

**Tesi Doctoral**

**DISSENY, CONSTRUCCIÓ  
I AVALUACIÓ D'ANALITZADORS  
PER A LA MONITORITZACIÓ  
MEDIAMBIENTAL**

**Eugenio José Barquero Cáceres**

**Octubre de 2001**

## ABREVIATURES I SÍMBOLS

§	apartat	$A_2$	terme independent en la regressió no lineal tipus (V-2), equació de Nikolskii-Eisenman
a	terme de l'equació de Debye-Hückel (I-4/5) definit com el radi iònic efectiu del ió	$A_3$	terme independent en la regressió no lineal tipus (V-3)
A	constant de l'equació de Debye-Hückel (I-4/6) dependent de la temperatura i de la constant dielèctrica del dissolvent (per a l'aigua és 0'507 a 20 °C)	$A_x$	paràmetre ajustat a l'expressió (I-18/19) i definit com un límit de detecció relacionat amb vàries constants microscòpiques
$a_x$	activitat del ió X	ACA	Agència Catalana de l'Aigua
$A_1$	terme independent en la regressió lineal tipus (V-1), equació de Nemst	aprox.	aproximadament

B	constant de l'equació de Debye-Hückel (I-4/5) dependent de la temperatura i de la constant dielèctrica del dissolvent (per a l'aigua és 0'3282 a 20 °C)		l'activitat del ió interferent
B <sub>1</sub>	pendent en un ajust tipus (V-1), té el valor teòric de Nernst (58'16 mV/dècada a 20 °C)	DBP	<i>dibutylphthalate</i> (ftalat de dibutil)
B <sub>2</sub>	pendent del sensor en tot l'interval de calibració (expressió V-2), equació de Nikolskii-Eisenman	dec	dècada logarítmica
B <sub>3</sub>	pendent del sensor en tot l'interval de calibració (expressió V-3)	DQO	demanda química d'oxigen
BBPA	<i>bis(1-butylpentyl) adipate</i> (adipat de bis (1-butilpentil) ( BNA)	E°	potencial estàndard
C	paràmetre de l'equació (V-3) que engloba la interferència del medi i el límit de detecció inherent a l'elèctrode. Equival a <i>c</i> de l'expressió IV-1/2	E <sub>j</sub>	potencial d'unió líquida
C'	terme addicional de la fórmula de Debye-Hückel estesa (I-6)	ECA	estació de control automàtic, del programa XACQA
CHE	Confederació Hidrogràfica de l'Ebre	EAA	estació automàtica d'alerta, del programa SAICA
C <sub>x</sub>	concentració del ió X	EPROM	<i>erasable programmable read-only memory</i> (memòria de només lectura programable i borrrable)
Conc.	concentració	ESI	elèctrode selectiu d'ió ( ISE)
COT	carboni orgànic total	f.e.m.	força electromotriu
CV	coeficient de variació	FIA	<i>flow injection analysis</i> (anàlisi per injecció en flux)
CWE	<i>coated-wire electrode</i> (elèctrode de fil recobert)	FIP	<i>flow injection potentiometry</i> (sistema d'anàlisi en flux amb detecció potenciomètrica)
d'	coeficient de l'exponent (V-5). Grau de dependència de la constant de selectivitat potenciomètrica amb	x	coeficient d'activitat del ió X
		±	coeficient d'activitat mig
		GSB	Grup de Sensors i Biosensors
		HMW	<i>high molecular weight</i> (pes molecular elevat)
		I	força iònica
		I <sup>95%</sup>	interval de confiança al 95%

iR	caiguda òhmica		en un quelat de níquel
ISE	<i>ion-selective electrode</i> ( ESI)	Ni-II	2on ionòfor de nitrat sintetitzat, basat en un quelat de níquel
ISFET	<i>ion-selective field effect transistor</i> (sensor que utilitza com a transductor del senyal un transistor d'efecte de camp, FET)	NPOE	<i>o</i> -nitrofenil octil èter
K', K''	constants (V-5)	ORP	<i>oxidation-reduction potential</i>
KHP	<i>kalium hydrogenphthalate</i> (hidrogen ftalat potàssic)	P1	patró nº 1 dels analitzadors
$k_i$	coeficient de distribució dels ions i	P2	patró nº 2 dels analitzadors
$K_{fj}$	constant de formació de f-j	P3	patró nº 3 dels analitzadors
$K_{x,y}^{pot}$	coeficient de selectivitat potenciomètrica de l'espècie Y (ió interferent) sobre X (ió principal)	PAC	<i>process analytical chemistry</i> (química analítica de procés)
$K_{ap}^{pot}$	coeficient de selectivitat potenciomètrica aparent. Calculada en diferents condicions a les definides per la IUPAC	PLC	<i>programmable logic controller</i> (controlador de lògica programable)
$K_{ps}$ (Mj)	constant del producte de solubilitat de la sal del metall M i l'anió j	PTFE	politetrafluoroetilè, tefló
LB	en els analitzadors, línia base	PVC	<i>polyvinylchloride</i> (clorur de polivinil)
LD	límit de detecció definit per la IUPAC	PVDF	<i>polyvinylidene fluoride</i> (fluorur de poliviniliden)
LD <sub>ap</sub>	límit de detecció aparent, diferent de la definició IUPAC	R+ D	Recerca i Desenvolupament
LIRL	límit inferior de resposta lineal	R <sub>M</sub>	resistència de la membrana
L	microlitre	rpm	revolucions per minut
TAS	<i>micro total analysis system</i> (microsistema d'anàlisi total)	RSD	<i>relative standard deviation</i> (desviació estàndard relativa)
Ni-I	1er ionòfor de nitrat sintetitzat, basat	S <sup>-</sup>	bescanviador catiònic
		SAICA	<i>Sistema Automático de Información de la Calidad de las Aguas</i>
		SGAB	Societat General Aigües de Barcelona
		s <sub>i</sub>	pendent de resposta del ió i
		SJD	Sant Joan Despí

$s_{n-1}$	desviació típica de la mitjana	$t_{inj}$	en els analitzadors, temps d'injecció
$s_{n-1}$	desviació típica de la mitjana	$t_{mes}$	en els analitzadors, temps de mesura
SPE	<i>solid-phase extraction</i> (extracció en fase sòlida)	$t_{omp}$	en els analitzadors, temps per omplir el bucle d'injecció
T	temperatura absoluta	$t_{tab}$	estadístic t tabulat
$t_{95\%}$	temps de resposta en assolir el 95% de la variació total	Tris	<i>tris(hidroxymethyl)-amino-methane</i> (tris (hidroximetil) amino metà)
$t_{n-1}^{95\%}$	t-Student per n-1 graus de llibertat i al 95% de confiança	$U_j$	mobilitat dels ions j
T8	ionòfor sintetitzat; nitrat d'amoni quaternari	UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
T12	nitrat de tridodecilmetilamoni (TDMANO <sub>3</sub> , ionòfor comercial, Fluka)	upH	unitat de pH
THF	<i>tetrahydrofuran</i> (tetrahidrofuran) (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	$V_{inj}$	volum d'injecció
TEHP	<i>tris(2-ethylhexyl)phosphate</i> (fosfat de tris(2-etilhexil)) ( TOP)	X	constant empírica ( B a ) de l'expressió I-6
$t_{calc}$	estadístic t calculat	$X^{Zx}$	nomenclatura general referent al ió principal
$t_{est}$	en els analitzadors, temps d'estabilització	XACQA	Xarxa Automàtica de Control de la Qualitat de l'Aigua
		$Y^{Zy}$	nomenclatura general referent al ió interferent ( Y )
		$Z_x$	càrrega del ió X

## ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ .....	3
1.1 Medi Ambient .....	5
1.1.1 L'aigua .....	6
1.1.1.1 Legislació de l'aigua .....	9
NORMATIVA BàSICA .....	11
AIGUA PREPOTABLE .....	14
1.1.1.2 Paràmetres de qualitat de l'aigua .....	16
CARACTERÍSTIQUES ORGANOLÈPTIQUES .....	18
CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES .....	21
CARACTERÍSTIQUES MICROBIOLÒGIQUES .....	22
1.1.2 Problemàtica de l'aigua .....	22
1.1.2.1 Eutrofització .....	24
CICLE DEL NITROGEN .....	25
CICLE DEL FÒSFOR .....	26
1.1.2.2 Altres .....	28
1.1.3 Disseny de solucions: monitorització i política mediambiental .....	29
1.1.3.1 Limitacions inherents i funcionals de la monitorització .....	33
1.1.4 La monitorització mediambiental: aproximació tècnica .....	36
1.1.4.1 Monitorització de l'aigua .....	40
1.2 Sensors potenciomètrics .....	42

1.2.1 Fonaments de la tècnica potenciomètrica .....	43
1.2.2 Activitat iònica i coeficient d'activitat .....	44
1.2.3 Potencial de membrana .....	45
1.2.3.1 Cel·la de mesura .....	46
1.2.3.2 Potencial d'unió líquida .....	48
1.2.4 Característiques dels elèctrodes selectius d'ions (ESIs) .....	49
1.2.4.1 Resposta de potencial .....	50
1.2.4.2 Límit de detecció (LD) .....	51
1.2.4.3 Selectivitat .....	52
1.2.4.4 Temps de resposta .....	54
1.2.4.5 Temps de vida .....	56
1.2.4.6 Altres propietats .....	56
1.2.5 Elèctrodes de membrana cristal·lina .....	57
1.2.5.1 Tipus .....	57
1.2.5.2 Límit de detecció .....	58
1.2.6 Elèctrodes de membrana plàstica .....	59
1.2.6.1 Principis .....	60
1.2.6.2 Selectivitat .....	60
1.2.6.3 Límit de detecció .....	61
1.2.6.4 Temps de vida .....	62
1.3 Sistemes automàtics d'anàlisi .....	62
1.3.1 Automatització i FIA .....	65
1.3.2 Anàlisi per Injecció en Flux (FIA) .....	66
1.3.2.1 Instrumentació bàsica .....	68
SISTEMA DE TRANSPORT I REACCIÓ .....	68
SISTEMA D'INJECCIÓ .....	69
SISTEMA DE PROPULSIÓ .....	71
SISTEMA DE DETECCIÓ .....	73
1.3.2.2 FIA automatitzat .....	77
1.3.2.3 Tècniques complementàries als sistemes FIA .....	78
DIFUSIÓ GASOSA .....	79
1.4 Objectius .....	80
I. BIBLIOGRAFIA .....	83
2. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA .....	91
2.1 Anàlisi per injecció en flux amb detecció potenciomètrica (FIP) .....	92
2.2 Determinació d'ió amoni en sistemes de flux .....	95

2.3	Determinació d'ió nitrat en sistemes de flux	99
2.4	Determinació d'ió fosfat en sistemes de flux	104
2.5	Preconcentració i metalls	107
2.6	Instrumentació comercial	108
2.6.1	Elèctrodes selectius d'ions	108
2.6.2	Equips automàtics d'anàlisi	110
II.	BIBLIOGRAFIA	116
3.	EXPERIMENTAL	145
3.1	Aparells	145
3.1.1	Mesura en configuració convencional (batch)	146
3.1.2	Mesura en configuració tubular (flux)	147
3.2	Reactius	150
3.2.1	Dissolucions condicionadores	150
3.3	Preparació de les membranes	151
3.3.1	Elèctrode d'amoni	152
3.3.2	Elèctrode de nitrat	152
3.3.2.1	Ionòfor	152
3.3.2.2	Plastificant	153
3.3.2.3	Membrana sensora de nitrat	153
3.3.3	Elèctrode de clorur	154
3.3.3.1	Preparació de la mescla $Ag_2S:AgCl$ . Membrana cristal·lina	154
3.3.4	Elèctrode de fosfat	155
3.4	Construcció dels elèctrodes	155
3.4.1	Elèctrode de membrana sòlida	157
III.	BIBLIOGRAFIA	158
4.	ANALITZADOR D'IO AMONI (AQUAMONIA®)	163
4.1	Antecedents	164
4.2	Prototipus de l'analitzador	166
4.2.1	Descripció de l'equip	166
4.2.2	Paràmetres de funcionament	168
4.2.3	Nou paràmetre de calibració. Terme c	170
4.2.3.1	Aplicació del nou mètode de càlcul	172
4.3	Procés d'optimització del prototipus	173
4.3.1	Cabals i temps d'anàlisi	173
4.3.2	Composició de la membrana de PVC	176



4.3.3	Procés de difusió .....	177
4.3.4	Influència de la temperatura .....	179
4.3.5	Altres .....	180
4.4	Aplicació de l'equip a mostres reals. Projectes SAICA i XACQA .....	183
4.4.1	Instal·lació en el riu .....	185
4.4.2	Resultats de l'equip en camp (riu Ebre) .....	188
4.4.3	Xarxa automàtica per al control de la qualitat de l'aigua .....	192
4.4.3.1	Monitorització del riu Llobregat .....	193
IV.	BIBLIOGRAFIA .....	197
	FULL COMERCIAL .....	199
5.	ANALITZADOR D'IO NITRAT (AQUANITRA®) .....	203
5.1	Elecció de la solució ajustadora .....	204
5.1.1	Aigua bidestil·lada (H <sub>2</sub> O) .....	205
5.1.2	Acetat de liti (CH <sub>3</sub> COOLi) .....	208
5.1.3	Fluorur de sodi (NaF) .....	209
5.1.4	Monohidrogenfosfat de sodi (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ) .....	209
5.1.5	Sulfat potàssic (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	210
5.2	Temps de resposta .....	210
5.2.1	Membrana T8/DBP .....	211
5.2.2	Membrana T8/NPOE .....	212
5.2.3	Membrana del ionòfor Ni-II .....	212
5.2.4	Membrana del ionòfor Ni-I .....	213
5.2.5	Membrana T12 .....	213
5.3	Efecte del pH sobre la resposta .....	214
5.3.1	Membrana T8/DBP .....	215
5.3.2	Membrana T8/NPOE .....	215
5.3.3	Membrana Ni-II .....	216
5.3.4	Membrana Ni-I .....	216
5.3.5	Membrana T12 .....	217
5.4	Interferències .....	217
5.4.1	Interferència de bicarbonat .....	217
5.4.2	Interferència de clorur .....	219
5.5	Conclusions parcials .....	221
5.5.1	Dissolució condicionadora .....	221
5.5.2	Còctel sensor .....	222
5.5.3	Observacions .....	223

