	500 µl
Volum àcid ^a	3,7 ml
Volum d'homogenització: MilliQ	2,5 ml
Temps de preconcentració (acumulació)	130 s

a-cabal de bomba d'àcid: 3 ml·min⁻¹, temps de funcionament: 73 s. A l'apartat 5.3.6.1 es discutirà la concentració d'àcid utilitzada.

En la figura 5.21 s'observa el típic registre obtingut en l'anàlisi d'un patró líquid en les condicions definides de la taula anterior. En la injecció de la solució acceptora on s'ha acumulat l'analit es pot veure com, passat el màxim del pic, el potencial no tendeix a recuperar el valor de la línia base sinó que s'estabilitza a causa de l'arrossegament continu d'analit que encara resta a la cambra donadora (figura 5.21-B).

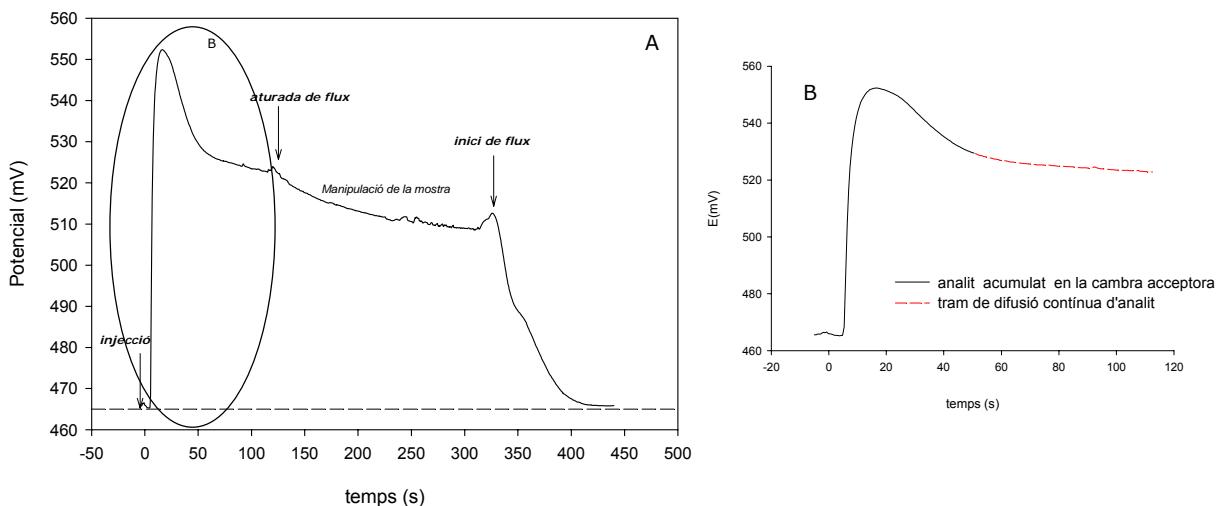


Figura 5.21 Registre de l'anàlisi d'una solució patró líquida amb 130 s d'acumulació. (A) Es senyala les etapes de l'anàlisi de la mostra. (B) Ampliació del pic d'interès analític. Concentració reactiu àcid: 4 M HCl.

En la figura 5.22 es mostra una recta de calibratge obtinguda amb patrons líquids. La representació gràfica és en mg/kg. Tenint en compte que la mostra és líquida el càlcul es

realitza considerant que el volum de patró és 0,5 ml a una concentració de patró determinada per a un pes hipotètic de mostra fresca de 0,5 g. En l'anàlisi de mostres sòlides l'interpolació podria ser directa i simplement es recalcularia la concentració en base al pes real de mostra.

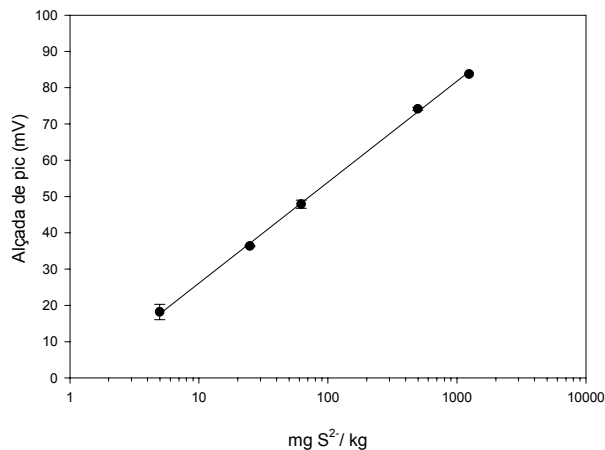


Figura 5.22 Recta de calibratge del sistema analític utilitzant la cel·la de pervaporació. Anàlisi per duplicat.

L'equació de resposta (la parametrització es realitza per mínims quadrats) corresponent a la figura 5.22 és la següent (H , és l'alçada de pic i C_{S_2} , la concentració en ppms):

$$H = -1,7 \pm 2,4 + 27,85 \pm 1,13 \log C_{S_2} \quad r^2 = 0,9979 \quad (5.7)$$

La dilució que sofreix la mostra com a resultat del tractament químic i per la pròpia configuració de la cel·la, implica una disminució del senyal,⁵⁸ però la linealitat nernstiana es manté en un interval extens de concentracions.

S'analitzen mostres reals de llot de depuradora (0,5 g de mostra fresca) en les mateixes condicions del calibratge anterior per tal de comprovar si seria possible comparar i quantificar la senyal que proporciona un patró de referència líquid amb un sòlid. En aquest cas es liqua la mostra de fang amb 3 ml d'aigua d'homogenització. Així es minimitza la diferència entre les fases líquida i sòlida.

El senyal obtingut en l'anàlisi de les mostres s'interpolava en el calibratge (5.7). Aquestes mostres també s'analitzen amb el mètode estàndard. En aquest cas, la determinació d'ió sulfur es realitza amb el mètode de Blau de metilè d'un extracte de la mostra real.

Taula 5.9: Resultats de les determinacions (en ppms) segons el mètode estàndard (Blau de metilè) i PFIP. Comparació estadística de resultats. La concentració de les mostres en ppms. Regressió directa PFIP vs M. estàndard. Resultats: Ordenada origen= -14 ± 18 ; Pendent= $0,56 \pm 0,02$; $r^2=0,9998$.

ORIGEN MOSTRA (EDAR)	MÈTODE ESTÀNDARD	MÈTODE PFIP
Calaf	75	32
Caldes	156	66
Vilanova	224	116
Abreira	1547	855

En la taula 5.9 es pot veure que, tot i que l'error de l'ordenada a l'origen inclou el valor 0, els resultats del mètode PFIP són sistemàticament inferiors al mètode estàndard i segons el pendent aquests valors són aproximadament la meitat. Els resultats obtinguts demostren que les condicions analítiques definides en el calibratge amb líquid no es poden extrapolar per a l'anàlisi de sòlids. No obstant això, la bona correlació dels resultats entre els dos mètodes semblar indicar que el mètode PFIP pot ser adequat per a l'anàlisi de mostres reals sòlides amb diferent matriu i origen. Atès que la formació de gas i la difusió de l' H_2S en una fase líquida (patrons líquids) o heterogènia (mostra sòlida) difereixen, el següent estudi avalua la variació del senyal en funció del temps de reacció entre la mostra i el reactiu àcid. Aquest temps s'estudia variant el temps d'acumulació en l'anàlisi d'una mostra real i es realitza el mateix procediment en un patró líquid d'igual concentració. Es prepara un patró líquid de Na_2S de $74,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ i s'analitza un volum de mostra de 0,5 ml. En el cas de mostra sòlida es pesa 0,5 g de mostra fresca (Calaf, 75 mg/kg).

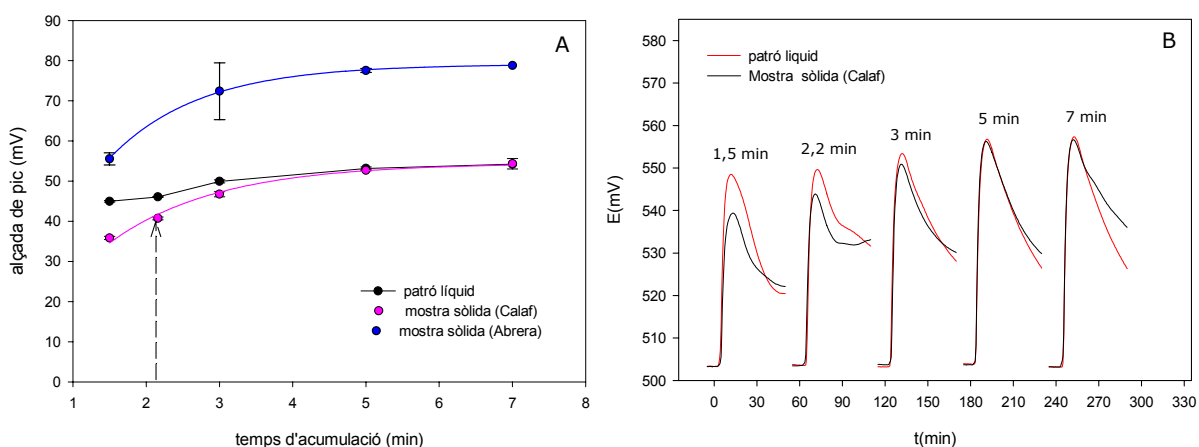


Figura 5.23 Avaluació dels temps d'acumulació. Incidència en la cinètica d'extracció de l'ió S^{2-} . (A) Representació del senyal enregistrat de dues mostres sòlides i una mostra líquida a diferents temps d'acumulació. (B) Registres del senyal.

En la figura 5.23-A es pot observar que el temps de reacció per a la formació d'H₂S en la mostra sòlida és lleugerament major en comparació al patró de sulfur sòdic (líquid), i es pot concloure que el procés d'extracció àcida és el pas limitant. La relativa lentitud en el procés d'extracció es pot explicar per la baixa accessibilitat del sulfur en el llot (suspensió després de l'homogenització) en oposició al sulfur en solució.

Els resultats mostren que l'error en el duplicat de mostres líquides és $\leq 0,7\%$ i en les mostres sòlides es troba entre 0,9%-10%. L'heterogeneïtat del llot probablement sigui la causa de l'augment de l'error. En principi un temps d'acumulació de 5 minuts és adequat per a qualsevol tipus de mostra sigui quin sigui l'origen, la textura, composició i sequetat. En analitzar una mostra d'Abbrera, de major concentració (1547 ppm), s'assoleix l'estat estacionari al mateix temps d'acumulació que en la mostra de Calaf.

En la figura 5.24-B es pot visualitzar la correspondència en la forma de pic i en el potencial màxim per un temps superior a 5 minuts i es selecciona com temps òptim d'acumulació. A més, amb l'augment del temps d'acumulació es disminueix l'amplada del pic. Tot i que s'obté un petit guany en senyal, la reproductibilitat millora.⁴⁸ La fletxa en la figura 5.23-A indica les condicions en les quals s'havien analitzat les mostres anteriors i, per tant, serien la raó de la incongruència dels resultats de la taula 5.9.

5.3.6 Optimització del procés de pervaporació per a la determinació de sulfur en una matriu sòlida

Oberta la possibilitat d'emprar el calibratge obtingut amb patrons líquids per interpolar els resultats de mostres en fase sòlida, es presenten els diferents estudis realitzats amb mostres sòlides a fi d'optimitzar les condicions d'anàlisi. L'objectiu de cada assaig és seleccionar les diferents variables del procés que permetin obtenir el millor percentatge de recuperació d'analit i una bona repetibilitat en la globalitat de l'anàlisi. L'ordre d'exposició de les experiències pretén seguir la cronologia de les etapes del procés de pervaporació.

5.3.6.1 DISSOLUCIÓ DE LA MOSTRA SÒLIDA: SELECCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ D'ÀCID

La bibliografia mostra que la monitorització mediambiental de l'àcid sulfhídric volàtil (AVS, *Acid-Volatile Sulphide*) en sediments permet avaluar la toxicitat, principalment de medis anòxics, atès que l'anió sulfur presenta productes de solubilitat molts baixos amb nombrosos metalls.⁵⁹ Segons el procediment analític emprat es pot diferenciar entre àcid làbil sulfur o sulfur total. La fracció làbil inclouria HS⁻ (H₂S, S²⁻), sulfur de ferro i alguns sulfurs metàl·lics (complexes o clústers) com per exemple sulfur de zinc. A causa de la molt baixa solubilitat

dels sulfurs de Pb, Co, Ag, Cu i Hg, la seva detecció és incompleta.⁵⁷ El procediment per a la determinació d'AVS inclou una etapa de tractament àcid (HCl 6 M) en fred.^[VII] Una concentració superior de l'àcid no és aconsellable perquè l'àcid clorhídric fumant interfereix en el procés d'extracció de l'àcid sulfhídric.⁶⁰

Si aquest procediment el traslladem al nostre cas trobem dues coincidències: l'analit i el tipus de matriu. Molts dels fangs que es troben a les EDARs catalanes contenen gran quantitat de metalls a causa de l'alt nivell d'industrialització de la zona. Com que no tenim cap referència de quina és la forma i la quantitat en que es troba l'ió sulfur en les mostres reals, es procedeix amb el protocol definit per AVS per determinar l'ió sulfur. A més, són unes condicions experimentals compatibles (per la seva senzillesa) amb la cel·la de pervaporació.

L'acceleració del procés d'extracció ens interessa per afavorir el decurs del procés global de pervaporació. L'ús d'un àcid fort afavoreix la solubilització dels sulfurs metàl·lics. Tot i que la desgasificació de la solució està afavorida per l'agitació, l'eficàcia de l'extracció depèn del medi (relacionant-ho amb la solubilitat de l'espècie àcida (H₂S) en fase líquida). La Llei de Henry ens donaria una idea de la solubilitat del gas en aigua a la temperatura de treball.⁶¹ Però, els compostos que s'ionitzen o reaccionen químicament en solució presenten desviacions del comportament ideal (equilibri entre fases) i la determinació de la solubilitat és completament empírica.^{52,61,62} Hi ha altres factors que poden afavorir la desgasificació del medi com la presència d'un elevat contingut iònic en solució (efecte *salting-out*)⁴⁸ o el pH.⁶³

Simplificant, considerem que, en excés d'àcid, l'equilibri quedaria desplaçat cap a la formació de l'espècie gasosa. Amb finalitats pràctiques, s'escollirà una concentració d'àcid que transformi quantitativament tot l'analit present en la mostra. Atesa l'elevada selectivitat del sistema de detecció, potenciada per la sinèrgia FIP-pervaporació i per la relació habitual de concentracions analit/interferents, no es dona molta importància a poder discriminar l'H₂S d'altres àcids gasosos. No obstant això, si així es desitja, es podria donar un transport selectiu de l'àcid sulfhídric amb el control del pH de la solució donadora.⁶⁴

A continuació, es presenta el resultat d'analitzar una mostra de fang (per duplicat) a diferents concentracions d'àcid. De les mostres disponibles, s'utilitzarà la que presenta una concentració més elevada de sulfurs (origen Abrera).

El volum d'àcid addicionat en tots els casos és 3,7 ml. Un cop finalitzada la determinació de la quantitat de sulfur extret, es mesura el pH de la suspensió de la cambra donadora amb paper indicador. El pH de la solució, fixat per la solució SAOB, és 14.

^{VII)} Amb aquest mètode d'extracció àcida en fred no s'analitza pirita-S ni orgànic-S ni sulfat-S.

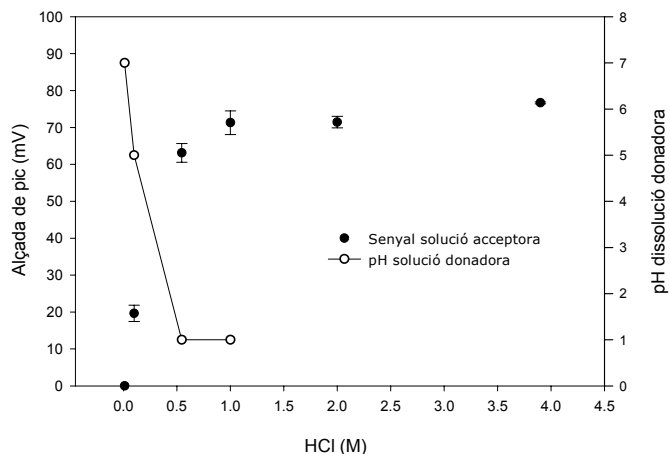


Figura 5.24 Optimització de la concentració d'àcid. Condicions: volum d'homogenització: 3 ml, volum d'àcid: 3,7 ml, $0,50 \pm 0,01$ g de mostra fresca. Interval d'error de les mostres, RSD% (n=2): 0,3- 4,0.

En la figura 5.24 es pot observar com a mesura que augmenta la concentració d'àcid, el senyal augmenta fins a establitzar-se a concentracions superiors a 1 M HCl. L'augment del senyal va en consonància a la disminució del pH en solució. Possiblement es dona la solubilització de bona part dels sulfurs precipitats. A més l'aspecte de la mostra varia: inicialment la coloració de la suspensió era negra que canvia a marró quan el pH és 1.

A fi de comprovar si hi ha una disminució de la solubilitat de l' H_2S en fase líquida per un augment de la força iònica (efecte *salting-out*) s'analitza una mostra sòlida en les condicions de la figura 5.24. S'observa que no existeixen diferències significatives quan s'analitza la mostra amb una solució d'àcid 4 M amb una solució amb menor concentració d'àcid però d'igual força iònica (figura 5.25).

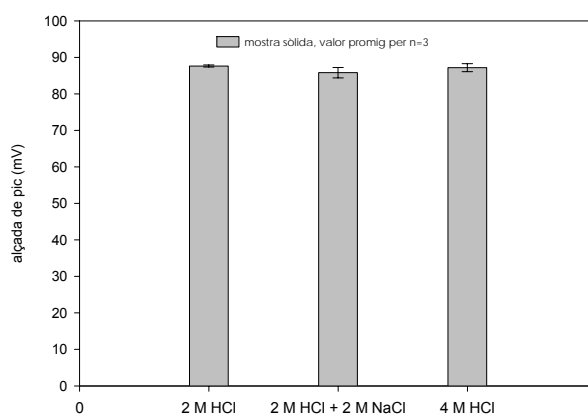


Figura 5.25 Avaluació de l'efecte *salting-out* en la solubilització de l' H_2S en fase líquida. Condicions: volum d'homogenització: 3 ml, volum d'àcid: 3,6 ml, 0,5 g de mostra fresca. Interval d'errors RSD% (n=3): 0,3-1,6.

SOLAR, en el seu estudi, va demostrar que a elevada concentració iònica (2,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) en fase aquosa sí que hi havia una significativa disminució de la solubilitat de l'àcid sulfúric.⁶¹ En aquesta experiència es comprova que treballant a una concentració superior a 2 M, no aconseguim una major extracció de sulfur volàtil. Malgrat això, s'escull una concentració d'àcid 4 M ja que segons el factor de dilució en la cambra donadora, la concentració d'àcid en el medi seria $\sim 1,5$ M i així es segueix el protocol definit per a la determinació d'AVS.

5.3.6.2 TEMPERATURA

Un altre paràmetre que afecta a la solubilitat tant del gas en fase líquida com en fase membrana és la temperatura. Un augment de la temperatura afavoriria la volatilització de l' H_2S (augment de la pressió de vapor de l'analit)^{61,62} i una major eficiència en la transferència de massa per a qualsevol tipus de membrana.^{45,56,65,66} Aquesta variable és important sobretot per a l'anàlisi de mostres de baixa concentració o per analits de baixa volatilitat.⁴⁸ Es podria termostatitzar la solució àcida (SULISTYARTI *et al.* van observar que d'aquesta manera l'efecte era negligible)⁶⁷, la cambra donadora⁶⁸ o tota la cel·la de pervaporació.^{48,69} No obstant això, WANG va observar que només hi havia un increment de sensibilitat fins a 40 °C.⁵⁰ Per sobre aquest valor es produïa una condensació a nivell superficial de la membrana i disminuïa el senyal ja que es creava una interfase líquida que generava una resistència addicional a la transferència de massa.^{50,53} A més, un augment de la temperatura redueix el temps de vida de la membrana difusora. En aquest cas, per la complexitat instrumental que suposaria en el disseny del futur analitzador, es va decidir treballar a temperatura ambient.

5.3.6.3 PES DE MOSTRA

En aquest cas s'avalua com varia el senyal en funció del pes de mostra. El pes de mostra està directament relacionat amb la sensibilitat, linealitat i exactitud del mètode.⁷⁰ La mostra a analitzar s'homogenitza prèviament en un recipient de plàstic i es pren una fracció de l'interior on la mostra es troba més preservada de l'oxidació. El procediment i condicions analítiques de l'assaig s'especifiquen al peu de la figura.

La figura 5.26 mostra que el senyal augmenta proporcionalment al pes de mostra (la baixa correlació és deguda a la heterogeneïtat de la mostra). No obstant això, a 0,7 g hi ha una disminució del senyal i pèrdua de precisió que s'atribueix a una incompleta reacció de la mostra.

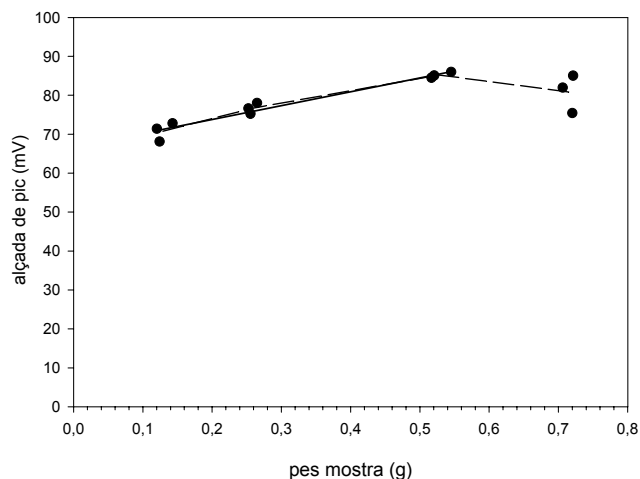


Figura 5.26 Variació del senyal amb el pes de mostra (llot). S'analitza una mostra de l'EDAR d'Abbrera. Correlació de les dades en interval (0,1000-0,5000)g $\pm 0,0001$ g : $r^2=0,9568$ (n=9).

A més, s'observa experimentalment que en la solució de tractament es genera una pel·lícula d'escuma densa a nivell superficial del líquid que no s'elimina amb l'agitació aplicada. Els llots de depuradora que s'analitzen són residus de tractament biològic. La font de carboni que habitualment s'usa en aquest tipus de depuració és carbonat de sodi, que actua d'amortidor de pH. Possiblement la generació de CO_2 (g) (en el tractament àcid) mesclada amb la suspensió, crea una barrera difusional a l'àcid sulfhídric i és la responsable de la disminució i irreproductibilitat del senyal. D'altra banda, si es pesa una fracció de mostra massa petita ($\approx 0,1$ g) pot agreujar-se la pèrdua de sulfur per desgasificació durant la manipulació de la mostra.⁷¹ Es selecciona, com a pesada estàndard i per a qualsevol tipus de mostra, la quantitat de 0,5 g. Atès que la textura del llot no presenta problemes d'homogenització, el pes pot variar en funció del tipus de mostra i de la sensibilitat necessària en cada cas.

A la fotografia 1 es pot veure un exemple d'una mostra de llot que presenta un elevat contingut de carbonat (*origen mostra: Castellbell*). Es pot observar la gran quantitat d'escuma generada i la dispersió de la suspensió sòlida per tota la cambra donadora. La forma del pic en la figura 5.27 demostra la desaparició de la banda d'acumulació per la major resistència al pas d'analit en analitzar 0,5 g de mostra. Si es pesa 0,2 g tot i que es perd senyal s'elimina la interferència del carbonat, el pic recupera la forma habitual i millora la reproductibilitat de l'anàlisi.



Fotografia 1. Anàlisi de 0,5 g de llot de l'EDAR de Castellbell.

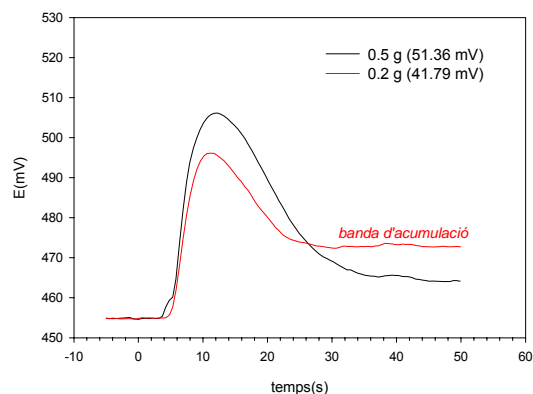


Figura 5.27 Registre de l'anàlisi d'una mostra de Castellbell.

5.3.6.4 LA MEMBRANA DIFUSORA

El tipus i estructura del polímer incideix principalment en el flux màssic ja que paràmetres com el tamany, la densitat de porus o el gruix poden provocar diferències en el transport de massa. Normalment es treballa amb membranes microporoses que tenen una estructura heterogènia molt similar a les membranes de filtració però amb un tamany de porus més petit (0,01 a 1 μm). De fet, aquest petit tamany fa que augmenti la resistència al pas de solució aquosa.

De forma general, les membranes microporoses presenten una adequada estabilitat química i mecànica, tenen un baix contingut d'impureses i una elevada resistència a la temperatura. La força motriu a través d'una membrana porosa en contacte amb una fase líquida és per gradient de concentració. Però, cal tenir en compte que tot i que l'alimentació en la cel·la és en fase líquida (o suspensió), és un gas o vapor el que està finalment en contacte amb la membrana. Aleshores, la força motriu també depèn de la pressió de vapor parcial de les espècies gasoses.