5.6 Sistema de flux	224
5.6.1 Proves inicials	224
5.6.2 Configuració bicanal	225
5.6.2.1 Calibració del sistema	226
5.6.2.2 Interferència de clorur	227
5.6.3 Determinació de nitrat en presència de clorur	235
5.7 Sistema biparamètric	236
5.7.1 Elèctrode d'ió clorur	236
5.7.2 Avaluació del sistema biparamètric	238
5.7.2.1 Calibració del sistema amb clorur	238
5.7.2.2 Calibració del sistema amb nitrat	239
5.7.2.3 Calibració de l'analitzador amb patrons combinats	241
5.7.3 Calibratge combinat. Model de resposta en superfície (RSM)	245
5.7.3.1 Resultats	248
5.7.3.2 Model de resposta en superfície (RSM)	251
5.8 Avaluació amb mostres sintètiques	252
5.8.1 Aigua de la xarxa	252
5.8.2 Interferència del bicarbonat	253
5.8.2.1 Eliminació de la interferència de $\text{HCO}_3^-$	255
5.8.2.2 Avaluació de la dissolució condicionadora tampó	257
5.8.3 Elèctrode de nitrat (T8/NPOE) i la nova dissolució condicionadora	260
5.9 Validació de l'analitzador	262
5.9.1 Calibració del sistema. Mesura de les mostres	263
5.9.2 Anàlisi estadística dels resultats	267
5.9.2.1 Sensor de clorur	268
5.9.2.2 Sensors de nitrat	269
5.9.3 Optimització del sistema	272
5.9.3.1 Volum d'injecció	272
COMPROVACIÓ DEL NOU VOLUM D'INJECCIÓ. ELÈCTRODES DE NITRAT	273
COMPROVACIÓ AMB UNA MOSTRA REAL	274
5.10 Fabricació del primer prototipus. Proves de camp	276
5.10.1 Disseny instrumental del primer prototipus industrial d'analitzador	276
5.10.2 Proves inicials amb el prototipus de l'analitzador	278
5.10.2.1 Resultats al riu Llobregat	281
5.10.2.2 Equip instal·lat al riu Ebre	284
V. BIBLIOGRAFIA	286
FULL COMERCIAL	289

6. ANALITZADOR MULTIPARAMÈTRIC .....	293
6.1 Disseny i avaluació de l'equip .....	294
6.1.1 Construcció del prototipus .....	297
6.1.2 Resultats previs .....	298
6.1.3 Modificacions al disseny inicial .....	300
6.2 Característiques del sistema .....	302
6.2.1 Programació .....	303
6.2.2 Consum de reactius .....	304
6.3 Funcionament i resultats .....	304
6.3.1 Primeres proves de funcionament. Dades gràfiques .....	305
6.3.1.1 Anàlisi d'ió amoni .....	305
6.3.1.2 Anàlisi d'ió nitrat i clorur .....	306
6.3.1.3 Anàlisi d'ió dihidrogenfosfat .....	307
6.3.1.4 Dades numèriques .....	307
6.3.1.5 Procés d'autocalibració .....	310
6.3.1.6 Anàlisi de diverses mostres .....	313
6.4 Microconduïts .....	318
6.4.1 Disseny del diagrama de flux .....	319
6.4.1.1 Configuració dels sensors .....	322
6.4.2 Resultats .....	323
6.4.2.1 Estudis hidrodinàmics .....	323
6.4.2.2 Resultats amb els elèctrodes tipus F .....	326
6.4.2.3 Resultats amb els elèctrodes tipus F' .....	328
VI. BIBLIOGRAFIA .....	330
CONCLUSIONS .....	335

## 1. INTRODUCCIÓ

L'espectacle inesgotable de la Natura ha fascinat a l'espècie humana des dels seus orígens. Essent part de la Natura, la nostra espècie és l'única capaç d'observar i de descriure, de registrar i de classificar, quants objectes i fenòmens ens envolten. És també l'única capaç de reflexionar sobre ells. Des de les pintures d'Altamira fins a les modernes revistes de la Natura, des d'Aristòtil fins a l'actual ciència ecològica, l'home ha respost a la seva fascinació amb expressions artístiques i religioses, amb reflexions filosòfiques i científiques: s'ha fet preguntes i ha arriscat respostes. No obstant això, l'home ha explotat el medi ambient, i ha arribat a modificar el seu entorn tan profundament i profusa que ha ocasionat canvis a escala planetària. En els nostres dies, més que en cap altre moment de la història, l'home es sent, o s'hauria de sentir, part de la Naturalesa amb la que comparteix un destí comú. Per això, qualsevol reflexió científica sobre la Naturalesa hauria de ser una reflexió sobre les relacions entre l'home i el seu medi. I és, per cert, una reflexió urgent.

L'home és una espècie animal més, que a l'igual que altres moltes espècies animals i vegetals amb les que comparteix la biosfera, utilitza recursos del seu entorn; i, al fer-ho, el modifica, de vegades de forma dràstica. Tanmateix, a diferència del que succeeix amb la resta d'espècies que actuen sobre el medi en funció exclusivament del seu metabolisme i del seu nombre, la utilització que fa

l'espècie humana dels recursos naturals no guarda proporció amb el nombre d'individus de les seves poblacions ni amb el metabolisme d'homeoterm omnívor que el caracteritza. La capacitat de modificar l'entorn que té l'home és molt més gran que la d'un mamífer del seu volum, activitat metabòlica i demografia. Això és degut al fet que l'espècie humana ha pogut, precisament gràcies al seu desenvolupament intel·lectual i a la capacitat de crear i utilitzar instruments que complementen i amplifiquen la seva activitat biològica (eines, mitjans de transport, màquines, és a dir, energia), exercir sobre l'entorn una influència que multiplica per un factor molt superior a u l'efecte de totes i cadascuna de les seves activitats. A aquesta utilització d'energia per via diferent a la del metabolisme intern o alimentari s'ha denominat metabolisme extern.

A aquest consum energètic associat al metabolisme se n'ha d'afegir un altre que, només de forma anecdòtica, trobem en les restants espècies animals: l'ús d'energia per a activitats culturals (oci, art, creació, investigació, etc.). El manteniment de civilitzacions avançades sense un enorme consum energètic només és imaginable en les obres de ciència-ficció. A més, aquest efecte és recent. A escala geològica i evolutiva, la biosfera amb prou feines ha començat a adaptar-se a l'activitat desfermada d'aquesta espècie de primat avançat pertorbador del medi, i només en pocs casos, ha aconseguit cicatritzar algunes de les ferides infligides. A tot això, cal afegir una altra característica de l'espècie humana, el sedentarisme. En els seus inicis, l'home era nòmada, com molts pobles primitius que encara subsisteixen avui dia. No obstant això, aviat s'assentà en instal·lacions preurbanes més o menys fixes, i inicià una nova activitat econòmica, l'agricultura. Fins aquest moment, l'impacte sobre el medi era reduït, temporal i fàcilment reversible, però l'adveniment de les ciutats, modificà aquest panorama. D'aquesta manera, la ciutat moderna juntament amb l'agricultura i la ramaderia intensiva i les grans obres públiques (embassaments, autopistes, etc.) són, a més d'un símbol de la civilització i de progrés, segurament, el màxim paradigma de la capacitat de l'home d'alterar el seu entorn. L'empremta de l'home en el planeta és evident i en la majoria dels casos, recorda la del llegendari cavall d'Atila, rei dels huns.

En tot cas, els recursos són finits, i atesa la demanda creixent d'aquests per part de la població humana ens trobem, avui dia, que l'accés és cada vegada més problemàtic. Davant l'evidència, que les matèries primeres són cada vegada més escasses neix la necessitat de reciclar els materials que amb tanta alegria llencem una vegada utilitzats. Al mateix temps, la seva utilització parcial també genera contaminació. Si a tot això, se li afegeix que els corrents marins i els vents dispersen les substàncies tòxiques a tots els punts del planeta, aleshores la contaminació local es converteix en global. El món se'ns ha fet petit, i ja no existeixen pràcticament terres ignotes que descobrir i colonitzar, de forma que una estratègia de colons és una idea impensable actualment. Ara ens veiem obligats a dur a terme una gestió no traumàtica de la Naturalesa, és a dir, una utilització dels recursos que vagi més enllà de la simple explotació immisericordiosa, que tingui en compte l'estalvi energètic, el reciclatge, el maneig racional de tot tipus de recursos, etc. A tota aquesta filosofia, l'home l'ha anomenada Desenvolupament Sostenible (Agenda 21).

## 1.1 Medi Ambient

La població humana es troba en una fase de creixement logarítmic, explosiu, propi dels organismes que no es troben limitats, encara, pels recursos dels quals depenen. El creixement demogràfic es realitza de manera desigual en els diferents països i en els diversos grups socials dintre d'un país. Un creixement d'aquest tipus no es pot mantenir per molt temps. Com s'ha dit anteriorment, els recursos, ja siguin alimentaris o també es tinguin en compte els energètics, són limitats.

No obstant això, l'ecologista no veu el creixement de la població humana com un problema inductor d'una manca de recursos per alimentar als milers de milions de persones que albergarà demà el planeta, sinó que es preocupa per quin serà el seu efecte sobre el mateix planeta. En aquest sentit es parteix de què l'home actua sobre el medi ambient en funció del seu nombre i de l'energia que és capaç de manejar.

Els progressos científics i tecnològics han intensificat els efectes antropogènics sobre la Naturalesa, fet que ha provocat una relació més complexa i compromesa entre l'home i el medi ambient. Simultàniament, hi ha hagut nous descobriments, no només per satisfer l'home, ans al contrari, per protegir la Natura i, en particular, el seu element més significatiu: l'home mateix!!

L'interès, afortunadament creixent i conscient, que el nostre entorn desperta en la societat actual sembla a la vegada inevitable i inexcusable. El primer qualificatiu es justifica pel greu deteriorament ambiental a què hem arribat tant en països industrialitzats com, el que és més greu, en els subdesenvolupats; i el segon adjectiu, pel propi i positiu capficament de molts sectors de la societat per evitar-ho, alentir-ho o, fins i tot per invertir la seva evolució. I no és només la preocupació -podríem dir egoista- per la salut humana, amenaçada per la contaminació ambiental, el que mou aquest interès, sinó un veritable temor per la salut del planeta sencer. En tot això, el factor temps juga, òbviament, un paper important en l'evolució dels problemes mediambientals i en l'adopció de polítiques proactives. Les alteracions d'ordre químic i biològic tarden un temps en posar-se de manifest. Una vegada ho fan, la majoria solen ser de caràcter irreversible o, en cas de què es puguin dur a terme accions de remediació, aquestes exigeixen un llarg període de temps. És per això que un diagnòstic limitat a l'estat actual del medi ambient resulta inadequat. Els sistemes informatius d'alerta precoç per al seguiment dels processos mediambientals són, en aquest context, decisius per avaluar els efectes mediambientals de les accions presents i previstes per a un futur, i recolzen un eficient procés de formulació per part dels responsables governamentals, i la societat en general.

Dins la globalització de l'entorn, que només és un, i en la gran majoria dels casos indivisible, el sector hídric juga un paper rellevant. La gran majoria de les accions contaminants condueixen, en última instància, directa o indirectament, als sistemes aquàtics. En conseqüència, el medi aquàtic és un **desguàs** global dels contaminants provinents de diverses fonts. Només cal tenir present la

situació cíclica de sequera que es ve patint en les nostres latituds, i que comporta marcades seqüeles d'escassetat d'aigua per a regs, per a usos industrials, i fins i tot per al propi consum humà. Si això se li afegeix el deteriorament de la seva qualitat el problema esdevé considerablement greu.

### 1.1.1 L'aigua

L'aigua és un compost que té una densitat d'aproximadament la unitat. La seva tensió superficial varia amb la temperatura, disminuint des de 75'5 din/cm a 0 °C fins a un valor nul en el punt crític (aquell en què coexisteixen els tres estats físics de la substància). A més, l'aigua és poc compressible i té una capacitat calorífica alta. Aquesta característica permet que pugui actuar com a bomba de calor en la regulació del clima a la Terra, de forma que els oceans es comporten com a termòstats on s'experimenta un intercanvi d'energia des de les aigües càlides fins a les zones més fredes, i viceversa. Des de l'òptica purament físico-química, la conductivitat elèctrica de l'aigua pura és molt baixa, de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ , però la presència de qualsevol electròlit dissolt la fa més conductora. En aquest sentit, la conductivitat, i per tant, el contingut salí de l'aigua natural que flueix (rius, rierols) s'incrementa a través del seu recorregut sobre el terreny. A més, l'aigua posseeix una reactivitat relativament alta que es posa de manifest en el seu elevat poder de dissolució de substàncies. L'acció de l'aigua sobre els minerals i roques (també gasos) dona lloc a una "dinàmica" o evolució dels elements químics i els seus compostos simples o complexos en el seu sinus.

L'aigua és una substància essencial tant per a la vida, com per a la pròpia civilització humana, atès que és vehicle idoni per dur a terme les complexes reaccions bioquímiques que fa possible el desenvolupament de l'activitat vital de qualsevol ésser viu: la matèria viva és un col·loide que requereix aigua. A més, es tracta, probablement, de l'únic compost que es pot trobar en el nostre planeta, i de forma natural, en els tres estats físics d'agregació de la matèria: líquida, sòlida i gasosa. El total d'aigua en la Terra es pot estimar en uns 1.400 milions de  $\text{Km}^3$ , dels quals un 3% del total correspon a aigua dolça. La provisió global d'aigua en la Terra és invariant des de fa mils de milions d'anys, sota els quals ha estat sotmesa al cicle hidrològic. Aquest consisteix en una sèrie de canvis de fase, canvis de característiques físiques, químiques i microbiològiques, i fins i tot, de posició física (mars, núvols, glacials, rius, aigües subterrànies). L'últim efecte d'aquest cicle hidrològic és la **renovació** periòdica de la dotació d'aigua en les grans acumulacions existents en el planeta: oceans, rius i llacs, atmosfera i litosfera. El motor del cicle hidrològic és la radiació solar rebuda per la Terra que provoca l'evaporació d'ingents quantitats d'aigua des de la superfície lliure dels oceans i mars fins a l'atmosfera, des d'on reverteix i es diposita en forma de pluja. En aquest cicle a més, intervenen altres factors com són l'evaporació d'aigua des del propi terreny, l'evapotranspiració de plantes i éssers vius i, inclús, la substracció-aportació d'aigua per part de l'home. Respecte a això, l'ús que l'home fa de l'aigua, depèn de la zona concreta del planeta: des de 5'6

L/hab/dia en països subdesenvolupats fins a unes 100 vegades més en zones industrialitzades.

L'home utilitza l'aigua en múltiples facetes de la seva vida quotidiana, com ara: a) beguda i preparació d'aliments; b) regs agrícoles i explotacions ramaderes; c) indústries: refrigeració i processos varis; d) navegació i comerç fluvial i marítim; e) usos esportius i lúdics; f) evacuació d'abocaments i residus variats; i g) producció hidroelèctrica, termoelèctrica, etc. És il·lustratiu senyalar, que aproximadament, de cada 100 litres d'aigua potable consumits ni tan sols 5 litres es consumeixen directament per a beguda en les nostres llars (Figura I.1). La utilització sistemàtica de l'aigua per les societats industrials ofereix una àmplia gamma d'efectes negatius que els podem anomenar, en general, contaminació. Aquesta

consisteix en una alteració de l'equilibri natural dels ecosistemes aquàtics que, si no és molt greu, es pot solucionar amb la pròpia capacitat d'autodepuració que té la mateixa Naturalesa. El variat ús de l'aigua genera diferents tipus de contaminacions (tèrmica, biològica, química, ...).

L'agricultura intensiva actual, per fertilitzar els sòls agrícoles, utilitza compostos nitrogenats, especialment nitrats, que per la seva elevada solubilitat en aigua acaben infiltrant-se o percolant en aigües subterrànies o aqüífers. Aquestes grans bosses d'aigua dolça subministren l'aigua de moltíssims municipis mediterranis. L'acumulació de nitrats a concentracions superiors a 50 ppm està provocant que deixin de ser potables. Segons la OMS (Organització Mundial de la Salut), aquesta és la concentració líndar a partir de la qual es pot considerar aquestes aigües com a tòxiques per a la salut humana, especialment en lactants alimentats amb biberó, que poden patir una malaltia anomenada metahemoglobinèmia. Ja en 1986, segons la Conselleria de Sanitat i Consum de la Generalitat de València, més de 80 municipis valencians superaven aquest límit [1]. En diferents zones de Catalunya, aquesta és una problemàtica molt actual lligada a l'elevadíssim nombre d'explotacions ramaderes existents [2-3].

Altres cas, que té a veure amb l'abús del consum de l'aigua, és el de la salinització dels aqüífers. A l'any 1967 es donà el primer senyal d'alarma sobre aquest fet a la zona de Palma de Mallorca i en la contigua Magallud. Amb el transcórrer dels anys la situació no ha deixat d'agreujar-se. En dos paraules: menys aigua i més sal. Tot neix de la sobreexplotació indiscriminada dels aqüífers o bosses d'aigua dolça subterrània per part dels agricultors, els turistes i les indústries a la zona

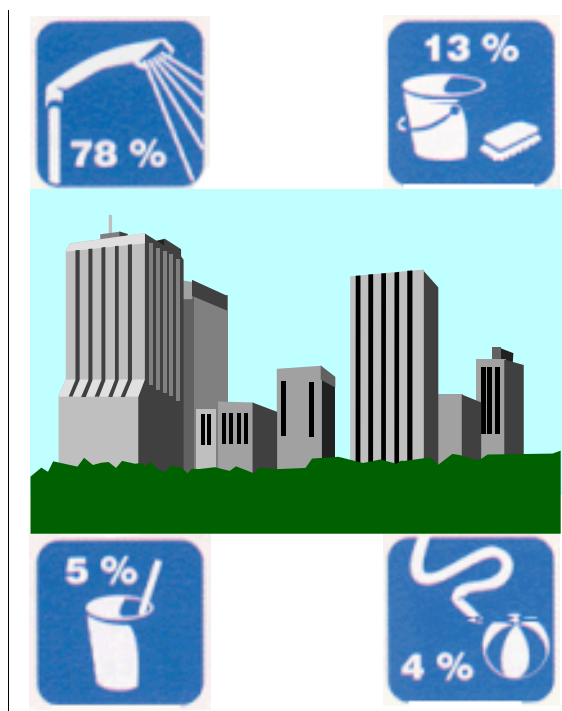


Figura I.1 Distribució estimada del consum d'aigua potable en una llar



mediterrània, on aquest problema és més candent. A l'aquífer no se li dona temps a què es recarregui mitjançant les escasses pluges superficials del mediterrani. D'aquesta manera, en esgotar-se l'aigua dolça, l'aigua del mar que és pròxima s'infiltra a l'aquífer i el salinitza. Aquesta aigua salada ja no és útil per als turistes (no potable), ni per als agricultors (esterilització del sòl), ni per a les fàbriques (problemes de corrosió).

Ens resta per parlar de la contaminació fecal o orgànica, conseqüència del metabolisme propi dels animals. Gràcies a ella i a la manca d'un pla nacional exhaustiu de depuradores, els nostres rius i platges han semblat moltes vegades clavegueres a l'aire lliure. Al maig 1991, la Comunitat Europea elaborà una directiva al respecte (Directiva 91/271/CE), que obligà als Estats membres a dictar normes legals, que abans de 1993 garantissin la depuració de les aigües residuals (fecals) de totes les ciutats de més de 2000 habitants, fet que ha conduït a una millora notòria de la situació actual.

El comportament dels contaminants pot resultar especialment agressiu sota certes circumstàncies climàtiques, en què el resultat incideix sobre determinats ecosistemes o activitats humanes. Les sinergies de contaminació poden implicar efectes molt nocius i a llarga distància. Tal vegada, l'exemple més conegut siguin les pluges àcides, que no són sinó un cas particular de la creació i transport de noves substàncies químiques a l'atmosfera que tenen el seu origen en l'abocament a la mateixa de contaminants bàsics. El fenomen de la pluja àcida es reconegué a finals del segle XIX en zones industrialitzades d'Anglaterra (1872).

Com a conseqüència de tot això, s'ha desenvolupat tota una política mediambiental al voltant de l'aigua amb la seva pròpia legislació. Aquesta està en contínua evolució, de forma paral·lela a la vida de l'home, a fi de protegir la conservació de l'aigua, i en últim terme, la conservació de l'espècie humana.

Des de 1973, les autoritats comunitàries han reaccionat davant el preocupant deteriorament dels recursos aquàtics del continent. Des del seu primer Programa d'Acció sobre el Medi Ambient (1973-76) un dels seus principals objectius ha estat la millora de la qualitat de les aigües superficials, objectiu que es repeteix els successius Programes. En ells s'han acordat una sèrie de directives dirigides a la protecció dels ecosistemes aquàtics i s'ha discriminat entre usos particulars com aigües de bany, aigua potable i aigües subterrànies i superficials. L'objectiu principal d'aquestes mesures és definir la normativa de qualitat europea per a les aigües en funció de la seva utilització específica per part de l'home. La directiva sobre les aigües potables, per exemple, assigna valors límits a una àmplia gamma de paràmetres, i garanteix així, la salubritat de l'aigua al consumidor. Pel que fa a la directiva sobre les aigües de bany, aquesta vetlla per la seguretat i innocuïtat de l'aigua, i defineix les normes restrictives respecte a la quantitat de pol·luents, principalment fecals. Tot i que l'aplicació d'aquestes mesures en els diferents Estats membres ha suscitat, sense cap mena de dubte, una presa de consciència i de bones iniciatives, aquestes últimes no han estat suficients per contrarestar les pressions que l'expansió demogràfica i la intensificació

de l'activitat econòmica exerceixen sobre la qualitat de l'aigua. En primer lloc, l'estratègia comunitària no havia valorat suficientment la diversitat de les situacions individuals, ni les prioritats de les diferents regions i ni la dels seus ecosistemes aquàtics (precipitació, evaporació, captació, regularització del curs de l'aigua, afluents, etc.). Això va fer necessari un apropament integrat: aquest va ser un dels objectius prioritaris del cinquè programa i de la cimera d'Edimburg (desembre de 1992). Per als anys venidors, es prepararà una nova directiva marc que exigia una planificació, per cada conca hidrogràfica, de la gestió integrada de l'aigua i estableix una sèrie de regles comunes que permet comparar els medis emprats en l'ordre i en els resultats. Contràriament a la legislació anterior, la directiva marc en el camp de l'aigua serà aplicable a les aigües superficials i subterrànies, així com, als estuaris i les aigües costeres, i permetrà avaluar les interaccions naturals entre les aigües superficials i les aigües subterrànies des del punt de vista qualitatiu i quantitatiu. Una de les innovacions d'aquesta directiva resideix en el fet que els rius i els llacs hauran de ser administrats en funció de la conca hidrogràfica (unitat geogràfica i hidrogràfica natural) a la qual pertanyen, independentment de les fronteres administratives o polítiques a on esti guin. Els plans de gestió per a la conca hidrogràfica hauran de comprendre un estudi de les particularitats de la conca, un examen de l'impacte de les activitats humanes sobre la situació ecològica de les seves aigües i una anàlisi econòmica de la utilització de l'aigua a la regió. La clau d'aquests plans de gestió serà, per tant, el programa que cada Estat membre haurà d'elaborar i, comprendrà totes les mesures que caldrà prendre sobre el seu territori per garantir que les aigües de les seves conques hidrogràfiques assoleixen una qualitat adequada d'aquí al 2010!

#### **1.1.1.1 Legislació de l'aigua**

L'Estat controla la puresa de l'aigua que consumim i fixa una reglamentació que determina l'abast de les anàlisis, la seva freqüència o el seu caràcter, en funció de la densitat de població. El decret a on es plasma aquestes regles especifica també unes normes sobre la qualitat de les aigües sense tractar, les aigües "naturals" en el cas més freqüent, les dels rius i llacs, que poden ser captades per plantes potabilitzadores. Si l'Estat es compromet tan directament en aquesta multitud de controls, és perquè ha d'assumir la responsabilitat de la salut pública i, també, perquè es preocupa d'assegurar la tranquil litat dels ciutadans pel que fa al consum d'un producte sensible, considerat com un component essencial per a la vida. L'aigua representa el 65% del pes d'una persona adulta; cada dia hem de beure almenys un litre d'aigua i, forma part del medi intern general de l'organisme. Com que, de fet, l'aigua no pot ser idealment pura, cal evitar, costi el que costi, que un dubte acusador pugui aparèixer i provocar pànic i imprudències. Hi ha tantes fonts potencials de contaminació que cal extremar la vigilància i fer-la el més exhaustiva possible. Amb aquest objectiu s'ha de recórrer a tecnologies complexes i delicades, certificar l'aptitud del professional que les realitza, assegurar a cada pas i a cada moment, una confiança unànime i tan indubtable com

### **La Carta Europea de l'Aigua**

El 6 de maig de 1968 fou redactada a Estrasburg la Carta Europea de l'Aigua. És una declaració de principis per a una correcta gestió de l'aigua concretada en 12 articles que a continuació exposem:

1. No hi ha vida sense aigua. L'aigua és un tresor indispensable per tota l'activitat humana.
2. L'aigua no és inesgotable. És necessari conservar-la, controlar-la i, si és possible, augmentar la seva quantitat.
3. Contaminar l'aigua és atemptar contra la vida humana i la de tots els éssers vius que depenen de l'aigua.
4. L'aigua ha de mantenir unes condicions de qualitat suficients per qualsevol ús; sobretot, ha de satisfer les exigències de la salut pública.
5. Quan l'aigua residual torna al medi natural, ha d'estar de tal forma que no impedeixi usos posteriors.
6. Mantenir la coberta vegetal, sobretot els boscos, és necessari per conservar els recursos de l'aigua.
7. Els recursos de l'aigua han de ser inventariats.
8. La correcta utilització dels recursos d'aigua ha de ser planificada per les autoritats competents.
9. La conservació de l'aigua ha de potenciar-se intensificant la investigació científica, mitjançant la formació d'especialistes i una informació pública adequada.
10. L'aigua és un bé comú, el valor del qual ha de ser conegut per tots. Cada persona té el deure d'estalviar-la i usar-la amb cura.
11. L'administració de l'aigua ha de fonamentar-se en les conques naturals més que en les fronteres polítiques i administratives.
12. L'aigua no té fronteres, és un bé comú que requereix la cooperació internacional.

sigui possible.

Així, a partir de la Recomanació 436 (1965) de l'Assemblea Consultiva, es va considerar necessària una acció col·lectiva en el pla europeu, a fi d'afrontar els problemes de l'aigua. En aquest sentit, es va elaborar una carta sobre l'aigua on es descrivia un medi d'acció eficaç per a una major comprensió d'aquests problemes (veure requadre superior). La normativa europea del 15 de juliol de 1980 (Directiva 80/778/CE), contempla, per a l'aigua potable, la mesura de seixanta dos paràmetres, per a quaranta dels quals s'estableixen límits de concentracions màxims admissibles. Tot plegat és complex: bevem un producte teòricament molt vigilat que depèn, però, de moltes variables. La seguretat d'aquesta aigua depèn, sens dubte, de la freqüència i de l'extensió dels controls analítics, atès que una contaminació pot ser efímera, aparèixer ràpidament i tot seguit diluir-se de la mateixa manera.

La primera activitat econòmica contaminant, la indústria, ha estat també la primera que ha experimentat les pressions de la reglamentació comunitària, fet que ha conduït a una clara millora de la qualitat de l'aigua. Les normes cada vegada més i més restrictives i els costos de tractament en constant augment han fet que les empreses, avui dia, dirigeixin la seva mirada vers la utilització de les noves tècniques netes de producció, més econòmiques en aigua i menys contaminants. Poc a poc, noves normes de producció compatibles amb el medi ambient, com ara les ISO 1401 o les

EMAS, guanyen terreny. El principal objectiu d'aquests instruments és convèncer a la indústria que ha arribat l'hora de considerar el medi ambient com un recurs tant o més important que el treball o el capital. Per compensar-les, la Unió Europea dóna recolzament als productes que tenen una menor incidència sobre el medi ambient amb l'atorgament de les etiquetes ecològiques. Paral·lelament, els Estats membres podran, ells mateixos, atreure l'atenció sobre el valor econòmic real de l'aigua, vetllant per a què el cost real del seu tractament i de la seva purificació es vegi reflectit en el preu de venda.