La selectivitat de la membrana depèn de la volatilitat del compost, del coeficient de difusió en fase gas i del tamany del porus.⁷² En nombrosos processos de pervaporació s'han avaluat diferents materials polimèrics i entre els més utilitzats es troben les membranes microporoses de cel·lulosa, de PTFE (politetrafluoroetilé) i de PVDF (polivinilidé fluorat). Pel que fa a l'eficiència en el transport de l' H_2S , aquesta és més alta en membranes PTFE respecte PVDF.⁷³ Durant el procés de disseny i construcció de la cel·la de pervaporació es va tenir en compte el tipus de membrana valorant la fragilitat i capacitat de sellatge del material. Es va avaluar els dos tipus de material (PTFE i PVDF) obtenint millors resultats amb el polímer PVDF ja que presentava menys erosió després d'un contacte continu de solució SAOB.

A continuació, s'avalua el grau de difusivitat d'aquest polímer en les condicions experimentals seleccionades. En aquest cas s'estudia si existeix diferències entre un tamany de porus de 0,22 μm i 0,45 μm i en doblar el gruix de la membrana. L'assaig es realitza a dos nivells de concentració amb patrons líquids i sota les condicions experimentals de la taula 5.10.

Taula 5.10: Resultats de l'estudi de la transferència de massa a dos nivells de concentració. Alçada de pic en mV, entre parèntesis el RSD% calculat per a n=3. Condicions anàlisi: 0,5 ml patró líquid; 2,5 ml MilliQ; 3,7 ml HCl 4 M; temps d'acumulació: 5 min.

3,6 mg/kg	0,125 mm	0,250 mm*
0,22 μm	20,68 (2,5)	18,97 (3,6)
0,45 μm	18,98 (9)	
78,1 mg/kg	0,125 mm	0,250 mm
0,22 μm	67,19 (0,5)	65,63 (0,3)
0,45 μm	65,06 (2,2)	

*Per augmentar el gruix es superposen dues membranes. El gruix afecta a la transferència de massa però no a la selectivitat del polímer.

La taula 5.10 mostra que la membrana emprada fins al moment (de 0,22 μm) presenta els millors resultats, tot i que la diferència amb la membrana de 0,45 μm és poc significativa.

El contacte continu d'un líquid o vapor amb la membrana provoca l'anomenat efecte *swelling* (més acusat en membranes poroses) que causa un augment del transport per una mateixa àrea activa de difusió. L'efecte *swelling* millora les propietats de la membrana per un fenomen de plastificació. L'analit s'adsorbeix en el polímer: si a l'inici crea un gradient de concentració favorable al pas de gas, amb l'ús continuat de la membrana, aquesta es contamina de forma irreversible i la membrana perd la seva habilitat a restringir el pas a espècies no gasoses ja que s'obre una via líquida. A continuació es realitza una valoració qualitativa del comportament de la membrana al llarg del temps. S'ha verificat que una membrana vella (n^o anàlisis > 30) experimenta una significativa pèrdua de permeabilitat sobretot a baixes concentracions. En la figura 5.28 es pot observar que en una membrana vella la forma de pic varia significativament entre concentracions.^[VIII] Es pot veure que a la concentració de 22 ppm desapareix la banda de recuperació contínua d'analit i el senyal s'estabilitza ràpidament.

^{VIII)} En la figura 5.28, tot i que les condicions del procediment d'anàlisi no són les òptimes es considera que els resultats dels estudis de la membrana són extrapolables. Únicament el temps d'acumulació seria el paràmetre que més podria influir en l'acceleració del desgast de la membrana.

Aquest és un indicati evident de la baixa capacitat de la membrana. Aquests fets provocarien una pèrdua de linealitat en l'equació de resposta i imprecisió en la determinació. Es defineix com a protocol de manteniment que es realitzarà un canvi de membrana cada 15-20 anàlisis.

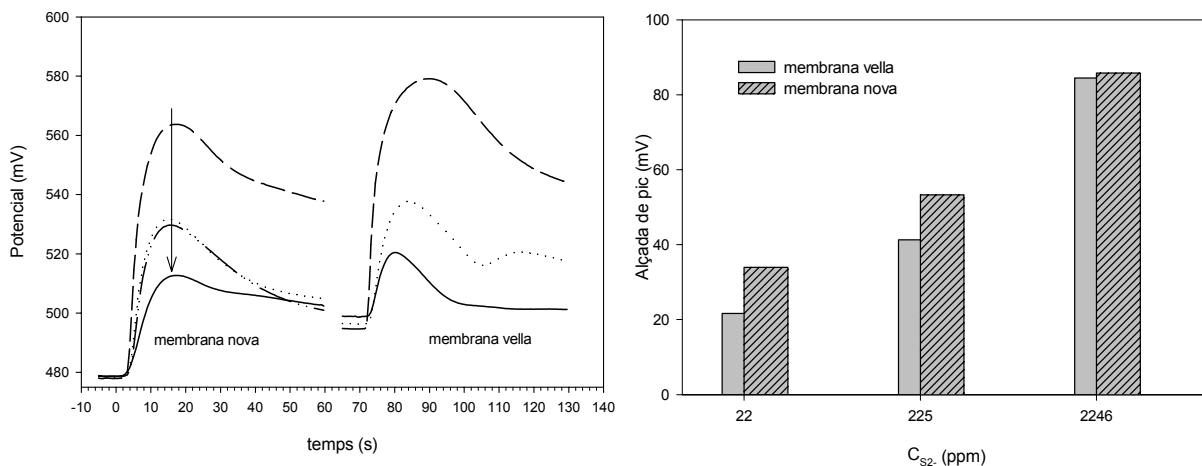


Figura 5.28 Efecte de l'ús de la membrana en la transferència de massa. Condicions: cabal: $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, SAOB+ $0,68 \text{ ppm S}^{2-}$, volum d'homogenització: $0,5 \text{ ml}$, volum d'àcid: $2,5 \text{ ml d'HCl } 1 \text{ M}$; volum mostra: $200 \text{ } \mu\text{l}$. Temps d'acumulació: 130 s .

En general, les membranes microporoses són susceptibles de patir una contaminació irreversible de partícules/espècies/analit per mecanismes de sorció/desorció en la superfície i/o a l'interior de la membrana.^{73,74}

Els següents exemples demostren la contaminació entre mostres per desorció de l'analit retingut en la membrana. Es considera que el senyal no donaria lloc a un fals positiu quan l'exactitud del resultat de l'interpolació, expressada com a percentatge d'error relatiu, és dins del marge d'error acceptat per aquests tipus d'equips analítics (20%).

Experimentalment es va comprovar que en un procediment normal de calibratge després d'un patró líquid d'elevada concentració, en analitzar un patró de menor concentració, s'obtenia un senyal més elevat de l'esperat acompanyat d'una deformació significativa del pic (figura 5.29). L'exemple exposat en la figura, correspon al senyal enregistrat d'un patró de $1,8 \text{ ppm}$ de S^{2-} després d'analitzar un patró de 1438 ppm de S^{2-} . El valor esperat del patró de $1,8 \text{ ppm}$ és $16,65 \text{ mV}$. S'observa que no és fins a la quarta anàlisi que el valor obtingut entre dintre de l'interval d'error permès (error relatiu $\leq 20\%$). Per tant, caldria refusar els anàlisis anteriors i considerar-los com a etapes de neteja de la membrana. Es pot veure, en vermell, com el pic recupera la normalitat i el potencial màxim apareix en la posició esperada en el temps. Tot i que la forma enregistrada del pic no és un criteri rigorós per refusar l'anàlisi, sí que en molts casos la deformació del pic és evident i reflexa un problema subjacent. Així, doncs, és una clara ajuda per decidir el nombre d'etapes de neteja necessàries.

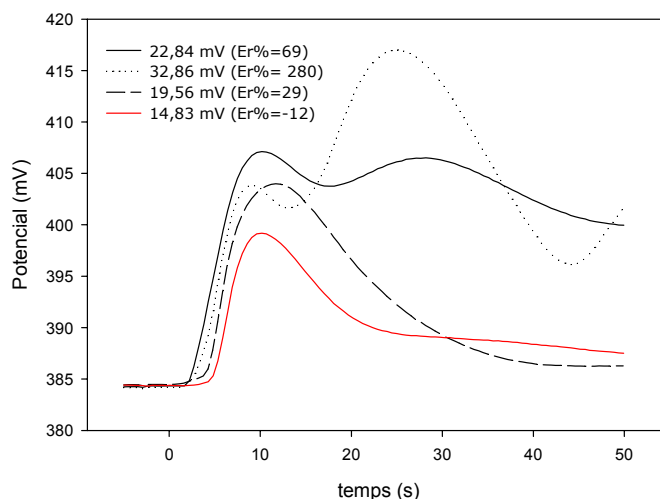


Figura 5.29 Registres obtinguts en l'anàlisi seqüencial d'un patró de 1,8 ppm. Condicions: cabal: $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, SAOB+ $0,68 \text{ ppm S}^{2-}$, volum d'homogenització: 2,5 ml, volum d'àcid: 3,6 ml d'HCl 4 M, volum mostra: 0,5 ml. Temps d'acumulació: 5 min.

Aquest és un exemple molt significatiu de contaminació creuada entre mostres ja que al llarg del treball s'han obtingut casos on la contaminació no és tant notable, on el nombre d'etapes de "neteja" es redueixen significativament. De forma global es conclou que no es pot definir un comportament constant de la membrana ja que depèn de la concentració dels patrons intercalats. Possiblement també tingui influència la pressió de treball.⁷⁵ Com que el muntatge i tancament de la cel·la és manual pot ser que hi hagi una certa oscil·lació de la pressió aplicada i aleshores la desorció estigui més o menys afavorida. Tot i el règim dinàmic del flux de la solució acceptora després de l'acumulació, es conclou que no és suficient per desadsorbir l'analit, i possiblement sigui el pas de gas a través de la membrana la força motriu per restaurar les propietats inicials. Una altra forma d'evitar el "fouling" és canviar el material i utilitzar una membrana no porosa (com poli(dimetil-siloxà)). No obstant això, presenten l'inconvenient d'un temps de resposta més lent⁷³ i menys eficiència en el transport de massa respecte les membranes poroses.⁶⁴ Altres recursos com l'augment de temperatura o aplicació d'ultrasons es descarten per la complexitat instrumental que suposen la seva implementació.

5.3.7 Estudi d'interferències

La cel·la de pervaporació és un sistema que, a part de ser col·lector d'analit, augmenta la selectivitat del sistema analític. Aquesta selectivitat addicional queda determinada per les propietats de la membrana i les condicions químiques del procés d'extracció.

Segons les condicions de treball seleccionades, es formaran i s'atraparan en la solució SAOB totes aquelles espècies que s'hagin transformat en gas a pH àcid. El pH elevat de la solució acceptora i superior al valor de pKa dels gasos àcids, concentrarà a totes aquelles espècies que posteriorment seran analitzades pel detector. Finalment, la selectivitat del sensor definirà en últim terme la influència de l'ió interferent en la resposta potenciomètrica. De forma general, ions o substàncies que poden interaccionar amb l'ió plata o sulfur es consideren espècies interferents. La interferència seria de tipus destructiu quan l'espècie que intervé pot alterar la composició o estructura de la membrana. Aquests tipus d'elèctrodes només poden ser atacats per espècies d'ió cianur i mercuri (II), ja que el primer pot dissoldre la membrana per la formació de complexos amb l'ió plata⁷⁶ i el segon pot substituir a l'ió plata a causa de la menor solubilitat del sulfur de mercuri (II).²⁶

Atès que en el càlcul del coeficient de selectivitat potenciomètrica (K^{POT}) és necessari conèixer la concentració (activitat) de l'espècie interferent i amb la cel·la de pervaporació la concentració depèn del % de difusió, es realitza una avaluació qualitativa de les interferències. Teòricament es pot calcular el coeficient de selectivitat per una relació dels productes de solubilitat de compost sulfur d'argent respecte del sulfur de l'ió interferent.^{30,76} Els coeficients de selectivitat per anions són valors molts baixos a excepció de l'ió cianur.⁴⁰

Pel tipus de mostres que s'analitzarà, s'enfoca l'estudi en l'avaluació de l'ió cianur ja que en la seva forma àcida pot difondre a través de la membrana. La presència d'aquest compost en els tractaments de depuració provenen del seu ús en processos industrials com en la indústria d'electrodeposició per a l'extracció i recobriment de metalls. També s'usa el cianur en la química intermèdia per a la síntesi d'alguns polímers i nitrils usats com a insecticides o rodenticides. La seva toxicitat en humans és deguda a l'anul·lació de la respiració cel·lular. Les intoxicacions agudes poden provocar efectes letals en qüestió de minuts o segons. Tenint en compte que s'analitza llots de depuradores que tracten aigües de zones industrials és possible trobar mostres on hi hagi contingut simultani d'ambdues espècies. Presumiblement, el contingut d'ió sulfur en aquesta matriu serà superior a la de cianur si tenim en compte la reducció anaeròbica del sulfat que es pot donar en els processos de depuració.