Tal i com ja s'avançava, l'aigua és un medi amb un poder dissolvent relativament elevat. Aquesta és una propietat de l'aigua que podem qualificar d'inevitable, l'aigua sempre conté alguna cosa. Tanmateix, l'aigua ideal, la que va bé per al cos, no és gaire diferent de la que defineix amb detall la norma en vigor. Malgrat tot, cal acostumar-s'hi: com a objecte material, l'aigua pura no existeix, i menys encara a la Natura! Per aquest motiu, cal desenvolupar tècniques d'anàlisi química que permetin detectar concentracions cada cop més baixes de traces d'elements o de molècules. Així, la tecnologia abaixa constantment el llindar de detecció, al mateix temps que es multipliquen les tècniques d'anàlisi rutinària capaces de subministrar informació en un temps cada vegada més curt.

#### NORMATIVA BÀSICA

Els aspectes legals que regeixen determinades situacions reals de la vida quotidiana van a remolc de les pròpies problemàtiques que aquestes situacions plantegin. Així per exemple, la *Ley de Aguas* del nostre país, la disposició legal més important en el sector, ha perviscut durant més d'un segle, en què evidentment, la situació sobre el particular ha canviat dràsticament. De qualsevol manera, la nostra normativa vigent en matèria d'aigües, té el seu punt de partida en la pròpia Constitució Espanyola de 1978, la qual s'ocupa de diversos aspectes en relació amb l'aigua en els seus articles 33, 38, 43, 45 i 149, entre d'altres. Més tard, amb l'entrada d'Espanya a la Comunitat Econòmica Europea, l'any 1986, es requerí la incorporació de totes les Directives comunitàries en matèria d'aigües i medi ambient al nostre àmbit jurídic, el qual significà un autèntic aluvió de transposicions de diferent rang legislatiu en un espai de temps relativament curt. En l'actualitat, i salvat el primer xoc, el nostre esforç legislatiu és molt menor.

S'ha de comentar que la normativa sobre l'aigua en el nostre país es localitza dintre dels tres estaments administratius en què s'enquadra la configuració de l'Estat: disposicions d'àmbit estatal, autonòmic i normatives d'àmbit municipal.

La *Ley de Aguas* i els dos reglaments que la desenvolupen, daten de 1985, substituï a l'antiga *Ley de Aguas* del segle passat (any 1879) la qual, evidentment, ja havia quedat obsoleta en molts dels seus aspectes. La *Ley de Aguas* (Llei 29/1985, de 2 d'agost), que va aparèixer en el BOE de 8 d'agost, va incorporar la Directiva 80/68/CE a l'ordenament espanyol. Aquesta s'ocupa de la

regulació del Domini Públic Hidràulic (Reial Decret 849/1986, d'11 d'abril), de l'ús de l'aigua i de l'exercici de les competències en les matèries relacionades amb aquest domini atribuïdes a l'Estat. El Domini Públic Hidràulic està integrat per les aigües continentals (superficials i subterrànies), els cursos continus o discontinus d'aigües, els llits de llacs, llacunes i embassaments i els aqüífers subterranis. A més, les riberes de qualsevol curs d'aigua disposen d'uns marges de 5 metres d'amplada per a ús públic. La norma esmentada estableix l'exercici de les funcions de l'Estat en matèria d'aigua i consagra la unitat de gestió i el tractament integral, així com altres aspectes com l'economia de l'aigua, la seva desconcentració, l'administració descentralitzada, una major eficàcia d'ús, i també, una major participació dels usuaris.

S'estableix així mateix, la creació del *Consejo Nacional del Agua* com a un òrgan consultiu superior en matèria d'aigües, i on estaran representats l'administració, els organismes de la conca i els usuaris de l'aigua. Cal citar, en aquest sentit, que es manté la figura organitzativa de la Conca Hidrogràfica com a entitat òptima en la gestió i organització de l'aigua en les diferents zones geogràfiques del nostre país. La Conca Hidrogràfica és el territori en què les aigües flueixen al mar a través d'una xarxa de cursos secundaris convergents en un curs principal únic, essent aquesta concepció una unitat de gestió indivisible. Aquí s'integren tots els aqüífers de la conca, abocaments produïts, expedients de concessions, autoritzacions, etc... que seran tramitats per l'organisme de conca. La unitat de la Conca Hidrogràfica, s'ocupa i desenvolupa els sistemes hidràulics i el propi cicle hidrològic.

Respecte a la planificació hidrològica, tindrà com a objectius generals aconseguir la millor satisfacció de les demandes d'aigua, equilibrar i harmonitzar el desenvolupament regional i sectorial, augmentar les disponibilitats de l'aigua, protegir la seva qualitat, economitza i racionalitzar els usos. Els Plans Hidrològics són públics, vinculants i periòdicament actualitzats.

Una llei posterior (Llei 46/1999, de 13 de desembre) incorporà les modificacions més importants amb la finalitat d'adaptar l'anterior normativa a les noves necessitats pel que fa a la quantitat i qualitat de l'aigua i a la seva gestió, i modifica quaranta-un dels cent tretze articles vigents en l'actual *Ley de Aguas*.

La normativa actual consagra la titularitat pública de l'aigua en el nostre territori i l'ús per qualsevol ciutadà (d'acord a les lleis, en cada cas) de les aigües superficials que discorren pels seus cursos. No obstant això, tot ús privat específic de les aigües requerirà concessió administrativa per poder ser executat. En aquest sentit, és interessant assenyalar l'ordre de prioritat en l'ús d'aquest recurs bàsic: (1) subministrament humà; (2) regs i usos agrícoles; (3) indústria i producció elèctrica; (4) aqüicultura; (5) usos recreatius; (6) navegació i (7) altres aprofitaments.

Es prohibeix expressament amb caràcter general, efectuar abocaments directes o indirectes que contaminin les aigües, acumular residus que constitueixin perill de contaminació o realitzar accions

sobre el medi físic que donin lloc a una pol·lució del medi hídric. D'acord amb l'anterior, els abocaments a cursos d'aigua públics, independentment del seu grau de depuració, requereixen de la corresponent autorització administrativa. Aquesta també s'estén a abocaments, no només a cursos d'aigua públics, sinó també al subsòl, sobre el terreny, les basses o excavacions, mitjançant l'evacuació, la injecció o el dipòsit del residu concret. L'administració podrà ordenar la suspensió d'activitats que originin abocaments no autoritzats, sense perjudici de les responsabilitats civils, penals o administratives en què poden incórrer els causants dels abocaments. Un punt interessant, degut a la manca endèmica, actualment *in crescendo*, del recurs aquós en moltes zones del nostre país, és la reutilització d'aigües depurades, les condicions de les quals hauran de ser perfectament establertes per l'administració pública.

Atesa la seva importància (social i mediambiental) en un capítol específic del Reglament del Domini Públic Hidràulic es tracta monogràficament el tema dels abocaments a cursos d'aigua públics. A part de tota la regulació administrativa necessària a l'efecte, s'emeten dues relacions de substàncies contaminants dels cursos hídrics (extretes de la corresponent normativa europea) també anomenades Llista Negra i Llista Gris, sobre substàncies especialment contaminants (Taula I.1). En concret, els compostos de la Llista Negra no s'evacuaran sota cap concepte, mentre que els de la Llista Gris podran evacuar-se amb els condicionaments que l'administració estimi oportuns.

Taula I.1 Classificació de les substàncies contaminants dels abocaments a cursos d'aigua pública	
<b>(1) Relació I (o Llista "Negra")</b>	
a.-	Compostos organohalogenats i substàncies que poden donar origen a compostos de la mateixa família en medi aquàtic.
b.-	Compostos organofosfòrics.
c.-	Compostos organoestànics.
d.-	Mercuri i derivats de mercuri.
e.-	Cadmi i compostos de cadmi.
f.-	Olis minerals persistents i no persistents, hidrocarburs d'origen petrolífer persistents i no persistents.
g.-	Cianurs i compostos cianurats.
h.-	Substàncies sintètiques persistents que poden flotar, romandre en suspensió o enfonsar-se i que causin amb això perjudici a qualsevol utilització de les aigües.
<b>(2) Relació II (o Llista "Gris")</b>	

Taula I.1 Classificació de les substàncies contaminants dels abocaments a cursos d'aigua pública	
a.-	Els següents metal·loides, metalls i derivats: zinc, coure, níquel, crom, plom, seleni, arsènic, antimoni, molibdè, titani, estany, bari, beril·li, bor, urani, vanadi, cobalt, tali, tel·luri i plata.
b.-	Biocides i derivats no inclosos en la Relació I.
c.-	Substàncies que tinguin efectes perjudicials per al sabor i/o olor de productes de consum humà derivats del medi aquàtic, així com, els compostos susceptibles d'originar-los en les aigües.
d.-	Compostos organosilícics tòxics o persistents i substàncies que poden originar-los en les aigües, exclosos els biològicament inofensius o que dintre de l'aigua es transformen ràpidament en substàncies inofensives.
e.-	Compostos inorgànics de fòsfor i fòsfor elemental.
f.-	Fluorurs.
g.-	Substàncies que influeixen desfavorablement en el balanç d'oxigen, especialment amoníac i nitrats.

Respecte al règim econòmic, es crea la figura del cànon d'abocaments destinat a la protecció i millora del medi receptor de cada conca hidrogràfica, i estableix el conegut principi de **qui contamina, paga**. Les comunitats autonòmiques han anat dissenyant noves figures tributàries (p.ex. cànon de sanejament d'aigües) amb la finalitat d'augmentar la protecció ambiental, i s'afegeixen d'aquesta manera a la tendència general de proposar nous tributs (impostos) mediambientals.

Tant la *Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas* (del *Ministerio de Medio Ambiente*), com les Confederacions Hidrogràfiques que depenen d'ella, compten, a més a més, amb tecnologies avançades de mostreigs per avaluar tant la qualitat de l'aigua com altres situacions hidrològiques de les nostres aigües continentals. En matèria de **qualitat**, es pot citar la xarxa del *Sistema Automático de Información de la Calidad de las Aguas*, **SAICA** i la xarxa *Integrada de Calidad de las Aguas*, **ICA**, amb 1000 estacions de mostreig periòdic (EMP), 200 estacions de mostreig ocasional (EMO), i 200 estacions automàtiques d'alerta (EAA) del programa SAICA. L'ICA integra, des de 1993, les xarxes ja existents: xarxa de *Control Oficial de Calidad de las Aguas*, **COCA**; la xarxa de *Control Oficial de Aguas Superficiales* (aigües prepotables), **COAS**; i la xarxa **ICTIOFAUNA** (que controla l'aptitud de l'aigua per a la vida piscícola), totes elles centralitzades a la *Subdirección General de Calidad de las Aguas*, de la *Dirección General*. En l'actualitat, es troba en fase d'elaboració un *Sistema de Información de la Calidad del Agua*, **SICA**, per al control, diagnòstic i evolució de la qualitat. A més, desenvoluparà funcions de control i vigilància de la qualitat de les aigües mitjançant les xarxes esmentades, amb la finalitat de detectar, amb rapidesa, les alteracions greus i determinar el seu origen (fase de "control policial"). Cal superar aquesta primera fase a fi de passar a ser un simple "control informatiu", o anant més enllà, amb objectius d'investigació

## AIGUA PREPOTABLE

Finalment, i per a no caure en una excessiva minuciositat, només cal comentar que el reglament de l'administració pública de l'aigua marca una sèrie de qualitats exigibles a les aigües per poder ser utilitzades amb totes les garanties necessàries en diferents aspectes de la vida humana. En concret, s'estableixen paràmetres límit per a aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable, per a aigües dolces destinades a banys públics, per a aigües continentals que requereixen protecció o millora per ser aptes per a la vida dels peixos, així com qualitats extremes exigibles a les aigües que s'utilitzen per a cria i desenvolupament de musclos. A títol il·lustratiu, la Taula I.2 recull, per diferents paràmetres els continguts màxims que es poden permetre en aigües destinades posteriorment a produir aigua potable de consum humà. Respecte a això, s'estableixen tres nivells (A1, A2 i A3) en funció del grau de complexitat en el tractament posterior de potabilització.

Taula I.2 Valors límits dels paràmetres físico-químics de la qualitat d'aigües superficials destinades a potabilització, segons el tipus de tractament necessari				
Paràmetre	Unitat	Tipus A1	Tipus A2	Tipus A3
pH	upH	6'5-8'5	5'5-9'0	5'5-9'0
Color	mg/L Pt-Co	20	100	200
Sòlids en suspensió (SS)	mg/L	25	-	-
Temperatura	°C	25	25	25
Conductivitat a 20°C	S/cm	1.000	1.000	1.000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	50	50	50
Fluorurs	mg/L	1'5	1'7	1'7
Fe dissolt	mg/L	0'3	2	1
Mn	mg/L	0'05	0'1	1
Cu	mg/L	0'05	0'05	1
Zn	mg/L	3	5	5
B	mg/L	1	1	1
As	mg/L	0'05	0'05	1
Cd	mg/L	0'005	0'005	0'005
Cr total	mg/L	0'05	0'05	0'05
Pb	mg/L	0'05	0'05	0'05
Se	mg/L	0'01	0'01	0'01
Hg	mg/L	0'001	0'001	0'001
Ba	mg/L	0'1	1	1
Cianurs	mg/L CN <sup>-</sup>	0'05	0'05	0'05
Sulfats	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	250	250
Clorur	mg/L Cl <sup>-</sup>	200	200	200
Detergents aniònics	mg/L LAS	0'2	0'2	0'5
Fosfats	mg/L P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0'4	0'7	0'7
Fenols	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0'001	0'05	0'1
Hidrocarburs extrets en èter	mg/L	0'05	0'2	1



Taula I.2 Valors límits dels paràmetres físico-químics de la qualitat d'aigües superficials destinades a potabilització, segons el tipus de tractament necessari				
Paràmetre	Unitat	Tipus A1	Tipus A2	Tipus A3
HPA (hidrocarbur policíclic aromàtic)	mg/L	0'0002	0'0002	0'001
Plaguicides totals	mg/L	0'001	0'0025	0'005
DQO	mg/L	-	-	30
O <sub>2</sub> dissolt	% saturació	>70	>50	>30
DBO <sub>5</sub>	mg/L O <sub>2</sub>	<3	<5	<7
N-Kjedahl	mg/L	1	2	3
Amoníac	mg/L NH <sub>3</sub>	0'05	1'5	4
Substàncies extretes amb cloroform	mg/L	0'01	0'2	0'5
Coliforms totals	col/100 mL	50	5.000	50.000
Coliforms fecals	col/100 mL	20	2.000	20.000
Estreptococ fecals	col/100 mL	20	1.000	10.000
Salmonel·les		0/5 L	0/1 L	-
Tractament que deuen rebre les aigües per a la seva potabilització:				
<b>Tipus A1</b> , tractament físic simple i desinfecció				
<b>Tipus A2</b> , tractament físic i químic normals i desinfecció				
<b>Tipus A3</b> , tractament físic i químic intensius, afinament i desinfecció				

Recentment, la Unió Europea ha desenvolupat una directiva marc d'aigües [4] que pretén aconseguir que totes les aigües comunitàries, superficials, subterrànies i costeres, superin els efectes de generacions de contaminació, en un temps de setze anys des de la seva entrada en vigor.

### 1.1.1.2 Paràmetres de qualitat de l'aigua

Al Reial Decret 1138/1990 de 14 de setembre, BOE nº 226 de 20 de setembre, pel qual s'aprova la Reglamentació Tècnico-Sanitària per al subministrament i control de la qualitat de les aigües potables de consum públic (transposició de la Directiva 80/778/CE), es defineix la qualitat de l'aigua destinada al consum públic. El text precisa els "límits de la qualitat" que no s'han de sobrepassar. A més, decreta que és una aigua pura a través d'**una definició negativa**, és a dir, dóna la llista de les quantitats màximes de substàncies "estranyes" que poden trobar-se dins l'aigua i, per tant, defineix uns límits més enllà dels quals l'aigua no s'hauria de beure. La Taula I.3 resumeix els continguts dels diferents paràmetres en dos nivells: el nivell guia, que suposaria una aigua potable d'excel·lent qualitat, i la concentració màxima de substàncies estranyes admissible, que donaria lloc a una aigua de menys qualitat. En aquest sentit, les Comunitats Autòniques podran autoritzar, amb causes suficientment justificades, l'ús d'aigües que excedeixen els màxims autoritzats en alguns caràcters, amb excepció dels microbiològics i dels tòxics que sempre es compliran de manera inexcusable.

Taula I.3 Límit màxim i nivell guia de substàncies en aigües potables			
Paràmetre	Unitat	Nivell guia	Màxim admissible
<b>CARÀCTERS ORGANOLÈPTICS</b>			
Olor		0	Índex de dilució:
Sabor		0	2 (12 °C), 3 (25 °C)
Color	mg/L Pt-Co	1	20
Terbolesa	UNF	1	6
<b>CARÀCTERS FÍSICO-QUÍMICS</b>			
Temperatura	°C	12	25
pH	upH	6'5 - 8'5	9'5
Conductivitat	S/cm	400	El natural de l'aigua
Clorur	mg/L Cl <sup>-</sup>	25	250
Sulfat	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	250
Sílice	mg/L SiO <sub>2</sub>	-	-
Ca	mg/L	100	-
Mg	mg/L	30	50
Na	mg/L	20	150
K	mg/L	10	12
Al	mg/L	0'05	0'2
Duresa	mg/L CaCO <sub>3</sub>	-	>60 (*)
Residu sec 180°C	mg/L	-	1500
Oxigen dissolt	% saturació	-	>75
CO <sub>2</sub> lliure	mg/L CO <sub>2</sub>		L'aigua no serà agressiva
<b>COMPONENTS NO DESITJABLES</b>			
Nitrats	mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	50
Nitrits	mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	0'1
Amoni	mg/L NH <sub>3</sub>	0'05	0'5
N-Kjeldahl	mg/L N	-	1
Matèria orgànica	mg/L O <sub>2</sub>	2	5
Carboni orgànic total	mg/L C	-	- (**)
Residu al CH <sub>3</sub> Cl	g/L	100	- (**)
THM	g/L	1	Haurà de reduir-se
Residu a l'èter	g/L	-	10
Fe	g/L	50	200
Mn	g/L	20	50
Cu	g/L	100	-
Zn	g/L	100	5.000
Fòsfor	g/L P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400	5.000
Matèria en suspensió		Absència	-

Taula I.3 Límit màxim i nivell guia de substàncies en aigües potables			
Paràmetre	Unitat	Nivell guia	Màxim admissible
Hidrogen sulfur	mg/L H <sub>2</sub> S	-	NDO
Fenols	g/L fenol	-	0'5
B	mg/L	1	-
Detergents	mg/L LAS	-	0'2
Fluor	mg/L F <sup>-</sup>	-	1'2 (>12 °C)
Co	g/L	-	-
Ba	g/L	100	-
Ag	g/L	-	10
<b>COMPONENTS TÒXICS</b>			
As, Ni, Pb, Cr <sup>6+</sup>	g/L	-	50
Cd	g/L	-	5
Cianurs	g/L CN <sup>-</sup>	-	50
Hg	g/L	-	1
Sb, Se	g/L	-	10
V	g/L	-	-
Plaguicides totals	g/L	-	0'5
Plaguicides per compost	g/L	-	0'1
HPA	g/L	-	0'2
<b>RADIOACTIVITAT</b>			
Radioactivitat total		0'1	-
Radioactivitat total Bcq/L		1	-
<b>CARÀCTERS MICROBIOLÒGICS</b>			
Aerobis a 37 °C			
Aerobis a 22 °C			
Coliforms fecals	col/100 mL	-	0 (NMP 1)
Coliforms Totals			
Estreptococ fecals	col/20 mL	-	0 (NMP 1)
Clostridium sulfit.			
Microorganismes paràsits o patògens, algues		-	Absència
Elements de formes visibles a simple vista			
Colifags			
Enterovirus		Convé la seva investigació i	
Salmonel·les		comprovar la seva absència	
Estafilococ			

Taula 1.3 Límit màxim i nivell guia de substàncies en aigües potables			
Paràmetre	Unitat	Nivell guia	Màxim admissible
(*) Per a aigües sotmeses a estovament			
(**) Qualsevol increment haurà de ser investigat			
NDO: no detectable organolèpticament			
NMP: número més probable			

Finalment, cal dir que la metodologia analítica aplicada a la determinació de tots aquests paràmetres es recull en un annex de la comentada reglamentació. Així, les normatives oficials que recullen aquests mètodes analítics (potables, envasades i naturals) són els següents: ordre d'1 de juliol de 1987 (BOE nº 163 de 9 de juliol), on s'aprovà els mètodes oficials d'anàlisi físico-químic per a aigües potables de consum públic; i, ordre de 8 de febrer de 1988 (BOE nº 53 de 2 de març) que fa referència als mètodes de mesura, a la freqüència de mostreigs i a l'anàlisi d'aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable.

Atès que l'aigua potable és un dels productes més vigilats del món, quan arriba a casa és **d'absoluta confiança**, ja que ha superat, amb escreix, tots els controls que marquen les autoritats sanitàries del nostre país, la Unió Europea i l'Organització Mundial de la Salut.

#### CARACTERÍSTIQUES ORGANOLÈPTIQUES

Els caràcters organolèptics de l'aigua, és a dir, els que poden ser apreciats pels instruments naturals (*organon*, en grec), els sentits, són els següents: el color, l'olor, el gust, sense oblidar la terbolesa. La importància d'aquests paràmetres de caràcter organolèptic en l'aigua de consum és fonamental; quan es pren una aigua colorada, tèrbola o amb gust/olor, ineludiblement s'associa a una aigua perillosa per a la salut. Tot i que cadascú es pot creure apte per jutjar ell mateix, la llei exigeix mètodes i laboratoris. Així, el color es mesura amb el que s'anomena el mètode del platí-cobalt, que consisteix en comparar la mostra amb patrons realitzats mitjançant solucions artificials preparades amb una barreja de cloroplatinat de potassi, clorur de cobalt cristal litzat i àcid clorhídric, que s'agita en aigua destil·lada. Com que la ciència necessita números per expressar una valoració, hom classifica les solucions artificials en unitats, dites Hazen, que quantifiquen el contingut de platí (1 unitat= 1 mg/L de Pt-Co). En aigües naturals, llacs i embassaments, acostuma a existir una relació directa entre color i pH, de forma que un augment del segon suposa un augment del primer. La major part dels individus perceben nivells de coloració de 15 mg/L Pt-Co.

La presència de matèries diverses en suspensió, argila, llims, col·loides orgànics, plàncton i altres organismes microscòpics, dona lloc a la terbolesa de l'aigua. Aquestes partícules tenen dimensions

variables, des de 1'0 mm (sorra) fins a diàmetres de l'ordre de 0'004 mm (argila). Aquest és un factor moltes vegades estètic però que, des del punt de vista de l'aigua potable de consum públic, valors alts de terbolesa es solen correlacionar amb l'aparició de bacteris i virus. Per altra banda, els compostos orgànics productors de terbolesa posseeixen un notable efecte absorbent sobre els possibles plaguicides existents o la capacitat de formar quelats amb metalls, fet que dificulta la seva eliminació. La mesura de la terbolesa es determina mitjançant la quantitat de llum dispersada per l'aigua que és deguda a la presència de partícules.

La determinació del paràmetre olor resulta molt més difícil de resoldre. Una olor no es tradueix amb un número en una pantalla d'un aparell, ja que no hi ha instruments que puguin mesurar olors, l'únic que es coneix, fins al moment, és el nas. Per tant, ens hem d'accontentar definint una sensació percebuda per l'òrgan olfatiu. No li podem atribuir, com en el cas del color, una existència en si mateixa, materialitzada per l'espectre d'absorció de la llum. El nas és un òrgan que detecta, gràcies a un sistema de receptors, la presència d'una certa concentració de molècules o d'un ram de molècules actives. El cervell analitza aquesta informació en termes de plaer o de fàstic, és a dir, en termes de qualitat. Per tant, és imprescindible tenir un ensumador per mesurar l'olor de l'aigua. Com que la llei no pot resistir privar-se de números, hom els obtindrà en comptar el nombre d'operacions necessàries per fer desaparèixer una olor per sota de la capacitat de detectar d'un nas sensible. Es dilueix la mostra amb aigua inodora que s'obté "si fem passar una aigua potable sobre carbó actiu granulat a la velocitat màxima de 6 litres per hora". Si cal diluir molt, hom diu que l'olor és forta. Encara existeix una complicació més, la sensació depèn també de la tebiesa del líquid, per tant, i segons la llei, és convenient realitzar l'anàlisi a dues temperatures diferents, 12 i 25°C, i no haver de diluir, en el primer cas, més enllà d'un factor 2, en el segon, més enllà d'un factor 3. No obstant això, els especialistes declaren que cal pujar fins a 40°C, o fins i tot a 60°C, per poder tenir una opinió fonamentada. D'aquesta manera, l'aigua es podrà classificar en una d'aquestes categories: aromàtica, balsàmica, química, clor, hidrocarbur, mèdica o farmacèutica, sulfurosa, desagradable, peixos, terrosa, torba, fecaloide, herba, florida, i llot (Taula I.4).

Taula I.4 Alguns dels compostos de referència per als descriptors d'olor	
Nom del compost	Descripció
Benzaldehid	Atmelles amargues
Cis-3-hexen-1-ol	Herba fresca, herbes tallades
<i>d</i> -limonè	Llimona, taronja, cítric
Cumè	Betum sabates, hidrocarbur
Difenilèter	Gerani
Heptanal	Oli ranci
2-heptanona, <i>m</i> -xilè	Dissolvent orgànic dolç
2,4,6-tricloroanisol	Terra humida
Linalol	Gel de bany, resina de pi

Taula 1.4 Alguns dels compostos de referència per als descriptors d'olor	
Nom del compost	Descripció
2-isopropil pirazina	Terra patata-pèsols
Borneol	Terra humida
Nonanal	Oli ranci, afruitat
1-dodecanol	Detergent no perfumat
4-nonilfenol	Almivarat
Fenol	Fenol farmacèutic
4-clorofenol	Medicament
Estirè	Cola fuster
Geosmina	Terra amoniacal
2-metil-isoborneol	Terra florida
Hexanal	Cor d'enciam

Per al gust, la situació no sembla gaire més favorable, i obliga a utilitzar la boca i les papil·les gustatives, afegint-hi la sensació nasal. Com passava amb el cas de l'olor, cal diluir la mostra amb una aigua "sense gust". Mitjançant solucions de referència, el gust de les quals ha estat dopat amb substàncies sospitoses (com per exemple clorofenol, naftalè, clor), es du a terme una mena d'avaluació quantitativa. Fisiològicament, els sentits del gust i l'olfacte estan íntimament relacionats, ja que les papil·les linguals i les olfactives detecten estímuls simultanis i complementaris. El protocol analític ha estat codificat amb cura; és a dir, s'ha elaborat un protocol que descriu la manera com l'operador ha de moure el líquid que s'ha d'analitzar d'un costat a l'altre de la boca, i després mantenir-lo un temps determinat en equilibri sobre les papil·les de la punta de la llengua abans d'empassar-se'l lentament. Per a més seguretat, s'encarrega la tasca a tres "tastadors" amb les boques ben rentades amb una aigua de referència. Després d'aquest procediment, el resultat es pot expressar en termes de sabors: àcid, amarg, salat, dolç (i les seves combinacions), i de gustos: bicarbonat, alcalí, metàl·lic, clorat, d'hidrocarburs, de mandarina (que correspon a l'oxidació de les restes d'hidrocarburs), farmacèutic, de clorofenol, de llot, de marea, de florit, de tap de suro florit (característic dels herbicides i plaguicides). Finalment, cal esmentar que tant per a l'olor com per al sabor, la seva incidència i problemàtica és funció de dos paràmetres: pH i temperatura. Això és degut a què, en general, les substàncies amb incidència organolèptica solen estar afectades per equilibris àcid-base, en els quals només una de les formes produeix el problema. A més, qualsevol substància que provoqui olor/sabor accentua aquesta circumstància quan més gran són la seva pressió de vapor i la seva volatilitat, és a dir, quan la temperatura de l'aigua és més alta.