El primer assaig va consistir en analitzar un alíquota de 0,5 ml d'una solució patró binari (sulfur i cianur) i comparar-los amb un patró de sulfur del mateix ordre de concentració. Es pot comprovar (figura 5.30) que en una situació (en principi anòmala) on la relació $CN^-/S^{2-} = 119$, s'observa un lleuger augment del senyal. Si realitzem l'anàlisi quantitativa de les dades tenim: l'alçada promig de 56 ppm S^{2-} és de 50,7 mV (3%, n=5) i en el patró mitxe amb 6713 ppm d'ió cianur és 54,2 mV (0,01 %, n=2), un increment de 3,5 mV implicaria un error relatiu per excés en la determinació de sulfur del 37%. Aquest error es reduirà a mesura que la relació CN^-/S^{2-} disminueixi. L'elèctrode no observa diferències quan l'ordre de concentració

de sulfur i cianur són similars, encara menys apreciables en les condicions normals $CN^-/S^{2-} \ll 1$.

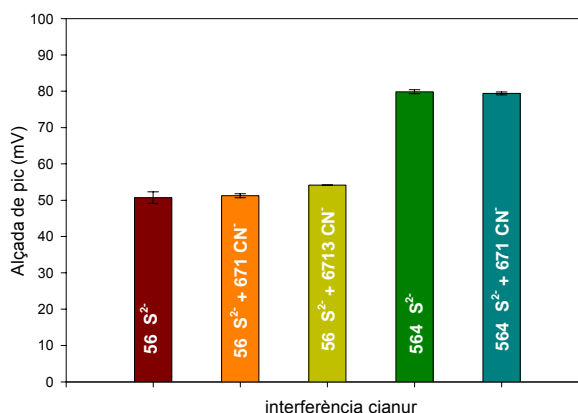
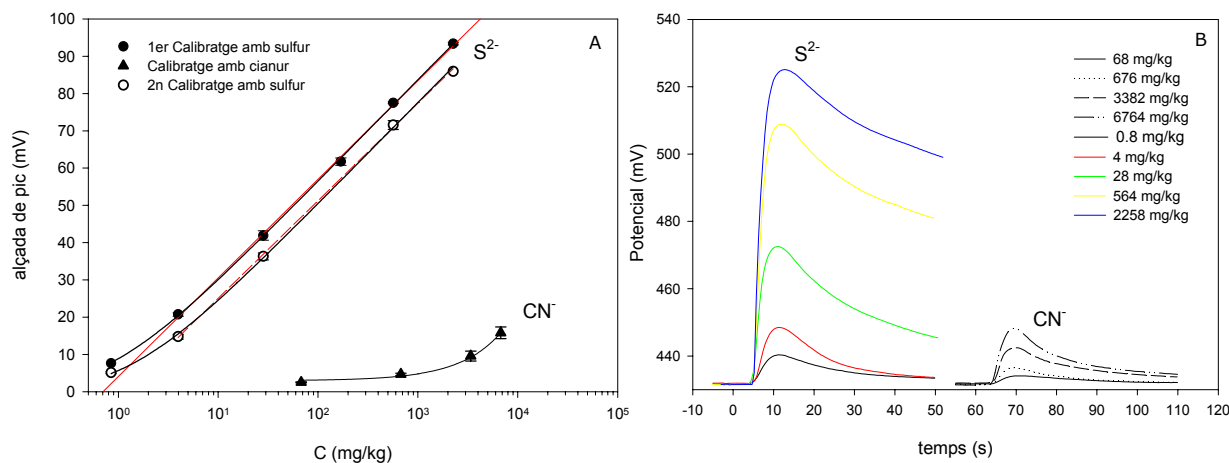


Figura 5.30 Comparació de patrons purs de sulfur amb patrons binaris CN^-/S^{2-} .

Un altre estudi de l'efecte de l'ió cianur es mostra en el següent gràfic (figura 5.31). Consisteix en analitzar patrons purs de cianur. Posteriorment, es realitza un calibratge amb sulfur amb la intenció d'observar qualsevol efecte advers sobre l'elèctrode després d'analitzar patrons de cianur d'elevada concentració. En la figura 5.31-B es representa simultàniament la variació del potencial de l'elèctrode a patrons purs de sulfur i de cianur.



Si es realitza una comparativa s'observa que l'elèctrode mostra una molt baixa resposta a variacions de concentració de cianur respecte sulfur i un comportament no lineal en les tres

dècades de concentració avaluades. No seria fins a 2000 ppm CN^- que comença a experimentar un canvi "significatiu" de senyal. Aquest fet ens indica la minsa sensibilitat del sistema per a l'ió cianur. No obstant això, sorprèn la poca interferència de l'ió cianur sobretot pel nivell de concentració avaluat tant en la figura 5.31 com en la 5.32. Això es podria explicar per la diferent solubilitat aquosa del l'àcid cianhídric front del sulfhídric: 13,3 M/atm a 18°C i 0,1 M/atm a 25°C (0,12 M/atm, 20°C),⁶¹ respectivament.⁶⁴ Per tant, podria ser possible que la relació de $\text{HCN}/\text{H}_2\text{S}$ en solució aquosa sigui 100 vegades superior que en fase gas i, per tant, seria una de les raons de la bona selectivitat del sistema cap l'àcid sulfhídric en aquestes condicions experimentals. Però, podria tenir un efecte advers ja que l'HCN es podria dissoldre significativament en la matriu polimèrica del PVDF tal i com observà KUBAN.⁶⁴ D'altra banda, es podria relacionar la disminució relativa de la interferència de cianur pel contingut de sulfur de la solució acceptora.²⁷ En l'anàlisi de 6764 ppm de CN^- s'obté una senyal de 15,81 mV (valor mig per a $n=2$). Si es compara amb el senyal proporcionat pel patró binari de cianur (d'igual concentració) i sulfur (figura 5.30) es conclou que el predomini en la resposta de l'elèctrode a l'ió principal redueix la interferència provocada per l'ió cianur. En aquest punt també es podria afirmar l'avantatge assumit amb l'ús de metodologies de flux continu sobre l'existència d'una discriminació cinètica: major velocitat de resposta vers l'ió principal en front de l'interferent.

En la següent taula 5.11 es presenta el càlcul de l'ajust de l'equació de resposta en tot l'interval de concentracions incloent la zona de resposta no lineal. Aquesta extensió de l'ajust permet determinar la pèrdua de la resposta lineal del sistema de mesura en integrar la cel·la de pervaporació i en absència d'ió interferent. A nivell pràctic aquest valor es correspondria al punt de concentració que deixa de ser lineal a causa de la baixa eficiència del procés de pervaporació a concentracions petites en la cambra donadora.

Taula 5.11: Valors obtinguts en el càlcul estadístic dels resultats dels calibratges amb sulfur. El segon calibratge es realitza després de l'anàlisi d'interferències. Dades de la figura 5.31.

CÀLCUL ESTADÍSTIC	AJUST LINEAL			AJUST NO LINEAL		
	$A_1 \pm t \cdot S_a$ (mV)	$B_1 \pm t \cdot S_b$ (mV/dèc.)	$n; r^2$ (lineal)	A_2 (mV)	B_2 (mV/dèc.)	c (ppm)
<i>1r calibratge</i>	$4,2 \pm 1,9$	$26,5 \pm 0,8$	11; 0,9985	1,9	27,2	0,8
<i>2n calibratge</i>	$-1,1 \pm 1,9$	$26,2 \pm 0,9$	7; 0,9990	4,1	27,2	1,3

Una evidència experimental a destacar és que després d'analitzar patrons de cianur, les propietats de la membrana es veuen lleugerament alterades ja que disminueix el senyal

(alçada de pic), fet que queda reflexat en el valor de l'ordenada que passa de 4,2 mV a -1,12 mV. Aquesta pèrdua afecta lleugerament al LD_{ap} ($\approx c$).

En la figura 5.32 es mostra l'evolució del potencial de línia base en la realització del primer calibratge de sulfurs i posterior anàlisi dels patrons de cianur.

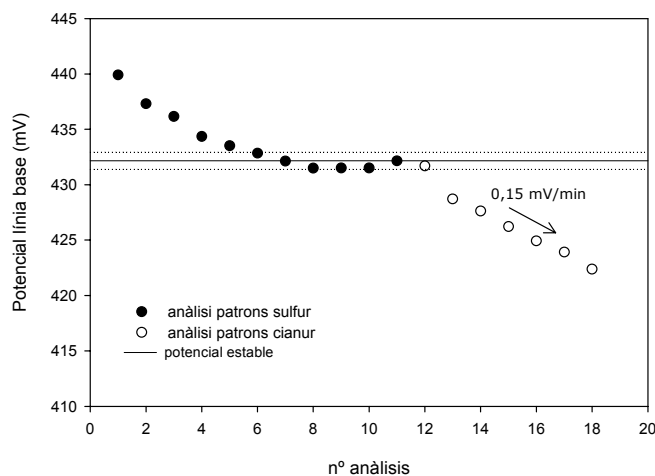


Figura 5.32 Evolució del potencial de línia base al llarg del procés de calibratge. Efecte dels patrons de cianur. (temps d'anàlisi mitjà: 9 min).

Inicialment, s'observa una deriva fins a l'estabilització del potencial. Aquesta deriva intrínseca del sistema no afecta a la repetibilitat de les anàlisis. Per tant, aquest és un comportament normal en comparació amb el que succeeix quan s'analitza els patrons de cianur. En una situació estable del potencial quan es comença a analitzar els patrons de cianur la deriva de l'elèctrode es magnifica. Aquest podria ser un indicatiu de la l'atac destructiu del cianur a la membrana que provoca la seva modificació a nivell superficial.

En l'estudi d'interferències s'analitzen altres anions que a pH àcid formen espècies gasoses que poden difondre a través de la membrana. En el cas de l'ió nitrit s'analitzen patrons de 50-5000 ppm, s'obté un senyal nul en tot l'interval avaluat. En el cas de l'ió bicarbonat s'analitza directament un patró de 5000 ppm s'obté una senyal de 2,06 mV ($n=2$, $RSD\%=0$).

5.3.8 Validació

En aquest apartat es descriu la validació del sistema analític dissenyat. La validació es duu a terme en dues vessants diferenciades. Primer, es realitzarà la comparació dels resultats de la determinació de sulfur en mostres reals intralaboratoris per identificar si existeix algun tipus d'error sistemàtic. D'altra banda, s'avaluarà si el sistema és capaç de garantir fiabilitat (permanència de l'exactitud al llarg del temps) en funció del nombre de mostres analitzades.

L'elevada complexitat d'aquest tipus de mostres poden accelerar la degradació tant de la cel·la de pervaporació, principalment de la membrana difusora, com del sistema de detecció (pèrdua de sensibilitat i selectivitat del sensor químic).

5.3.8.1 CARACTERÍSTIQUES DEL SISTEMA DISSENYAT

Com ja hem vist el sistema desenvolupat permet analitzar mostres de llot de depuradora amb una excel·lent selectivitat gràcies a la integració de la cel·la de pervaporació en el sistema analític. Aquesta cel·la integra bona part de les etapes de pretractament de la mostra. A més, el sistema desenvolupat es pot considerar com un instrument versàtil ja que es pot adaptar a les exigències d'informació d'un problema analític concret i és capaç d'analitzar mostres tant en fase sòlida com en líquida. Els mèrits del sistema analític dissenyat s'exposen en la següent taula 5.12.

Taula 5.12: Característiques del sistema PFIP dissenyat.

Solució acceptora: SAOB	
Fons d'analit: 0,68 ppm S ²⁻	
Volum d'injecció: volum cambra acceptora	Sensibilitat ^a : 27,0 mV/dèc. (RSD%=6, n=24)
Temps preconcentració: 5 min	Interval de treball lineal: 2- 2000 mg·kg ⁻¹
Volum de patró pel calibratge amb cel·la: 500 µl	Freqüència d'anàlisi: 6 h ⁻¹ (10-12 min) ^b
Cabal solució acceptora: 2 ml·min ⁻¹	
Cabal àcid/volum/concentració: 3 ml·min ⁻¹ / 3,6 ml/ 4 M HCl	

a- Paràmetre obtingut de l'ajust lineal de les dades $H = A_1 + B_1 \cdot \log C_{S_2-}$ per a un elèctrode. El terme RSD% avalua la precisió intermèdia^[IX]; variabilitat entre calibratges en dies diferents on les solucions patró i membrana es canvien diàriament, i inclou l'efecte de l'anàlisi de mostres reals.

b- Depenen de les característiques de la mostra, el temps d'homogenització pot variar i, per tant, modificar considerablement el temps d'anàlisi total.

5.3.8.2 ANÀLISI DE MOSTRES REALS

A fi de validar el sistema dissenyat es procedeix a comparar els valors subministrats pel sistema PFIP amb els obtinguts pel mètode estàndard de referència. Els fangs d'una EDAR són producte de la floculació de residus que contenen gran quantitat de microorganismes. Aquests fangs s'espesseixen, es decanten, es digereixen anaeròbicament, es deshidraten i es conserven finalment en una sitja des d'on són enviats al seu destí definitiu.

^[IX] Tipus de precisió que s'obté quan un laboratori realitza l'assaig variant tots els factors que poden afectar a un resultat.

El mostreig es realitza en diferents EDARs distribuïdes en les comarques del Bages, Anoia, Baix Llobregat i Vallès Occidental. La diversitat geogràfica dels punts de mostreig ens permetrà analitzar mostres amb una matriu diversa. Tot i que el tractament de residus de les EDARs són similars a grans trets (combinació de diversos tractament fisicoquímics i biològics), la diferent càrrega d'entrada dóna unes característiques determinades al fang (color, olor, etc) i d'aquesta manera es podrà avaluar la robustesa del sistema dissenyat. En el mostreig es pren una fracció de fang a l'edifici de deshidratació de l'EDAR en un recipient PET estèril i es guarda a la nevera a 4°C fins al moment de l'anàlisi. La baixa temperatura de conservació manté el caràcter anaeròbic de les mostres i l'activitat microbiològica s'atura.⁷⁷ El procés d'homogenització de les mostres és manual i visualment aquests llots presenten una textura força uniforme i al ser hidratats resulta fàcil la seva manipulació. Els resultats de les mostres també possibilitaran avaluar l'estabilitat del fang de l'EDAR en un període curt de temps.

El mètode de referència emprat és el definit per a l'anàlisi de *sulfur total*. Segons la pauta d'anàlisi, en primer lloc es realitza una extracció del sulfur de la mostra (0,6-0,8 g en 125 ml d'aigua destil·lada) mantenint-la a reflux amb una solució d'àcid sulfúric durant 1h 30 min. L'àcid sulfhídric generat es recull en un *impinger* amb una solució de NaOH 10 g·l⁻¹. En el baló de reacció s'introdueix un canal de nitrogen que bombolleja la solució, afavoreix la desgasificació i impulsa els gasos àcids formats cap al col·lector a pH bàsic. Tal i com va observar BRUNT aquest tractament agressiu sobre la mostra pot extreure el sulfur orgànic i solubilitzar altres sulfurs que la nostra metodologia no permet.⁷⁷ Per aquesta raó es va adaptar l'etapa d'extracció al procediment d'AVS.⁷⁸ Es va substituir l'àcid sulfúric per una solució d'àcid clorhídric 6 M (20 ml). El temps d'extracció es redueix a 40 minuts i únicament s'engega la manta calefactora els darrers 10 minuts per facilitar la disgregació i reacció de la mostra. Uns dels problemes observats al llarg de l'experimentació és que hi ha mostres que no es dissolen (bàsicament les més deshidratades) i resta sòlid en solució sense haver reaccionat. Aleshores, la recuperació del sulfur no es completa i això pot provocar una subestimació del resultat. En el mètode de referència el sulfur es determina espectrofotomètrica a 666 nm per mitjà de la formació del colorant heterocíclic triazina d'un color blau característic (Blau de metilè). KUBAN en el seu article realitza tota una sèrie d'experiments per avaluar la influència de l'acidesa en la cinètica de reacció i en el rendiment del producte, de l'ordre d'addició de reactius, del temps de reacció de les etapes etc.⁷⁹ El mètode Blau de metilè és el procediment més comú per a la determinació de sulfur.³¹

D'altra banda, els paràmetres hidrodinàmics i químics del sistema d'anàlisi per injecció en flux amb pervaporació (PFIP) s'especifiquen a la taula 5.12. El nombre de patrons líquids utilitzats per realitzar el calibratge és quatre i comprenen l'interval 2-2100 ppm (v. taula 5.14). L'anàlisi de cada patró es realitza, com a mínim, per duplicat. El mostreig es va realitzar en

diferents dies. La solució SAOB es prepara diàriament i s'usa una membrana nova per a cada sèrie de mostres. En la següent taula es presenten les dades obtingudes.

Taula 5.13: Dades obtingudes en l'anàlisi de mostres reals segons el mètode PFIP. NOTA: (1) el codi de les mostres correspon a la data de l'anàlisi. (2) línia contínua: delimita les diferents sèries de mostres. (3) línia puntejada: delimita el nombre de repeticions per mostra i la procedència. (4) l'ordre de les repeticions de cada mostra és de menor a major pesada.

CODI-ORIGEN	PES (G)	H (MV)	C _{s2} - (PPM)	RSD%	CODI-ORIGEN	PES (G)	H (MV)	C _{s2} - (PPM)	RSD%
255-Monistrol	0,4824	43,20	23,6	18	036-Abrera	0,4946	90,59	853,1	1
	0,5260	46,64	28,6			0,5161	91,24	860,2	
	0,5289	48,82	34,0			0,2020	64,43	269,5	
255-Viladecavalls	0,4968	77,25	365,7	10	036-Castellbell	0,2349	69,81	353,1	16
	0,5478	78,50	367,2			0,2362	67,30	288,5	
	0,5737	81,07	432,1			0,2424	70,96	374,5	
255-Piera	0,5133	70,50	204,4	8	096-Abrera	0,4804	99,46	1810,6	8
	0,5488	73,36	241,3			0,4951	98,34	1606,7	
	0,5612	72,42	218,6			0,5229	87,65	648,8	
255-Vilanova del Camí	0,5050	58,09	75,7	16	096-Viladecavalls	0,5168	87,28	637,4	1,2
	0,5316	56,06	61,1		096-Castellbell	0,2243	70,16	375,1	5
	0,5672	55,74	55,7			0,1707	67,60	401,9	
255-Abrera	0,5027	67,03	157,4	3	096-Vilanova del Camí	0,4762	61,25	86,8	16
	0,5319	68,27	164,6			0,4911	62,30	91,5	
036-Vilanova del Camí	0,4770	55,76	57,9	6	156-Abrera	0,5005	60,11	75,4	4
	0,4969	57,13	61,9			0,5079	60,57	77,1	
	0,5062	55,86	55,0			0,5192	59,88	71,4	
036-Piera	0,4768	64,21	112,2	13	156-Vilanova del Camí	0,4886	68,08	111,3	12
	0,5468	67,62	127,8			0,5167	66,28	91,2	
	0,5473	69,28	145,4			0,5239	66,37	90,6	
036-Viladecavalls	0,4943	79,93	370,6	7	156-Calaf	0,4617	66,18	101,2	12
	0,5206	80,91	379,9			0,4656	66,14	100,1	
	0,5438	79,85	334,7			0,4752	69,00	123,1	
036-Calaf	0,5045	62,61	93,4	3	156-Castellbell	0,1859	69,24	320,7	
	0,5187	63,49	97,5			0,2172	72,79	364,0	

(continuació de la taula 5.13)

CODI-ORIGEN	PES (G)	H (MV)	C _{s2} - (PPM)	RSD%	CODI-ORIGEN	PES (G)	H (MV)	C _{s2} - (PPM)	RSD%
156-Castellbell	0,2501	73,52	335,0	6	077-Vilanova del Camí	0,5397	67,81	107,1	
156-Viladecavalls	0,4786	82,72	363,8	8	077-Castellbell	0,2048	71,02	365,8	4
	0,4925	82,33	342,8			0,2199	71,85	364,4	
	0,4982	84,39	399,1			0,2278	71,53	342,7	
077-Abrera	0,4832	73,66	200,0	4	077-Viladecavalls	0,4225	85,77	585,0	15
	0,4883	72,86	178,1			0,4259	89,01	754,2	
	0,5347	74,20	181,3			0,4456	89,80	768,5	
077-Vilanova del Camí	0,4753	67,54	118,9	8		0,4547	86,90	596,1	
	0,5100	66,62	102,9						

Taula 5.14: Interval de concentració del calibratge i paràmetres de resposta (per ajust lineal) emprats per a la interpolació de les mostres de la taula 5.13.

CODI MOSTRA	DATA	INTERVAL CALIBRATGE (PPM)	ORDENADA (MV)	PENDENT (MV/DÈC)	R ²
255	25-05-04	3,6-2083	4,75	28,31	0,9980 (n=8)
036	03-06-04	3,6-2083	4,51	29,41	0,9998 (n=6)
096	09-06-04	2,6-2083	5,87	28,88	0,9997 (n=8)
156	15-06-04	2,6-2083	9,31	28,89	0,9985 (n=8)
077	07-07-04	1,8-1441	9,11	28,45	0,9995 (n=9)

Comentaris:

- Les anàlisis es duen a terme primer als laboratoris de la Junta de Residus a Montmeló i, posteriorment, a la Universitat Autònoma de Barcelona.
- No s'ha detectat cap contaminació entre mostres al nivell de concentracions avaluats per efecte de la desorció d'anàlit retintut en la membrana.
- No s'observa un increment de la deriva del potencial de l'elèctrode quan s'analitzen les mostres reals.
- Les mostres de Castellbell presenten un contingut de carbonat/hidrogencarbonat elevat. En acidificar-les es formen bombolles de diòxid de carboni. De forma sistemàtica es pesa menys quantitat de llot per minimitzar la dispersió de la suspensió en tota la cambra donadora i evitar l'obturació de la membrana difusora.

De la taula 5.13, si ens fixem en l'exemple ombrejat, s'observa que encara que la variació en pes no és significativa s'obté una oscil·lació il·lògica del senyal. Aquest fet repercuteix en la repetibilitat del resultat final. Tot i que la precisió en l'anàlisi de patrons líquids és molt bona, de forma general augmenta l'incertesa en l'anàlisi de mostres sòlides a causa de l'heterogeneïtat del llot analitzat. Es considera que el resultat final està subjecte a la representativitat de la fracció de mostra analitzada. Modificar el pes en la presa de mostra (valor delimitat entre 0,1-0,6 g) no representa una millora significativa en els resultats.

L'estimació de la repetibilitat dels resultats es realitza mitjançant el càlcul de la RSD% i els valors oscilen entre 1-18% pel mètode PFIP. El següent gràfic té la intenció de mostrar quin dels mètodes té més precisió segons els resultats de les mostres. S'aprofita la idea d'elaboració d'un histograma per definir quina és la distribució de RSD% dels mètodes utilitzats (v. dades del mètode de referència a la taula 5.15) i avaluar quin és l'ordre de la incertesa per a cada mètode (figura 5.33). Es delimita l'extrem superior, inferior i l'interval de classe amb les dades que proporciona el mètode PFIP. Aquests intervals es mantenen per a la distribució del RSD% del mètode de comparació. El mètode PFIP té un 29% dels valors en l'interval de 1-4,4%. En canvi, en el mètode de referència, un 50% de les dades tenen una variabilitat superior al 18%.

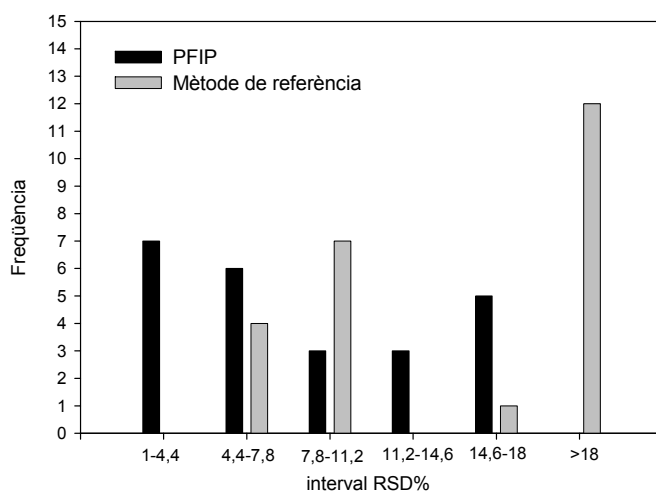


Figura 5.33 Distribució dels valors de RSD% obtinguts en l'anàlisi de mostres reals.

La dificultat d'experimentació amb aquest tipus de mostra es veu ponderada quan es realitza la determinació del sulfur amb el mètode de referència. El mètode d'extracció usat no assegura una recuperació repetitiva del sulfur en realitzar un duplicat de la mostra, bàsicament perquè no disposa d'un sistema d'agitació del baló de reacció. En la taula 5.15 es senyala en negreta les mostres analitzades pel mètode de referència que tenen un $RSD\% \geq 20$.

Taula 5.15: Resultats de les mesures per a mostres reals segons el mètode PFIP i el mètode de referència.