#### CARACTERÍSTIQUES FÍSICO-QUÍMIQUES

S'han repassat les característiques que els clients de l'aigua de l'aixeta poden percebre sense necessitat de mètodes analítics. Entre els paràmetres físico-químics relacionats amb l'estructura natural de l'aigua, cal tenir en compte la temperatura. Tot i que aquesta no ha de sobrepassar els 25°C, per al consum humà, l'aigua és més agradable quant més baixa és la seva temperatura, amb un òptim situat entre 12°-16°C. La torbesa i el color d'una aigua estan lligades indirectament a la temperatura, amb una evolució paral·lela. El pH d'una aigua natural es deu fonamentalment a l'equilibri carbònic i a l'activitat vital dels microorganismes aquàtics. Per a aigües superficials el valor de pH es troba en l'interval de 6 a 8'5, mentre que les aigües subterrànies presenten valors de pH menors.

El consum d'aigües potables amb valors extrems de pH pot provocar irritacions de mucoses i òrgans interns i, fins i tot, processos ulcerosos. A més, aigües amb  $\text{pH} < 7$  afavoreixen la corrosió, de la xarxa de distribució i l'aparició de condicions físico-químiques que permeten la formació d' $\text{H}_2\text{S}$  en casos extrems, mitjançant el concurs microbià. L'aigua potable s'ha de mantenir entre uns marges "superior o igual a 6'5 unitats i inferior o igual a 9".

En l'aigua normal hi trobem una sèrie de cations i anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , Al total) que lluny d'ésser contaminats, són necessaris per mantenir les propietats organolèptiques de l'aigua dins uns valors òptims. Actualment, i atès la seva relativa importància, es pot determinar la seva presència mitjançant l'extracte sec, que no ha de sobrepassar els 1500 mg/L a 180 °C.

Altres substàncies en canvi, són considerades indesitjables. Els nitrats (la taxa dels quals no ha de sobrepassar 50 mg/L) i algunes formes nitrogenades (els nitrits, l'amoniac, el nitrogen mesurable pel mètode d'anàlisi Kjeldahl), l'hidrogen sulfur i els fenols (es confien a l'apreciació de la sensibilitat nasal), els hidrocarburs (que es poden extreure amb tetraclorur de carboni i estan limitats a 10 micrograms per litre), el ferro, el manganès, el coure, el zinc, el fòsfor i el fluor.

Altres substàncies es consideren tòxiques. La llista és certament inquietant. L'arsènic, el cadmi, els cianurs, el crom total, el mercuri (no han de sobrepassar 1 g/L); el níquel i el plom (50 g/L); l'antimoni i el seleni (10 g/L). Després d'ells, vénen els hidrocarburs policíclics aromàtics (HPA). El decret, és clar, no menciona tots els elements de la taula periòdica i s'accontenta en esmentar alguns de les "innombrables" molècules i ions que podem trobar!!

En darrer lloc, apareixen els nouvinguts, els fills de la civilització moderna: els plaguicides i productes semblants, les taxes dels quals no han de sobrepassar individualment els 0'1 g/L; quan es tracta d'insecticides, fungicides i herbicides, com l'aldrín, la dieldrina i l'hexaclorobenzè, el límit és 0'5 g/L en total; i no més de 0'5 g/L per als clorofenils com els PCT (trifenilpoliclorats) i els PCB (bisfenilpoliclorats).

Cal afegir que l'aigua dissol els gasos. És per això que trobem, per exemple, oxigen i gas carbònic que provenen de l'atmosfera. Si bé és convenient mantenir un cert nivell d'oxigen per evitar

fenòmens d'anaerobiosi a la xarxa de distribució, una alta taxa d'O<sub>2</sub> en canonades de distribució pot contribuir a fenòmens de corrosió dels materials metàl·lics. La presència de gas carbònic permet, en canvi, dissoldre el calcari de les roques; quan aquest gas desapareix, es formen incrustacions. L'aigua tractada industrialment pot contenir clor, un gas indesitjable, la concentració del qual és necessari vigilar.

#### CARACTERÍSTIQUES MICROBIOLÒGIQUES

En aquest cas, es tracta d'especificar el volum en el qual és acceptable trobar només un germen patogen. Per exemple, de les ara famoses salmonel·les, no se'n tolera cap en 5 L, cap estafilococ patogen en 100 cm<sup>3</sup> i cap enterovirus en 10 L d'aigua.

#### 1.1.2 Problemàtica de l'aigua

Des de 1980, hi ha hagut una reducció generalitzada de la utilització total d'aigua en molt països. En el sector de la indústria, aquesta reducció té el seu origen en la desaparició d'activitats industrials que requereixen gran quantitat d'aigua i per l'ús, cada vegada més gran, dels sistemes de reciclatge. No obstant això, la demanda d'aigua de les àrees urbanes segueix essent excessiva i no es descarten possibles restriccions de subministrament. També el canvi climàtic podria influir, en el futur, sobre la quantitat d'aigua disponible. El sector de l'agricultura és el principal usuari d'aigua en els països mediterranis, sobretot per al reg. Des de 1980, l'augment de les zones de regadiu i de la utilització d'aigua per a reg ha estat constant. En els països d'Europa meridional, el 60% de l'aigua extreta serveix per regar. En algunes regions, la utilització de les aigües subterrànies (regulada per llei) supera la capacitat de regeneració, fet que provoca la baixada de nivell de la capa freàtica, la pèrdua de zones humides i la intrusió marina. Entre les mesures per limitar la futura demanda d'aigua s'inclouen les millores en el seu ús, el control dels preus i les polítiques agràries.

La qualitat de les aigües subterrànies es veu afectada per les creixents concentracions de nitrats i plaguicides procedents de l'agricultura. Les concentracions de nitrats són encara baixes a l'Europa septentrional, però elevades en varis països d'Europa occidental i oriental, en què es supera, amb freqüència, la concentració màxima admesa per la Unió Europea (UE). L'ús de plaguicides va davallar a la UE entre 1985 i 1995, però aquest descens no indica necessàriament un impacte mediambiental més petit, ja que cal tenir en compte que ha variat el tipus de pesticides que s'utilitza avui dia. Contràriament, en els informes remesos per molts països, es recull un grau important de contaminació degut a metalls pesants, hidrocarburs i hidrocarburs clorats.

La política agrària, concretament, és fonamental per aturar les aportacions procedents de fonts difoses, però l'ús d'aquest instrument segueix plantejant dificultats tècniques i polítiques. Encara



que la reforma derivada de la Política Agrària Comú de la Unió Europea, està resultant eficaç per a la integració de mesures que redueixin les aportacions de nutrients, s'ha de fer un esforç major, per exemple, per garantir realment l'èxit de les mesures mediambientals com ara la retirada de terres de la producció agrària.

Les Directives de la UE sobre el tractament de les aigües residuals urbanes (Directiva 91/271/CE, Reial Decret-Llei 11/1995 i Reial Decret 509/1996) i sobre els nitrats (Directiva 91/676/CE, Reial Decret 261/1996) haurien de suposar substancials millores, però la seva eficàcia depèn del grau amb què els Estats membres designin les corresponents àrees sensibles de gestió i millora. Si aquesta directiva, en combinació amb les corresponents modificacions en la gestió de la demanda, s'arriba a aplicar de forma homogènia a tota la Unió, es pot obtenir una notable millora de la qualitat de l'aigua i una gestió sostenible dels recursos hídrics. Malgrat els objectius introduïts per la UE respecte a la qualitat de l'aigua i l'atenció que aquest aspecte ha tingut en el Programa d'Acció Mediambiental de l'Europa central i oriental, des de 1989/90, no es registra cap millora global de la qualitat de les aigües fluvials. Els informes remesos pels diferents països europeus mostren tendències diferents, sense que es pugui observar cap patró geogràfic homogeni. Amb tot, des de la dècada dels setanta hi ha hagut millores en la majoria dels rius que presentaven un elevat grau de contaminació.

La política mediambiental actual va dirigida a fomentar el canvi de comportament i el progrés cap a la gestió sostenible dels recursos. Aquesta filosofia coincideix amb el principi que la protecció del medi ambient, el creixement econòmic i el treball no són objectius excloents, sinó que depenen estretament l'un de l'altre. Les noves actituds orientades a valorar i a tenir en compte els recursos naturals, s'integren en un canvi dirigit a desenvolupar noves tecnologies netes, a la conservació dels recursos i a la millora de la qualitat de vida. En moltes zones d'Europa s'apliquen avui polítiques integrades per a la protecció de les aigües continentals, per exemple en les conques del mar del Nord, del mar Bàltic, del Rin, de l'Elba i del Danubi. No obstant això, roman com a repte de futur una millora de la integració de les polítiques mediambientals i econòmiques, malgrat que la prevenció de danys i la qualitat mediambiental requereix una decisió més aviat política.

### **1.1.2.1 Eutrofització**

Igual que els rius formen part d'una conca hidrogràfica i es veuen afectats per les característiques geològiques, edàfiques i d'ús del sòl en la seva conca, també els embassaments i llacs reflecteixen els processos que tenen lloc al llarg de la seva conca i de la qual reben les seves aigües. Fins i tot, les característiques dels llacs càrstics, que reben aigua subterrània, enlloc de rebre-la d'afluents, depenen de les terres que travessen les seves aigües.

La contaminació amb nutrients i, en particular, amb fòsfor (que prové sobretot d'aigües residuals

urbanes) té, en els llacs i embassaments, efectes dramàtics, que en conjunt es designen amb el terme eutrofització. Quan augmenta la concentració de nutrients que normalment són limitants en les aigües, la biomassa i la producció de fitoplàncton augmenta proporcionalment. El creixement és tan important que les aigües prenen un color verd. Molt sovint, l'abundància de nutrients afavoreix el desenvolupament de cianobacteris, un grup de bacteris filamentosos que secreten substàncies que donen mal sabor a l'aigua i encareixen notablement el procés de depuració. Tota aquesta biomassa d'algues acaba per sedimentar i, a mesura que es descompon a l'hipolímnion (aigües profundes), consumeix oxigen, fins al punt d'arribar a esgotar-lo completament. Si l'eutrofització és extrema, en els fangs del fons del riu o del llac es comença a produir àcid sulfhídric i amoníac. Les conseqüències són dramàtiques per als usos, fins i tot recreatius, de llacs i embassaments. Aquesta situació afecta greument a la biocenosi (comunitat d'éssers vius del riu o llac) i provoca a la desaparició de les espècies més exigents en oxigen, com són, els salmònids (truites i salmons). Finalment si l'eutrofització és màxima, degut a l'anoxia, només sobreviuen animals capaços de viure quasi sense oxigen com són els tubífax i els quinòmids, amants de les clavegueres i de les aigües fecals.

El fenomen de l'eutrofització es veu especialment afavorit pels detergents. La composició actual de la majoria d'aquests incorpora polifosfats o fosfats, que tenen la funció de segrestar els ions calci i magnesi de les aigües dures i afavorir la capacitat d'emulsió del detergent. Una vegada rentada la roba, l'aigua bruta, amb fosfats, va de les clavegueres cap als rius, als llacs, als embassaments i finalment, al mar. D'aquesta manera augmenta de forma espectacular la quantitat de fosfat en les aigües. Si es té en compte que el fosfat acostuma a ser el nutrient limitant del creixement de les plantes, aquest fet altera l'equilibri natural. El llarg temps de residència de l'aigua en el mar fa que aquest sigui especialment sensible a l'eutrofització. Així, l'eutrofització marina ha estat descrita com "una de les causes de preocupació immediata en el medi ambient". Aquest procés és més greu en aigües estancades, com llacs i embassaments, que en aigües corrents (rius) perquè aquests són més rics en oxigen i suporten millor l'eutrofització.

Però no són només els detergents i adobs els culpables de l'eutrofització de les aigües. També hi contribueix el clavegueram urbà que, sense depurar, aporta als rius i llacs tant les aigües fecals com els abocaments industrials, ambdós rics en fosfats i nitrats. Així, no és d'estranyar que la majoria de la càrrega de fòsfor de les aigües superficials d'Europa prové de les plantes municipals d'aigües residuals. Tot i que en molts dels països hi ha hagut una millora en el seu tractament, la variabilitat al llarg de les diferents ciutats europees és extremadament gran. Aquest fet demostra que en la majoria de les ciutats, les aigües residuals es descarreguen als cursos d'aigua natural sense prèvia depuració. La Directiva 91/271/CE del Consell, de 21 de maig de 1991, sobre el tractament de les aigües residuals urbanes, modificada per la Directiva 98/15/CE (a fi d'evitar les diferències d'interpretació entre els diferents Estats membres), constitueix una pedra angular de la legislació comunitària sobre aigües. El seu objectiu és protegir el medi ambient contra el deteriorament

provocat pels abocaments descontrolats d'aigües residuals biodegradables procedents de la indústria, agricultura i ramaderia, i per tant, obliga als Estats membres que prevegin la recollida i el tractament d'aquestes aigües.

En varis països, les millores en el tractament de les aigües residuals i les reduccions de les emissions procedents de les grans indústries durant el període de 1980 a 1995 han donat com a resultat un descens total de les emissions de fòsfor als rius d'entre el 40 i el 60%. Com a conseqüència, les concentracions de fòsfor han disminuït de manera notable en les aigües de superfície, sobretot en les zones en què aquest problema era més greu. Tot i això, en una quarta part dels punts de control dels rius, les concentracions de fòsfor són encara deu vegades superiors a les que es detecten en l'aigua de bona qualitat. No obstant això, el descens de les emissions fan preveure que es registrin millores futures particularment en els llacs a on el període de recuperació pot ser de varis anys.

### CICLE DEL NITROGEN

El nitrogen és el gas més abundant a la nostra atmosfera i constitueix un element important per als sistemes biològics, ja que és un dels quatre elements biogènics (es localitza, especialment, en les proteïnes). El nitrogen gasós atmosfèric no pot ser utilitzat directament per les formes superiors de vida vegetal i animal, sinó que ha de ser fixat (transformat) prèviament per certs microorganismes (diversos bacteris i cianofícies) i determinades plantes. Malgrat això, la gran majoria dels compostos nitrogenats de les aigües provenen, en general, de la contaminació antropogènica. Les aigües residuals domèstiques contenen urea i amoni, fonts habituals de nitrogen per al creixement de vegetals i plantes. Mitjançant el concurs microbià, aquests compostos són oxidats fins a nitrats i nitrats. Els ions amoni i nitrat són les formes que poden ser captades i utilitzades per les plantes (Figura I.2).