CODI-PROCEDÈNCIA	RSD% _{FIPP} (repeticions)	PFIP [S ²],(ppm)	BM [S ²],(ppm)	RSD% _{BM} (n=2)	BM _{CORR}	Er% ^A
255-Monistrol	18 (3)	29	50	20	50	-42
255-Viladecavalls	10 (3)	388	449	6	449	-14
255-Piera	8 (3)	221	304	8	304	-27
255-Vilanova del Camí	16 (3)	64	119	10	119	-46
255-Abrera	3 (2)	161	97	10	97	66
036-Vilanova del Camí	6 (4)	58	66	32	81	-28
036-Piera	13 (3)	128	162	34	201	-36
036-Viladecavalls	7 (3)	362	508	10	508	-29
036-Calaf	3 (2)	96	114	8	114	-16
036-Abrera	1 (2)	857	994	10	994	-14
036-Castellbell	16 (4)	321	662	4	662	-52
096-Abrera	8 (2)	1709	1447	38	1870	-9
096-Viladecavalls	1.2 (2)	643	597	7	597	8
096-Castellbell	5 (2)	388	293	40	375	3
096-Vilanova del Camí	16 (3)	82	135	5	135	-39
156-Abrera	4 (3)	75	7	>50	13	477
156-Vilanova del Camí	12 (3)	98	79	35	98	0
156-Calaf	12 (3)	108	78	41	100	8
156-Castellbell	6 (3)	340	428	8	428	-21
156-Viladecavalls	8 (3)	369	147	>50	388	-5
077-Abrera	4 (3)	184	184	31	225	-18
077-Vilanova del Camí	8 (3)	110	118	>50	167	-34
077-Castellbell	4 (3)	358	293	16	293	22
077-Viladecavalls	15 (3)	676	439	22	508	33
INTERVAL DE CONCENTRACIONS		29-1709	7-1447		13-1870	

A) Er%=[(PFIP-BM_{corr})/BM_{corr}] \times 100

L'elevat error obtingut és independent del nivell de concentració de la mostra i de l'origen. En alguns casos es va detectar que la mostra no reaccionava totalment en el baló de reacció. Aleshores, quan s'obté un RSD% superior a 20 s'agafa per defecte el valor de concentració més elevat que donarà una estimació més "fiable" de la concentració real de sulfur en la mostra. La columna *BMcorr* de la taula 5.15 indica la concentració de la mostra segons el mètode Blau de metilè i es recalca en negreta el valor corregit d'aquelles mostres amb una elevada incertesa.

5.3.8.3 ANÀLISI ESTADÍSTICA DE RESULTATS

L'objectiu del següent estudi és la comparació dels resultats a fi d'establir el grau de rellevància de les diferències obtingudes. La següent taula 5.16 presenta els resultats de la comparació dels mètodes utilitzant com a model d'ajust el mètode de mínims quadrats ordinaris (MQO). Aquest és el mètode de regressió més simple i àmpliament utilitzat en estudis de comparació, i està subjecte a uns requeriments teòrics específics.⁸⁰ Ara bé, la validesa dels paràmetres de regressió està condicionada per la qualitat de les dades analítiques i, per tant, cal ser minuciosament interpretada.⁸¹ Aquesta eina estadística s'acostuma a utilitzar quan l'interval de concentracions a comparar és ampli, un nombre de mostres superior a 10 i distribuïdes uniformement en tot l'interval. De forma general, els mètodes de regressió aporten una major informació ja que detecta diferents tipus d'errors sistemàtics.⁴²

Si cada mostra condueix a un resultat idèntic amb els dos mètodes analítics, la recta de regressió tindrà un valor d'ordenada 0 i un pendent de 1. Aquest model de regressió MQO troba el coeficient de regressió que millor s'ajusta als punts experimentals (x_i, y_i) . MQO segueix un criteri pel qual es minimitza una funció de les distàncies residuals entre els valors experimentals de la variable resposta y_i i els valors predits \hat{y}_i . D'acord amb això, es considera que les variàncies només es donen en un dels eixos: els errors aleatoris són despreciables en x i predominants en y .

Les dades per a la comparació de mètodes són les subministrades en la taula 5.15. De forma general, es pot concloure que l'ajust obtingut amb les dades *BMcorr* millora (l'error típic disminueix) i, per tant, l'incertesa en l'estimació del valor de la pendent i ordenada es redueix (v. dades test 1 i test 2). A més a més, augmenta el coeficient de correlació i el valor estimat de la pendent s'apropa més a 1.

Atès que el mètode d'anàlisi proposat en aquest treball és més precís, es realitza la parametrització inversa: el mètode PFIP es representa en l'eix de les x .

Taula 5.16: Dades de regressió en la comparació de mètodes. El càlcul del valor del pendent i l'ordenada del mètode ortogonal (DM) es realitza amb un software complementari per a Microsoft Excel denominat Analyse-it subministrat per analyse-it.com.

Test	Sy/x _{dir}	r _{OLR}	Pendent			Ordenada (mg·kg ⁻¹)		
			MQO _{dir}	MQO _{inv}	^a DM	MQO _{dir}	MQO _{inv}	DM
1	131	0,936	1,01 (± 0,17)	0,86 (± 0,15)		1,73 (± 79)	41,63 (± 70)	
2	99	0,970	0,89 (± 0,10)	1,05 (± 0,12)		-0,02 (± 52)	21,49 (± 56)	
2					0.917 (±0.10)			-9,17 (±54)

NOTA: no s'arrodoneix a xifres significatives per poder comparar els valors entre els diferents mètodes de regressió. Dades (de la taula 5.15): test 1: FIPP, BM ; test 2: FIPP, BMcorr. Entre parèntesis, l'error per a un interval de confiança del 95%.

En la figura 5.34 es pot visualitzar gràficament l'ajust de la regressió directa i inversa. S'observa un cert biaix en el valor de la ordenada en MQO inversa. Aquest valor indica que el mètode de referència subministra un resultat superior que el mètode PFIP per una quantitat fixa, tal i com ho corrobora el signe dels valors d'error relatiu de la taula 5.15. Aquests resultats podrien tenir alguna relació amb la pèrdua progressiva del sulfur de la mostra. Malgrat això, les dades estadístiques, considerant un nivell de confiança del 95%, mostren que no hi ha diferències significatives entre els mètodes comparats.

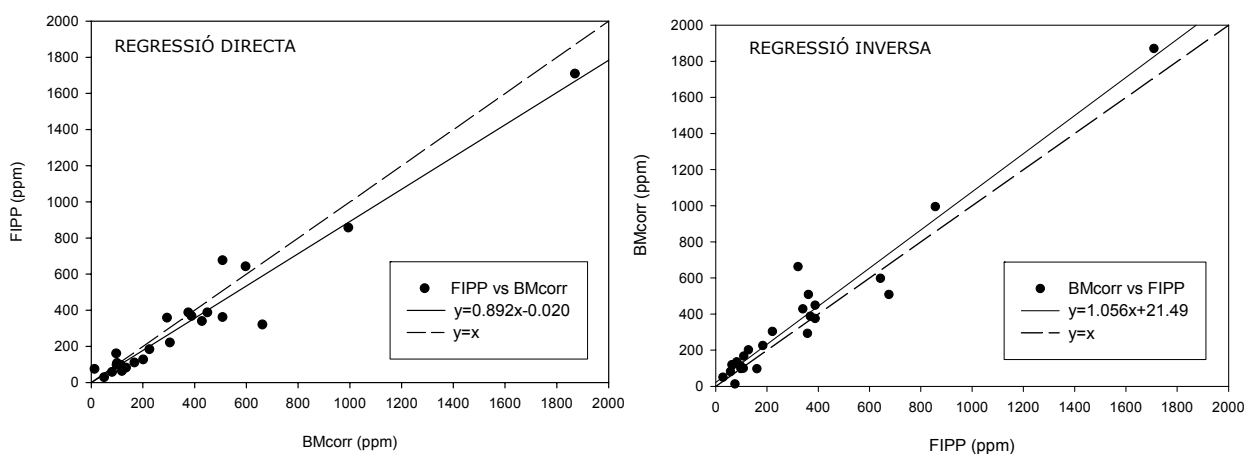


Figura 5.34 Gràfics de regressió directa i inversa en la comparació de mètodes.

Normalment els resultats dels mètodes de comparació presenten variances a causa dels errors en la realització de les mesures. Per aquest motiu aquells mètodes de regressió que consideren també les variances dels errors comesos en el mètode de referència són els més adequats. A continuació es realitza la comparació segons el mètode *Deming* (DM) per corroborar la bondat dels resultats anteriors (taula 5.16). Aquest mètode assumeix que les mesures d'ambdós mètodes estan subjectes a errors aleatoris. Aquest seria un model de regressió tipus II, concretament el mètode de mínims quadrats ortogonals, que fa mínima la suma dels quadrats de les distàncies ortogonals (en sentit perpendicular) dels punts de la recta, és a dir, que els errors en ambdues variables són minimitzats simultàniament.^{82,83} Aquesta regressió continua demostrant que no existeixen diferències significatives entre els mètodes comparats per a un nivell de confiança del 95%. Els valors de pendent i ordenada proporcionats pel aquest mètode no difereixen dels obtinguts per MQO (test 2), i ens permet concloure la bona estimació dels paràmetres per MQO inclús quan els dos mètodes analítics estan subjectes a errors aleatoris apreciables. Considerant que existeix una degradació de la mostra (per l'oxidació de l'ió sulfur) durant el procés d'anàlisi i que l'anàlisi per PFIP és posterior (6 hores) al mètode de referència es pot considerar que hi ha una molt bona concordança entre les dades.

5.3.8.4 REPRODUCTIBILITAT

Un altre aspecte a considerar és com varien els paràmetres de resposta del sistema al llarg del temps. L'evolució de les propietats de l'elèctrode es constata mitjançant la realització de calibratges continus.

L'interval de calibratge s'exten en més de dos dècades de concentració i els valors representats en la figura 5.35 corresponen al pendent del calibratge de l'elèctrode amb el sistema PFIP. Els calibratges realitzats al llarg de quatre mesos, presenten un coeficient de correlació (r) entre 0,996-0,999, el que indica la precisa estimació del valor de sensibilitat de la figura 5.35 (error (RSD%) entre 0,5-2). En la figura 5.35 es mostra la variació de la sensibilitat d'un dels elèctrodes en un període de quatre mesos. Si es calcula la mitjana s'obté 27,0 mV/dèc. amb un RSD%=6 (n=24), aquest lleuger augment de l'error s'aclareix amb una anàlisi de l'evolució de la sensibilitat de l'elèctrode.

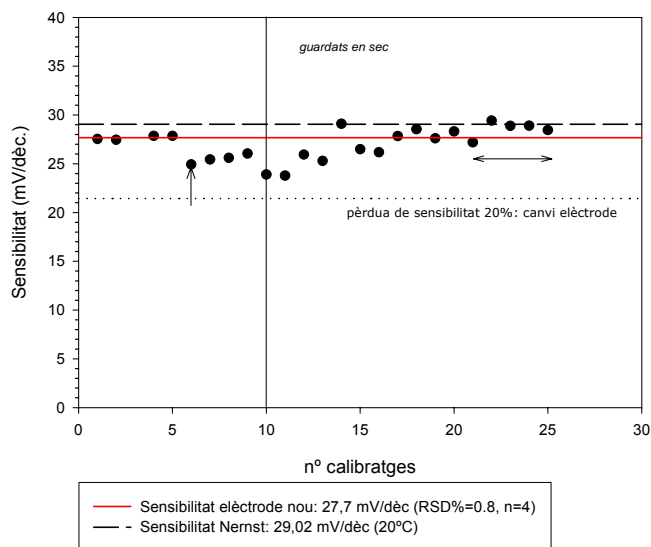


Figura 5.35 Evolució de la sensibilitat de l'elèctrode al llarg del temps. Les fletxes indiquen que entre els calibratges s'han realitzat anàlisis de mostres reals.

En vermell es defineix la sensibilitat de l'elèctrode tot just construït i condicionat en una solució 10^{-2} M S^{2-} (14 hores). La fletxa en vertical indica la disminució de la sensibilitat després de l'anàlisi de mostres reals. El gràfic queda delimitat per una línia contínua vertical que indica un canvi en la forma de conservació dels elèctrodes. De forma habitual, després de la realització d'un calibratge o de l'anàlisi de mostres, es fa passar aigua MilliQ per tot el sistema per netejar-lo. L'elèctrode indicador juntament amb el referència són guardats en la solució de rentat en el mateix circuit de fluids.

Per evitar l'enverinament de l'elèctrode de Ag_2S per clorurs^[X] de la solució de la camisa interna de l'elèctrode de referència, es decideix guardar l'elèctrode selectiu en sec i reservar l'elèctrode de referència fora del sistema de flux fins al moment de la mesura.

Experimentalment, s'observa que a partir d'aquest moment l'elèctrode sofreix una millora ascendent de la sensibilitat i no es veu malmesa la resposta d'aquest durant un període d'anàlisi continu de mostres reals (període indicat amb la fletxa horitzontal). Aquest protocol de conservació juntament amb el calibratge continu dels elèctrodes suposa un condicionament progressiu de la membrana que justificaria aquesta evolució. Possiblement aquests resultats estiguin relacionats amb una lenta recuperació de la superfície electroactiva.

^{X)}DE MARCO observa la fotooxidació d'una membrana de sulfur de plata en una solució de clorur sòdic i en presència de llum.²⁶

Com ja es va comentar en el capítol anterior es pot condicionar l'elèctrode o realitzar un polit de la superfície sensora quan la pèrdua de sensibilitat sigui aproximadament del 20% o per millorar la precisió intermèdia i robustesa del dispositiu al llarg del temps. Això ens permetria realitzar el calibratge del dispositiu en un espai de temps major a fi d'obtenir un major grau d'operativitat.