Quasi tots els bacteris fotoautotròfics poden fixar  $N_2$  en contraposició als heterotròfics que no solen fer-ho. Per altra banda, moltes cianofícies que es desenvolupen en medi aerobi, fixen  $N_2$  en major quantia que els bacteris. A més, la fixació bacteriana del gas és més important als sediments de les aigües eutròfiques, i és precisament per aquesta etapa que entra en el cicle de l'element. Així, després de la fixació atmosfèrica del nitrogen, les dues rutes que integren el cicle del nitrogen són

CICLE DEL FÒSFOR

El fòsfor, element essencial per a la vida a l'igual que el carboni, el nitrogen i el sofre, està implicat en un complex cicle bioquímic que comporta el trànsit de l'element a través d'una sèrie d'estats inorgànics i orgànics, mitjançant transformacions fonamentalment realitzades per via microbiana (Figura I.3). La procedència del P pot ser diversa: (a) dissolució de roques i minerals que el contenen; (b) rentat de sòls en què es troba com excedent d'activitats ramaderes o agrícoles; i (c) aigües residuals domèstiques abocades a les aigües naturals, en les quals un 50% del fòsfor present prové dels detergents utilitzats en la neteja domèstica. A una aigua residual urbana, aproximadament la tercera part del contingut en P total correspon a P orgànic. El fòsfor present en l'aigua es reparteix entre compostos inorgànics, orgànics (dissolts o en suspensió) i en teixits vius. El P inorgànic (sobretot sota la forma química de fosfat) és implicat en els tres equilibris de dissociació àcid-base que experimenta l'àcid fosfòric ( $pK_{a1} = 2.1$ ,  $pK_{a2} = 7.2$  i  $pK_{a3} = 12.7$ ) i que determinen, segons el pH de l'aigua, la presència de les diferents proporcions d'espècies fosfatades. En referència als detergents, els compostos fosfatats que contenen són generalment tripolifosfats que experimenten hidròlisi per donar finalment monohidrogenfosfat:



El P és el factor limitant per al creixement del fitoplàncton, però si no es renova la seva provisió en una aigua s'esgota, atesa la impossibilitat de fixar-ho des de l'atmosfera. Per contra, si el contingut en P d'un medi hídic és molt alt es produeix un notable increment de l'activitat fitoplanctònica amb els conseqüents problemes d'esgotament d'oxigen de l'aigua i l'excés de matèria orgànica. Aquests factors donen lloc al fenomen d'eutrofització referit anteriorment. El

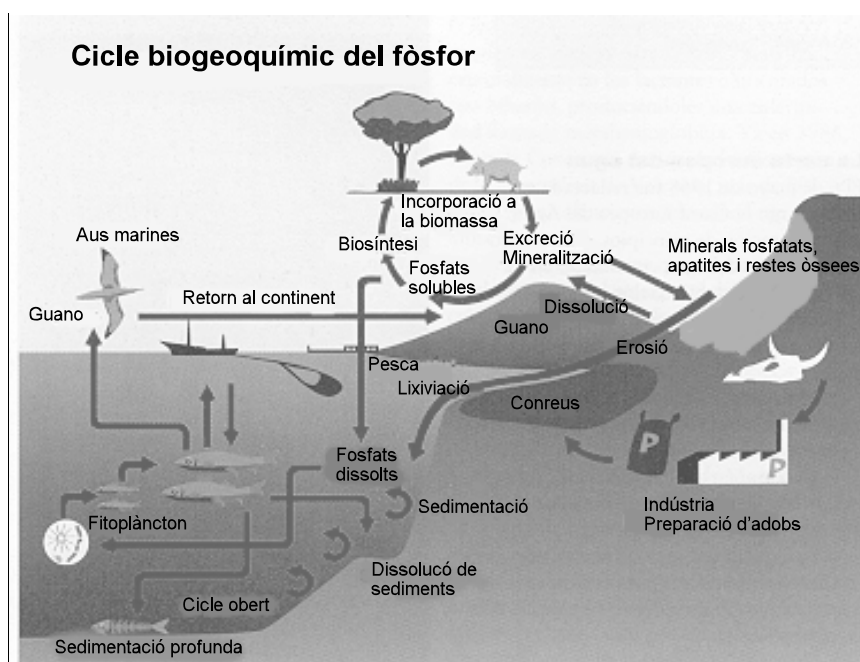


Figura I.3 Evolució de les espècies de fòsfor en el medi natural

contingut de P total en aigües naturals no contaminades és de l'ordre de 0'1 mg/L a 1'0 mg/L (mg/L ppm).

Els fosfats són també indispensables per a la vida d'algues i plantes aquàtiques, i per tant, és un factor limitant en el seu creixement. El P, a més, forma part de fosfonucleòsids, fosfolípids, sucres fosforats, fitina, etc..., i és emmagatzemat per alguns bacteris en forma de polifosfats en el seu interior. Vàries espècies bacterianes i fongs poden degradar els compostos orgànics de P i alliberar fosfats en un curt espai de temps. El bescanvi de fosfat entre l'aigua i el sediment (molt important en la dinàmica hídrica) ve regit per l'oxigenació de l'aigua. En medi aerobi, el fòsfor es diposita en forma de fosfats de Fe, Al i Ca, mentre que si l'aigua es desoxigena el  $Fe^{3+}$  es redueix a  $Fe^{2+}$  i afavoreix la dissolució del fosfat prèviament dipositat. En la descomposició de  $Ca_3(PO_4)_2$  (compost freqüent en els sediments de cursos hídrics) també poden intervenir bacteris productors d'àcids orgànics que afavoreixen la dissolució del compost. Fins al moment no s'ha pogut comprovar la reducció microbiana de  $PO_4^{3-}$  a fòsfor, ni l'oxidació bacteriana de compostos reduïts de fòsfor. Per això, el cicle del P és molt simple: les plantes utilitzen fosfats; després de la seva mort, els compostos orgànics de fòsfor, via microbiana, tornen a produir  $PO_4^{3-}$  que de nou experimenta la dinàmica anteriorment indicada.

### 1.1.2.2 Altres

L'avaluació realitzada per l'informe Dobrís [5] precisa que, quan augmenta la densitat de població en les conques, disminueix la quantitat d'oxigen als rius i senyala que, d'aquest mode, quasi una quarta part dels rius europeus es consideren de qualitat mediocre o dolenta degut a la minsa quantitat d'oxigen que contenen. La qualitat d'algunes aigües dels estuaris i costes es troba en un estat similar. Tanmateix, segons indica la segona avaluació sobre el medi ambient a Europa realitzada per l'Agència Europea del Medi Ambient [6], la qualitat de les aigües tendeix a millorar degut, especialment, a l'optimització de la recollida i del tractament de les aigües residuals urbanes.

Els metalls són un dels majors contaminants i més tòxics. Els metalls entren als cursos d'aigua mitjançant una àmplia varietat d'efluents industrials i d'antigues mines. Els metalls pesants com el zinc, el coure, el cadmi, la plata, el mercuri, el níquel i el cobalt, són minoritaris encara que ubics components de la biosfera. Molts metalls, a concentracions traça, són necessaris per al normal funcionament fisiològic dels organismes vius, però a concentracions elevades són perniciosos per als mateixos. Els metalls tendeixen a enllaçar-se amb les macromolècules a l'interior dels organismes (especialment amb les molècules proteíniques).

La pol·lució causada per gasos verinosos dissolts en aigua ha de considerar-se com una altra seria preocupació. Entre la llista es poden trobar el clor gas, l'àcid cianhídric i l'amoniac [7-8].

Freqüentment, els efluents industrials i domèstics són complexes mescles de pol·luents orgànics tòxics. El major grup d'aquests contaminants antropogènics inclouen els detergents, els pesticides, els hidrocarburs del petroli i la polpa mòlta. Els considerats més nocius són principalment: hidrocarburs poliaromàtics (PAHs), compostos organoclorats, bisfenilpoliclorats (PCBs), dibenzo policlorats (PCDF) i dibenzo-p-dioxines (PCDD), fenols halogenats, i els hidrocarburs de cadena llarga. Els organismes aquàtics, tant si són submergits com flotants, són exposats a aquests pol·luents. L'entrada dels contaminants orgànics als organismes aquàtics és fàcil, i sovint succeeix per contínua absorció a través de la superfície del cos exposat. Els contaminants orgànics, normalment d'elevat pes molecular, són difícils d'excretar i d'aquí la seva tendència a acumular-se al cos (biomagnificació). Aquest, tendeix a metabolitzar els compostos acumulats cap a formes solubles. Els sistemes de biotransformació dels organismes exposats es troben, per tant, sota pressió i determinats sistemes han mostrat un cert grau d'adaptació a l'exposició d'un tipus de pol·lució específica [9-10].

Finalment, l'excessiva acidificació de llacs i reservoris aquàtics és també un fet habitual en molts països industrialitzats. Els principals efectes dels àcids i àlcalis en el biota aquàtic són les implicacions que es deriven dels canvis de pH al medi aquàtic. A més, també pot tenir un efecte indirecte degut a l'augment de la toxicitat de certs pol·luents (amoní, metalls, etc.) sota determinades condicions de pH [11].

### **1.1.3 Disseny de solucions: monitorització i política mediambiental**

Assumint que la protecció del medi natural, dels recursos vius, i de la salut humana són els objectius clau de qualsevol programa mediambiental, trobem diversos indicadors -com ja hem comentat en apartats anteriors- que alerten de l'existència de preocupants perills i desequilibris tant en el cicle hidrològic, com al medi atmosfèric o a la cadena alimentària. Atès que són cicles bàsics per a la supervivència de l'home, aquest ha de pensar en el futur mediambiental com quelcom que es presenta carregat d'importants incògnites, que mereix la pena de comprendre d'una manera assenyada per intentar dur a terme una acció correctora adient. En aquest context, el lapse de temps necessari per a l'adopció de mesures i la seva posada en pràctica depèn sovint d'un bon coneixement de l'estat actual del sistema i la seva immediata evolució. Això ens planteja una qüestió prèvia essencial com és la necessitat de disposar d'un sistema d'informació adequat, a fi de comprendre l'ecosistema i adoptar decisions intel·ligents: la informació com a elecció per mitigar el grau d'incertesa associat als fenòmens mediambientals. De fet, l'escàs coneixement dels efectes de les nostres accions, en especial a llarg termini, accentua el problema de la incertesa. Per tant, cal considerar que la integració d'un sistema d'informació en el procés de la presa de decisions, és un instrument vital per a una política mediambiental efectiva.

L'administració ambiental es distingeix, respecte de la forma tradicional de prendre decisions, per promoure accions orientades cap al futur (ha de preveure necessitats venidores); per ser més àmplia i comprensiva, al tenir en compte diversos factors (socials, econòmics, ...); i per estar orientada conforme a criteris ecològics, a l'haver de procurar la convivència de l'home i el medi ambient. Un sistema intern d'informació, operatiu, permet a l'administrador ambiental determinar el grau dels progressos que s'observin en l'execució dels seus propis objectius gerencials. La informació així obtinguda li diu fins a quin punt ha dut a terme els seus plans, on es presenten els problemes i quins són els recursos i els medis disponibles. En definitiva, un sistema d'informació operatiu és el medi pel qual l'administrador ambiental manté la direcció i el control sobre l'organització i sobre el funcionament del programa ambiental.

El nucli de qualsevol sistema d'informació el constitueixen els elements que subministren coneixement qualitatiu i quantitatiu dels canvis esdevinguts a l'ecosistema. Per definir el conjunt de tasques dirigides a l'obtenció d'aquesta informació s'ha utilitzat el terme monitorització, provinent del camp biomèdic. En aquest camp, la monitorització es va definir com: "Conjunt de tècniques de vigilància i control de malalts greus, basat en la utilització de monitors que controlen d'una forma contínua el curs de les variables fisiològiques del malalt i donen avís immediat de qualsevol alteració". És fàcil establir un símil amb el nostre cas: el medi ambient és el "malalt greu" i les "variables fisiològiques" de control es substitueixen per indicadors de qualitat mediambiental (químics, biològics, ...).

Per tant, la monitorització s'utilitza per recollir de forma continuada informació indispensable per seguir l'evolució del medi ambient. La informació subministrada haurà de descriure la situació actual i previsible des dels següents punts de vista: qualitat del medi ambient; pressions a què està exposat; i sensibilitat del medi ambient (vulnerabilitat).

Encara que la monitorització té varis propòsits, de forma general intenta generar informació sobre tres àmplies categories de problemes: 1) conformitat, assegurar que les activitats dutes a terme són d'acord amb les lleis, normes i requeriments permesos; 2) verificació de models, validar presumpcions i prediccions utilitzades com a base per al disseny de mostres o autoritzacions i per avaluar les gestions alternatives; i 3) monitorització de tendències, identificar i quantificar canvis mediambientals a llarg termini de forma anticipada (formulació d'hipòtesis) com a conseqüència de l'activitat humana.

Els dos primers punts són implícitament molt propers a les específiques accions de gestió, mentre que el tercer és degut a propòsits de vigilància "menys directes", i es du a terme en absència d'una necessitat definida en la presa de decisions.

Així doncs, la monitorització ens proporciona informació que és útil per a l'administració del medi natural, els seus recursos, o les activitats humanes que li afecten. Les dades de la monitorització

mediambiental documenten les condicions existents i, si es recullen repetitivament, permeten seguir cronològicament els canvis en aquestes. En absència d'un coneixement previ de les condicions ambientals, la monitorització estableix els punts inicials per a futures avaluacions. La monitorització és molt beneficiosa quan dóna suport a la presa de decisions de govern efectives, que protegeixen o rehabiliten el medi ambient, els seus éssers vius, i els usos o recursos que la societat considera importants.