5.3.9 Aplicació de la informació

Els següents gràfics mostren l'evolució de la concentració del sulfur del fang analitzat en diferents EDARs. La concentració de sulfur pot variar en funció dels molts paràmetres com la càrrega de l'afluent, variable segons l'època de l'any (vacances, èpoques de pluja), avaries en l'EDAR entre altres. El sistema analític proposat possibilita treballar amb mostres on la concentració del fang és relativament constant (variabilitat de la concentració de sulfur: 8%, EDAR Viladecavalls) o detectar episodis d'elevada concentració de sulfur en el fang com en l'EDAR d'Abrera.

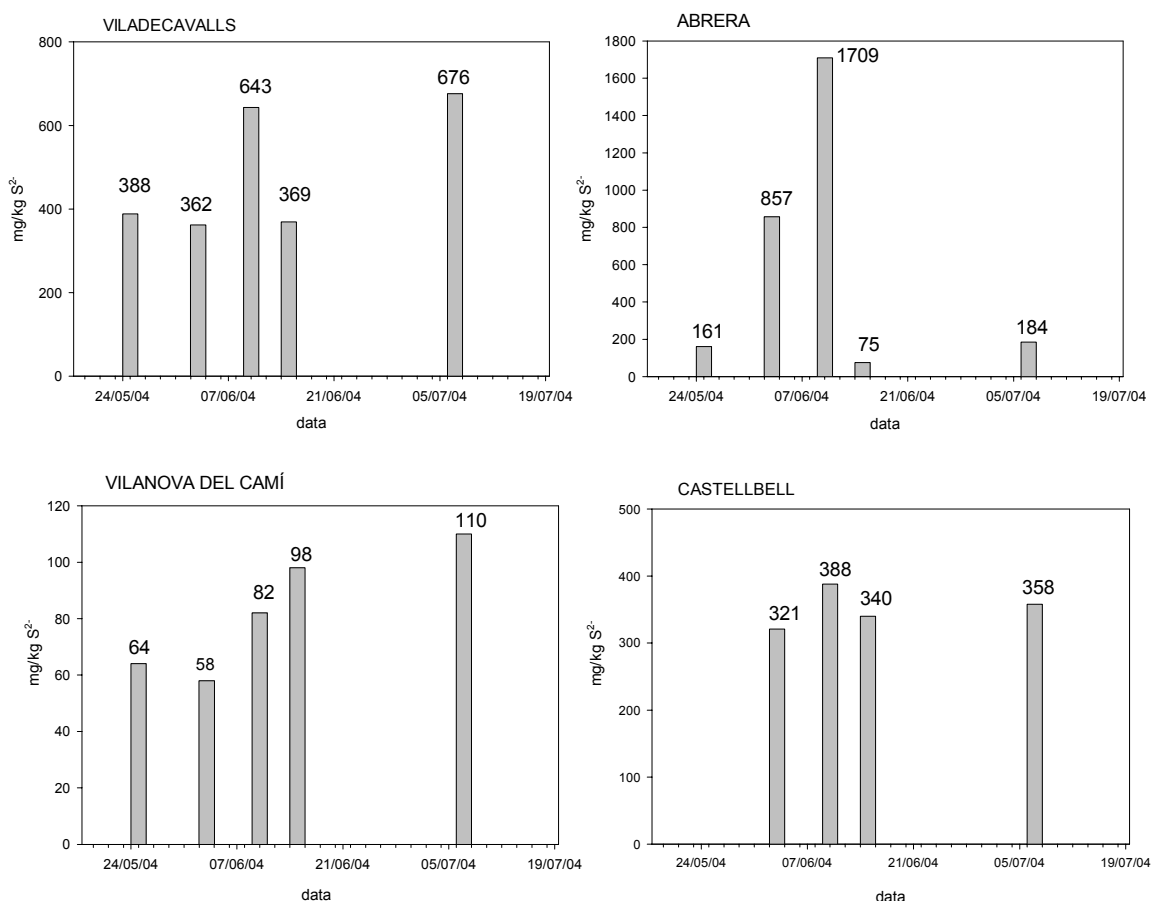


Figura 5.36 Evolució de la concentració de sulfur segons el mètode PFIP en diferents EDARs durant el període d'avaluació.

La taula 5.17 mostra que aquest tipus de fang, si no es manté en unes condicions anaeròbiques, pot patir una pèrdua significativa del sulfur de la mostra. El temps d'exposició a condicions ambientals és durant la manipulació de la mostra per a la realització de l'anàlisi.

Taula 5.17: Estabilitat de les mostres analitzades (ppm). Entre parèntesis el valor de RSD% (nombre de repeticions per mostra: n=2 en (I); n=3 en (II)). (y, és el valor d'alçada de pic i x, és $\log \cdot C_{S_2}$). BM (Blau de metilè) i PFIP (mètode proposat).

DATA ANÀLISI	09-06-04 BM	09-06-04 PFIP (I)	10-06-04 PFIP (II)	Pèrdua [(II-I)/II]×100
CALIBRATGE		$y=5,9 (10) + 29,0 (1) x$	$y=11 (10) + 26,7(2) x$	
MOSTRA: CASTELLBELL	293	388 (5)	228 (3)	(-)41%
MOSTRA: VILADECAVALLS	597	643 (1,2)	444 (11)	(-)31%
MOSTRA: ABRERA	1870	1708 (8)	698 (-)	(-)59%

Aquest temps s'exten al llarg del dia, un cop realitzada la pesada de la mostra, es tapa el pot contenidor i es manté a temperatura ambient fins al pròxim anàlisi. Les mostres poden haver estat una mitjana de 10 h a temperatura ambient. D'un dia per altre la mostra es va guardar a 4°C. Considerant-ho com un problema analític i per garantir fiabilitat dels resultats caldrà aplicar mesures preventives durant la manipulació, transport i conservació a llarg plaç de les mostres per minimitzar la pèrdua de sulfur per oxidació, per traces metàl·liques del propi fang o per volatilització.^{18,31,78}

5.4 CONCLUSIONS

Les conclusions més rellevants del present treball són:

1 Després de l'avaluació de la resposta de l'elèctrode de sulfur de membrana homogènia, es conclou que és necessari treballar amb un medi antioxidant (SAOB) i amb una concentració de sulfur de fons. La composició seleccionada garanteix una força iònica constant en el moment de la mesura.

2 La metodologia usada per a la construcció dels elèctrodes tubulars és robusta, tal i com es dedueix en l'estudi de reproductibilitat.

3 La cel·la de pervaporació construïda per a l'anàlisi de mostres sòlides consta de dues cambres principals: una cambra donadora i una acceptora. La cambra donadora consta d'una part inferior extraïble que permet realitzar la presa de mostra sense ser necessària la parada de flux del sistema. Es desenvolupa i s'optimitza un sistema de flux que integra la cel·la de pervaporació. Queda automatitzat tot el procediment d'anàlisi menys el mostreig i el condicionament (homogenització).

4 S'ha definit un procediment de calibratge amb solucions patró de sulfur sòdic per realitzar la interpolació dels senyals obtinguts en les anàlisis de mostres de llot sota idèntiques condicions experimentals. Les condicions d'anàlisi són reproduïbles, la repetitivitat en l'anàlisi de patrons líquids és inferior al 2% i, per a l'anàlisi de sòlids, aquest valor està condicionat a la heterogeneïtat del llot analitzat (pot oscil·lar entre 1-18%).

5 El deteriorament de la membrana provoca que la transferència de massa disminueixi sobretot a baixes concentracions. S'ha determinat un protocol de manteniment per garantir la fiabilitat dels resultats. També, s'ha observat que la retenció d'analit en la membrana provoca contaminació creuada entre mostres. La inspecció visual dels registres, quan s'analitza alternativament mostres de concentració molt dispar, ajudarà a identificar falços positius en l'anàlisi de mostres reals.

6 L'etapa de pervaporació incrementa la selectivitat del mètode eliminant directament la possible interferència del mercuri, que queda en la solució donadora. S'ha observat una baixa interferència de l'ió cianur.

7 Els resultats obtinguts en la comparació de mètodes i tenint en compte la complexitat de la matriu, permeten assegurar que el sistema analític proposat és una molt bona alternativa al mètode Blau de metilè (amb prèvia extracció a reflux del sulfur) ja que el procediment és més simple i es pot automatitzar, la precisió millora (valor condicionat principalment a la heterogeneïtat del llot analitzat) i permet una major freqüència d'anàlisi^[X1] a un menor cost.

^{X1)} Temps d'anàlisi aproximat BM amb extracció a reflux: 1h 15 min per mostra: freqüència aproximada: 0.8 h⁻¹.

5.5 BIBLIOGRAFIA

1. Departament de Medi ambient i Habitatge. Qué és una depuradora? <http://www.gencat.net/mediamb/ea/virtual/balaguer2.htm> . 2005.
2. Englande, A. J.; Reimers, R. S. "Biosolids management - sustainable development status and future direction". *Water Science and Technology* 44, núm.10 (2001): 41-46.
3. Capodaglio, A. G.; Conti, F.; Pelosi, G. et al. "Assessing the environmental impact of WWTP expansion: odour nuisance and its minimization". *Water Science and Technology* 46, núm.4-5 (2002): 339-346.
4. Reyes, G.; Hernández, I.; and Massagué, G. Algunes actuacions sobre l'impacte d'olors a Catalunya. Suport a la gestió ambiental d'activitats al municipi . 2001.
5. Petrovic, M.; Barceló, D. "Analysis and fate of surfactants in sludge and sludge-amended soils". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 23, núm.10-11 (2004): 762-771.
6. Farré, M.; Barceló, D. "Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis". *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 22, núm.5 (2003): 299-310.
7. European Environment Agency. Generation and treatment of sewage sludge (2001). http://themes.eea.eu.int/Environmental_issues/waste . 13-7-2005.
8. During, R. A.; Gath, S. "Utilization of municipal organic wastes in agriculture: where do we stand, where will we go?". *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde* 165, núm.4 (2002): 544-556.
9. Tarracón-Cerdà, D. "Alternatives de fertilització per a la rehabilitació de sòls degradats: aplicació de fang fresc, compostat i d'assecatge tèrmic". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 2004. Tesi Doctoral.
10. Smith, M. T. E.; Tibbett, M. "Nitrogen dynamics under *Lolium perenne* after a single application of three different sewage sludge types from the same treatment stream". *Bioresource Technology* 91, núm.3 (2004): 233-241.
11. Unió Europea. *Working document on sludge 3rd draft*. <http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/workingdoc3.htm> . 15-7-2005.
12. EUPGV. Tècniques de minimització. Tractament de fangs. <http://biblioteca.upc.es/ambit/info/documents/GAD/Eupvg/> . 13-7-2005.
13. Puig comparecerà en el parlament para explicar las muertes de Teià. *El Mundo* . 5-6-2002.
14. Sekerka, I.; Lechner, J. F. "The response of the sulfide-selective electrode to sulfide, iodide and cyanide". *Analytica Chimica Acta* 93, (1977): 139-144.
15. Van Staden, J. F. "Determination of sulfide using flow-injection analysis with a coated tubular solid-state silver sulfide ion-selective electrode". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 113, núm.6 (1988): 885-889.
16. Glaister, M. G.; Moody, G. J.; Nash, T. et al. "The stability of sulfide antioxidant buffer". *Analytica Chimica Acta* 165, (1984): 281-284.
17. García-Calzada, M.; Marban, G.; Fuertes, A. B. "Potentiometric determination of sulfur in solid samples with a sulfide selective electrode". *Analytica Chimica Acta* 380, núm.1 (1999): 39-45.
18. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 4500-S²⁻ SULFIDE*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
19. Pawlak, Z.; Pawlak, A. S. "Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in

- environmental samples". *Talanta* 48, núm.2 (1999): 347-353.
20. Bermejo Martínez, F. *Química analítica general, cuantitativa e instrumental*. 1 vol. 7ª ed., 1990.
 21. Ruzicka, J.; Lamm, C. G. "Selectrode-the universal ion-selective solid-state electrode. I. Halides". *Analytica Chimica Acta* 54, núm.1 (1971): 1-12.
 22. Lima, J. L. F.; Machado, A. A. S. C. "Construction and evaluation of halide-selective electrodes supported by conductive resins". *Revista Portuguesa de Química* 21, núm.3-4 (1979): 153-178.
 23. Ferreira, I. M. P. L.; Lima, J. L. F. C. "Tubular potentiometric detector for flow injection based on homogeneous crystalline membranes sensitive to copper, cadmium and lead". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 119, núm.2 (1994): 209-212.
 24. Koebel, M. "Standard potentials of solid-state metal ion-selective electrodes". *Analytical Chemistry* 46, núm.11 (1974): 1559-1563.
 25. Van Staden, J. F. "Response time phenomena of coated open-tubular solid state silver halide selective electrodes and their influence on sample dispersion in flow-injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 261, núm.1-2 (1992): 381-390.
 26. De Marco, R.; Cattrall, R. W.; Liesegang, J. et al. "Surface studies of the silver sulfide ion selective electrode membrane". *Analytical Chemistry* 62, núm.21 (1990): 2339-2346.
 27. Barquero, E. J. "Disseny, construcció i avaluació d'analitzadors per a la monitorització mediambiental". Bellaterra: Univ. Autònoma de Barcelona, 2001. Tesi Doctoral.
 28. Van den Winkel, P.; Mertens, J.; Massart, D. L. "Streaming potentials in automatic potentiometric systems". *Analytical Chemistry* 46, núm.12 (1974): 1765-1768.
 29. Hseu, T. M.; Rechnitz, G. A. "Analytical study of a sulfide ion-selective membrane electrode in alkaline solution". *Analytical Chemistry* 40, núm.7 (1968): 1054-1060.
 30. Pungor, E. *Ion-Selective Electrodes 5*. Budapest: Pergamon Press, New York; Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989.
 31. Lawrence, N. S.; Davis, J.; Compton, R. G. "Analytical strategies for the detection of sulfide: a review". *Talanta* 52, núm.5 (2000): 771-784.
 32. Alegret, S.; Alonso, J.; Bartroli, J. et al. "Flow injection system for on-line potentiometric monitoring of ammonia in freshwater streams". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 114, núm.11 (1989): 1443-1447.
 33. De Mattos, I. L.; Queiroz, R. R. U. "Pervaporation: a non-chromatographic continuous separation technique". *Química Nova* 21, núm.2 (1998): 202-205.
 34. Van Staden, J. F. "Effect of coated open-tubular inorganic-based solid-state ion-selective electrodes on dispersion in flow injection". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 115, núm.5 (1990): 581-585.
 35. Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D. *Flow-injection analysis. Principles and Applications*. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1987.
 36. Glaister, M. G.; Moody, G. J.; Thomas, J. D. R. "Studies on flow injection analysis with sulfide ion-selective electrodes". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 110, núm.2 (1985): 113-119.
 37. Trojanowicz, M.; Matuszewski, W. "Limitation of linear response in flow-injection systems with ion-selective electrodes". *Analytica Chimica Acta* 138, (1982): 71-79.
 38. Pungor, E.; Tóth, K.; Papay, M. K. et al. "The surface morphology of ion-selective membrane electrodes. Part 2. Studies on the copper(II)-selective electrode". *Analytica Chimica Acta* 109, núm.2 (1979): 279-290.

39. Gulens, J.; Ikeda, B. "Effects of surface heterogeneity on the sensitivity of sulfide ion-selective electrodes". *Analytical Chemistry* 50, núm.6 (1978): 782-787.
40. Muller, B.; Stierli, R. "In situ determination of sulfide profiles in sediment porewaters with a miniaturized Ag/Ag₂S electrode". *Analytica Chimica Acta* 401, núm.1-2 (1999): 257-264.
41. Morf, W. E.; Lindner, E.; Simon, W. "Theoretical Treatment of Dynamic-Response of Ion-Selective Membrane Electrodes". *Analytical Chemistry* 47, núm.9 (1975): 1596-1601.
42. J.C.Miller; J.N.Miller *Estadística para Química Analítica Segunda Edición*. Addison-Wesley Iberoamerican, s.a., 1993. Versió en espanyol de l'obra Statistics for Analytical Chemistry, second edition, 1988
43. Papaefstathiou, I.; Luque de Castro, M. D. "Integrated Pervaporation/Detection: Continuous and Discontinuous Approaches for Treatment/Determination of Fluoride in Liquid and Solid Samples". *Analytical Chemistry* 67, núm.21 (1995): 3916-3921.
44. Garcia-Garrido, J. A.; Luque de Castro, M. D. "Determination of trimethylamine in fish by pervaporation and photometric detection". *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 122, núm.7 (1997): 663-666.
45. De Mattos, I. L.; Luque de Castro, M. D.; Valcarcel, M. "Pervaporation: an integrated evaporation/gas-diffusion approach to analytical continuous separation techniques". *Talanta* 42, núm.5 (1995): 755-763.
46. Galban, J.; Sanz-Vicente, I.; Castillo, J. R. et al. "Integrated analytical pervaporation-gas-phase absorptiometry: theoretical aspects and applications". *Analytica Chimica Acta* 434, núm.1 (2001): 81-93.
47. Mataix, E.; Luque de Castro, M. D. "Sequential determination of total and volatile acidity in wines based on a flow injection-pervaporation approach". *Analytica Chimica Acta* 381, núm.1 (1999): 23-28.
48. Sheikheldin, S. Y.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. et al. "Determination of phenol in water by pervaporation-flow injection analysis". *Analytica Chimica Acta* 419, núm.1 (2000): 9-16.
49. Satienperakul, S.; Sheikheldin, S. Y.; Cardwell, T. J. et al. "Pervaporation-flow injection analysis of phenol after on-line derivatisation to phenyl acetate". *Analytica Chimica Acta* 485, núm.1 (2003): 37-42.
50. Wang, L.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. et al. "Pervaporation-flow injection determination of ammonia in the presence of surfactants". *Analytica Chimica Acta* 416, núm.2 (2000): 177-184.
51. Rupasinghe, T.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. et al. "Pervaporation-flow injection determination of arsenic based on hydride generation and the molybdenum blue reaction". *Analytica Chimica Acta* 445, núm.2 (2001): 229-238.
52. Sheikheldin, S. Y.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. et al. "Determination of Henry's law constants of phenols by pervaporation-flow injection analysis". *Environmental science & technology* 35, núm.11: 178-181.
53. Wang, L.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. et al. "Determination of ammonia in beers by pervaporation flow injection analysis and spectrophotometric detection". *Talanta* 60, núm.6 (2003): 1269-1275.
54. Rupasinghe, T.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W. et al. "Determination of arsenic by pervaporation-flow injection hydride generation and permanganate spectrophotometric detection". *Analytica Chimica Acta* 510, núm.2 (2004): 225-230.
55. Papaefstathiou, I.; Luque de Castro, M. D. "Approaches for improving the precision and sensitivity of continuous pervaporation processes". *Analytical Letters* 28, núm.11 (1995): 2063-2076.
56. Papaefstathiou, I.; Luque de Castro, M. D.; Valcarcel, M. "Flow-injection/pervaporation coupling for the determination of sulfide in kraft liquors". *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 354, núm.4

- (1996): 442-446.
57. Bowles, K. C.; Ernste, M. J.; Kramer, J. R. "Trace sulfide determination in oxic freshwaters". *Analytica Chimica Acta* 477, núm.1 (2003): 113-124.
 58. Luque de Castro, M. D.; Papaefstathiou, I. "Analytical pervaporation: a new separation technique". *TrAC, Trends in Analytical Chemistry* 17, núm.1 (1998): 41-49.
 59. Van Den Hoop, M. A. G. T.; Den Hollander, H. A.; Kerdijk, H. N. "Spatial and seasonal variations of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments". *Chemosphere* 35, núm.10 (1997): 2307-2316.
 60. Hsieh, Y. P.; Shieh, Y. N. "Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies". *Chemical Geology* 137, núm.3-4 (1997): 255-261.
 61. Solar Fornazzari, J. A.. Estudio fenomenológico de la recuperación de un residuo industrial líquido minero ácido. <http://tamarugo.cec.uchile.cl/~btccursos/titulo/memorias/2003.htm> . 2004.
 62. Gas absorption. Module 4:Liquid Characteristics. http://www.epin.ncsu.edu/apti/ol_2000/module4/absorption/absofram.htm. 2-11-2004.
 63. Carroll, J. J. A discussion of the effect of pH on the solubility of hydrogen sulfide. <http://www.telusplanet.net/public/jcarroll/ION.HTM>. 8-11-2004.
 64. Kuban, V.; Dasgupta, P. K. "Selective determination of gases by two-stage membrane-differentiated flow injection analysis. Determination of trace hydrogen cyanide in the presence of large concentrations of hydrogen sulfide". *Analytical Chemistry* 64, núm.10 (1992): 1106-1112.
 65. Mattos, I. L.; Luque de Castro, M. D. "Study of mass-transfer efficiency in pervaporation processes". *Analytica Chimica Acta* 298, núm.2 (1994): 159-165.
 66. Papaefstathiou, I.; Tena, M. T.; Luque de Castro, M. D. "Online pervaporation separation process for the potentiometric determination of fluoride in "dirty" samples". *Analytica Chimica Acta* 308, núm.1-3 (1995): 246-252.
 67. Sulistyarti, H.; Cardwell, T. J.; Luque de Castro, M. D. *et al.* "On-line determination of cyanide in the presence of sulfide by flow injection with pervaporation". *Analytica Chimica Acta* 390, núm.1-3 (1999): 133-139.
 68. Vallejo, B.; Richter, P.; Toral, I. *et al.* "Determination of sulfide in liquid and solid samples by integrated pervaporation-potentiometric detection". *Analytica Chimica Acta* 436, núm.2 (2001): 301-307.
 69. González-Rodríguez, J.; Pérez-Juan, P.; Luque de Castro, M. D. "Method for monitoring urea and ammonia in wine and must by flow injection-pervaporation". *Analytica Chimica Acta* 471, núm.1 (2002): 105-111.
 70. Kamogawa, M. Y.; Nogueira, A. R. A.; Miyazawa, M. *et al.* "Determination of soil calcareous efficiency using flow system with pervaporative separation". *Analytica Chimica Acta* 438, núm.1-2 (2001): 273-279.
 71. van Griethuysen, C.; Gillissen, F.; Koelmans, A. A. "Measuring acid volatile sulfide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration". *Chemosphere* 47, núm.4 (2002): 395-400.
 72. Pacey, G. E.; Hollowell, D. A.; Miller, K. G. *et al.* "Selectivity Enhancement by Flow-Injection Analysis". *Analytica Chimica Acta* 179, (1986): 259-267.
 73. Kuban, V. "Gas diffusion/permeation flow injection analysis. Part I. Principles and instrumentation". *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 23, núm.5 (1992): 323-354.

-
74. Syed, A., Boblak, P., Capili, E., and Milidovich, S.. Membrane separation and ultrafiltration. <http://vienna.che.uic.edu/teaching/che396/sepProj/FinalReport.pdf> . 11-11-2004.
 75. Tryzell, R.; Karlberg, B. "Efficiency and response studies on gas diffusion manifolds in flow-injection systems". *Analytica Chimica Acta* 308, núm.1-3 (1995): 206-213.
 76. Veselý, J.; Jensen, O. J.; Nicolaisen, B. "Ion-selective electrodes based on silver sulfide". *Analytica Chimica Acta* 62, núm.1 (1972): 1-13.
 77. Brunt, K. "Rapid determination of sulfide in waste waters by continuous flow analysis and gas diffusion and a potentiometric detector". *Analytica Chimica Acta* 163, (1984): 293-297.
 78. Lasorsa, B.; Casas, A. "A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment". *Marine Chemistry* 52, núm.3/4 (1996): 211-220.
 79. Kuban, V.; Dasgupta, P. K.; Marx, J. N. "Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater". *Analytical Chemistry* 64, núm.1 (1992): 36-43.
 80. Linnet, K. "Evaluation of regression procedures for methods comparison studies". *Clinical chemistry* 39, núm.3424-432.
 81. Stockl, D.; Dewitte, K.; Thienpont, L. M. "Validity of linear regression in method comparison studies: is it limited by the statistical model or the quality of the analytical input data?". *Clinical Chemistry (Washington, D.C.)* 44, núm.11 (1998): 2340-2346.
 82. Ramis Ramos, G.; García Álvarez-Coque, M. C. *Quimiometría*. Editorial Síntesis, 2001. biblioteca de químicas
 83. Guia per al calibratge en Química Analítica (IUPAC). www.acclc.es/invitroveritas/vol1/art5.doc -. 20-12-2004.

CONCLUSIÓ

La tecnologia dels sensors químics (inclosos els biosensors) es troba perfectament implantada en el sector biosanitari (detectors de K^+ , Na^+ , Li^+ , glucosa, etc). De fet, estudis recents xifren el mercat mundial dels sensors pel 2007 serà de 10800 milions de dòlars. Malgrat això, aquesta tecnologia no ha entrat de forma decisiva en el camp mediambiental i agroalimentari, a excepció dels elèctrodes de pH, O_2 , cianur etc. Obrir un camp comercial en aquests sectors és difícil ja que les tècniques analítiques convencionals satisfan fins al moment la pràctica totalitat dels sectors. Ara bé, a causa d'una legislació cada cop més restrictiva en tots els camps, hi ha una demanda creixent d'aquests dispositius de mesura dedicats com a elements de discriminació prèvia, per obtenir informació immediata a un cost menor i per realitzar mesuraments *in-situ*.

Arran d'aquest emergent enfoc de la química analítica actual, la memòria presentada ha constatat les qualitats instrumentals dels sensors químics, concretament dels elèctrodes selectius d'ions, per al desenvolupament d'analitzadors de processos. Aquesta tesi ha mostrat la possibilitat d'aplicar aquesta tecnologia amb combinació de les tècniques d'anàlisi per injecció en flux per a la monitorització de processos mediambientals i industrials. Els resultats presentats han permès el control i optimització d'un procés de fabricació industrial i un de tractament d'aigües residuals, així com preveure emanacions de gasos tòxics durant la manipulació de fangs residuals.