Com ja s'ha descrit de forma genèrica, la monitorització (els seus resultats) té nombroses aplicacions destacables des d'un punt de vista pràctic, com ara:

- Proporciona informació per fixar els estàndards mediambientals.
- Facilita la construcció, ajust, i verificació quantitativa de models predictius que poden ser una eina bàsica en l'avaluació i selecció d'estratègies de gestió.
- Verifica el compliment de les normes i els límits legals fixats per aquestes.
- Proporciona la informació necessària per avaluar els programes de reducció de pol·lució.
- Permet preveure futurs problemes quan encara es poden resoldre més fàcilment i a un menor cost. Encara que la monitorització no pot garantir la detecció "immediata" dels problemes, sí pot reduir la probabilitat de sorpreses desagradables.
- Millora el coneixement dels ecosistemes, la seva variabilitat, i l'impacte de la societat sobre ells. Amb aquesta informació, els administradors poden modificar prioritats i redirigir recursos per optimitzar la gestió de problemes mediambientals importants.
- Genera una millor comprensió de la salut del medi ambient. Els que prenen decisions, i el públic en general, volen respostes a qüestions mediambientals urgents.

Sembla doncs evident que l'avaluació i control del medi ambient mitjançant la monitorització és una de les peces clau d'una administració eficaç de la qualitat ambiental. No és possible detectar els canvis ambientals, desitjables o indesitjables, naturals o deguts a l'acció de l'home, sense establir unes línies bàsiques d'observació repetida al llarg del temps, que definiran la base de qualitat (eix de coordenades). Aquestes mesures són essencials per a la identificació de les necessitats ambientals i per a l'establiment del programa de prioritats, així com per a l'avaluació de l'eficàcia de les accions en curs. Paral·lelament, proporcionen també un sistema de prevenció i alarma respecte problemes ambientals transitoris, el que permet adoptar les mesures de correcció necessàries minimitzant el seu impacte potencial. En aquest apartat, una desviació dels paràmetres de qualitat respecte als valors estimats com a estàndards, activa els dispositius d'alarma.

A la vista del seu potencial, els costos de no monitoritzar o fer-ho ineficaçment, no són menyspreables ja que perdem la possibilitat d'obtenir les dades necessàries per verificar les



condicions mediambientals, de validar i avaluar els models predictius, i de registrar els canvis en el medi deguts a variacions naturals, accions administratives o impactes contaminants. En resum, el cost d'una monitorització inadequada repercuteix en els nostres esforços per protegir i restaurar la qualitat mediambiental.

Els costos econòmics, socials, i polítics de no detectar, i tractar, els problemes mediambientals, en les seves etapes inicials, poden ser enormes. Econòmicament, els costos s'incrementen exponencialment en corregir un problema mediambiental després d'una seriosa degradació del medi. A més, certes degradacions són irreparables: les fonts de recursos poden estar tan esgotades i els hàbitats tan danyats que mai s'arribarà als nivells previs a la degradació. Així mateix, poden sorgir problemes de salut pública amb greus implicacions socials i econòmiques. Des d'un punt de vista polític, l'evidència d'un medi ambient poc segur o perillós fa aparèixer el descontent i l'oposició de l'opinió pública que responsabilitza els governs de negligència i/o manca de previsió.

Durant les dues últimes dècades, molts estudis han analitzat de forma rigorosa els programes de monitorització criticant la manca de garantia de qualitat i cohesió dels resultats i la seva incapacitat per proporcionar informació que respongui a les preguntes dels gestors mediambientals. La creixent conscienciació de l'opinió pública ha afavorit la implantació (transposició) de tot un conjunt de lleis i reglaments de protecció mediambiental que han induït una millora del suport econòmic als programes de monitorització. Això ha permès la seva optimització incloent-hi un millor control de qualitat, una major solidesa en el mostreig, la introducció de noves tècniques analítiques, i una més clara presentació i síntesi de les dades i conclusions. De totes formes, el canvi més remarcable dels últims anys té a veure amb la disseminació de la informació ambiental.

Per viure de manera sostenible, cal que els "usuaris" del medi ambient siguin més responsables de la seva conservació. Si han de modificar llurs actituds i pràctiques, han de rebre dades i assessorament. I aquest ha estat un altre dels objectius bàsics a assolir: disposar d'un sistema informatiu públic integrat dintre del sistema d'informació mediambiental. S'ha de transmetre a l'home del carrer les dades fàctiques referents a la qualitat i que expressen el grau de risc químic i biològic a què es troben exposats els éssers humans. A més, caldria comptar amb un mecanisme de retorn que reculli degudament la resposta del públic. Una població ben informada resulta essencial per resoldre els problemes ecològics, perquè la qualitat ambiental només es pot millorar si es produeixen canvis significatius en el comportament humà.

La informació mediambiental ha estat de domini públic durant molt de temps, però dispersa i difícil de recopilar. Amb el desenvolupament de la tecnologia d'Internet, s'ha donat viabilitat a l'accés *on line* d'individus i comunitats a aquesta informació. Ara, cal preguntar-se que significa "accés" i perquè és important? Necessita el públic realment totes aquestes dades? Amb el creixement de les idees de sostenibilitat, el concepte d'informació mediambiental ha esdevingut un terme molt ampli que engloba tota la informació rellevant per prendre decisions sobre el medi ambient, abraçant tant

dades financeres, socials i econòmiques com les pròpiament mediambientals. Al nivell més bàsic, el terme es refereix a la informació generada per la legislació mediambiental i d'altres mesures polítiques que subministren les autoritats públiques d'acord amb el dret a la informació del ciutadans. No obstant això, les companyies privades també posseeixen molta informació mediambiental rellevant. Encara que alguns tòpics o tipus de dades presenten una major demanda, la diversitat és la característica clau de les sol·licituds d'informació del públic. Cal fer la distinció entre els drets a informació "activa" que les autoritats públiques o empreses privades estan legalment obligades a proporcionar, i la informació "passiva", que el públic té dret a consultar prèvia demanda. Molts dels debats sobre l'accés públic es centren en fer la informació mediambiental més transparent, de forma que els ciutadans tinguin almenys el dret passiu a tota les dades rellevants. L'accés a la informació i la participació pública en la presa de decisions mediambientals, estan clarament relacionats però són diferents. S'argumenta que un fàcil accés a la informació permetria als ciutadans involucrar-se més i disposar de millors eines per dur a terme accions locals individuals o comunitàries. No obstant això, moltes qüestions ambientals són massa complexes per entendre-les amb facilitat. En aquest punt, els ciutadans sol·liciten dels usuaris professionals (científics, agències governamentals i empreses) ajuda per entendre i interpretar aquesta informació [12].

Molts països han introduït lleis que garanteixen el dret d'accés públic a la informació mediambiental. La Directiva 90/313/EEC (*Freedom of Access to Environmental Information*) a Europa o l'EMPACT (*Environmental Monitoring for Public Access and Community Tracking*) als Estats Units són clars exemples d'aquesta filosofia. Al 1998, 35 països europeus van signar la Convenció d'Aarhus, a on es convida a facilitar l'accés a la informació mediambiental i involucrar als ciutadans en la presa de decisions. Aquest punt (informació i participació pública) és objecte també de referència a l'Agenda 21 i al principi 10 de la Declaració de Rio a on es remarca que "...els objectius mediambientals són més fàcilment assolibles amb una participació rellevant de tots els ciutadans implicats".

Com a conclusió es podria dir que els governants tenen la responsabilitat de subministrar als ciutadans la informació que els permeti adoptar les mesures adequades en lo relatiu a la seva salut i seguretat. Això implica el disseny de programes d'informació que adrecin adequadament les preguntes dels ciutadans i subministrin respostes de forma que siguin entenedores. En termes de disseny polític, els factors claus a considerar són: la gent vol informació no dades; la gent, sovint, busca resposta a preguntes específiques; les demandes d'informació són, sovint, personals i locals per naturalesa; els mapes són el format preferit de moltes demandes d'informació; les dades en temps real presenten problemes de control de qualitat; els requeriments d'informació travessen els departaments i programes, el públic no respecta les fronteres administratives. Per tenir èxit, en conseqüència, els programes d'informació requereixen un elevat grau de cooperació i compartició de dades entre agències, creuant diferents nivells de govern (verticalitat i flexibilitat política).

Òbviament els programes d'informació pública són una eina de gran utilitat si es disposa d'aquesta informació. En última instància, només es podrà garantir una protecció satisfactòria del medi ambient, tant pel que fa a la concepció de les corresponents polítiques com a l'adopció de les mesures concretes, si la quantitat i qualitat de la informació de què es disposa és prou bona. És imprescindible, per tant, assolir un millor coneixement i comprensió de les lleis fonamentals que regeixen el funcionament i els processos evolutius de la Natura sota la influència de fenòmens naturals i de la intervenció humana.

### **1.1.3.1 Limitacions inherents i funcionals de la monitorització**

Walters en un estudi del 1986 [13] indicà i il·lustrà de forma exacte la limitada operativitat a nivell institucional i tecnològica de la gestió mediambiental, i dels programes de monitorització com a components d'aquesta. Les diferents experiències de professionals del sector, així com els molts casos estudiats durant aquesta avaluació, mostren que les consideracions legals, polítiques i burocràtiques són almenys tan importants com les consideracions tècniques i científiques, per determinar l'èxit o fracàs dels programes de monitorització.

La necessitat de considerar les implicacions institucionals dels problemes mediambientals significa que la institució opera sota restriccions que poden generar objectius paral·lels, de vegades en conflicte amb el principal. A causa de què els objectius conflictius són conseqüència d'un procés polític més que científic, la monitorització en última instància no fa allò que es suposa que ha de fer: proporcionar informació per prendre decisions. La demanda pública indueix un constant canvi de l'activitat de monitoratge de forma que mai es genera la informació útil. D'aquesta forma, la monitorització en si mateixa és el resultat de decisions procedents de la interacció entre múltiples elements.

Una gran varietat d'institucions polítiques amb diferents àmbits d'actuació patrocinen la monitorització i utilitzen la informació generada per aquesta. Dissortadament, les seves responsabilitats i interessos, freqüentment, es superposen o contraposen. És un fet demostrat per l'experiència que les interaccions entre els governants elegits i les agències o departaments mediambientals poden tant ajudar com entorpir les activitats dels programes de monitoratge. Hi ha molts criteris per saber com i perquè monitoritzar, però, freqüentment són ignorats, potser a causa de la pressió pública que molt sovint crea i dirigeix els esforços de la monitorització mediambiental.

El fet que la monitorització és freqüentment modulada per factors i consideracions externes i per la pressió pública provoca que el disseny i conducció d'una rigorosa investigació científica no és l'element limitant d'un programa de monitorització. Aquesta situació posa a aquells que duen a terme els programes de monitorització en la difícil posició d'haver de "practicar bona ciència en

un sistema políticament motivat". Aquesta difícil posició explicaria el conflicte entre la institució i científics externs sobre la validesa del disseny i resultats dels programes. La comunicació entre els dos grups és generalment inadequada. De forma addicional, els programes institucionals de monitoratge, tant el disseny com els resultats, no són objecte d'una revisió tècnica objectiva. L'efecte és l'escepticisme de la comunitat científica externa a la institució. Aquests conflictes agreugen el problema d'acceptació pública dels resultats de la monitorització.

La informació que proveeix la monitorització, és només un dels elements que el gestor considera a l'hora de prendre decisions mediambientals o formular polítiques. De fet, la monitorització tan sols redueix els riscos en la presa de decisions, no els elimina. Així, prendre decisions sense risc és un objectiu impossible. Els programes de monitorització poden reduir la incertesa, però no eliminar-la. Poden contribuir a entendre canvis i a associar causes a aquests canvis, i els seus resultats són útils per sospesar els beneficis socials de gestions alternatives.

Un perill més greu que la manca de dades és la inexistència d'una política mediambiental ben definida ja que aquest fet impedeix una correcta gestió i prevenció de riscos. El paper de la política mediambiental es considera decisiu en relació a l'avaluació i difusió de la informació, a la distinció entre riscos reals i percebuts, a l'aportació d'una base científica i racional per a la presa de decisions i la realització d'accions que afectin al medi ambient i als recursos naturals. La incapacitat d'informar adequadament i involucrar activament tant al públic com als governants és l'arrel de molts problemes institucionals als que s'enfronta la monitorització.

Els científics i les agències mediambientals reguladores, generalment, han tingut èxit en informar al públic i governants sobre la importància de protegir el medi ambient com a medi per salvaguardar la salut pública i el benestar. No obstant això, no han estat tan convinents en demostrar el valor de la monitorització en la definició de solucions exitoses i rentables davant problemes de pol·lució o en la determinació dels riscos per a la salut humana. Com a resultat, molts governants veuen la monitorització mediambiental com una forma d'eludir o retardar les costoses accions de remediació en comptes de veure una tecnologia que ajuda a identificar la solució més adequada i rentable als problemes de pol·lució. Es recorre a la monitorització com una forma fàcil de fer políticament difícil prendre una decisió. L'exemple més freqüentment citat és la monitorització contínua de la pluja àcida en comptes d'un control més restrictiu de les emissions davant l'abassegadora evidència de la relació causa-efecte.

Ara bé, assumint els avantatges que proporciona, és important no exagerar la utilitat dels programes de monitorització. Degut a què el medi ambient és complex i variable, en molts casos és difícil separar l'impacte d'origen humà de la variabilitat natural. Sovint les causes dels problemes mediambientals, tant naturals com antropogèniques, no poden ser identificades de forma inequívoca malgrat les dades i la informació recollida per programes de monitorització perfectament dissenyats. Tot i que es podria argumentar que una monitorització més extensiva (i/o intensiva)

podria resoldre el problema, existeixen exemples que senyalen les limitacions inherents de la monitorització en relacionar fenòmens inesperats amb les seves causes. La complexitat dels problemes i la variabilitat dels sistemes naturals, junt amb el temps necessari per dur a terme la recerca i adquirir la informació dels processos i sistemes mediambientals, dificulten extremadament les determinacions absolutes.

Entendre l'ecosistema i la seva variabilitat es veu supeditat a les limitacions tècniques de fer la mesura correcta en les escales de temps-espai correctes. Aquest quadre molt sovint poc definit és més confús per les moltes expectatives, punts de vista, i interpretacions de les diverses parts involucrades, des del públic en general fins als tècnics especialistes més altament qualificats.

Malgrat els considerables esforços tant tècnics com econòmics esmentats, els programes de monitorització han estat criticats per fallar no tan sols en no proporcionar la informació adequada per a la gestió mediambiental, sinó també per no poder resoldre controvèrsies relacionades amb abocaments específics i no assegurar la protecció i restauració mediambiental. Aquestes deficiències són percebudes com el resultat d'un inadequat disseny institucional o tècnic, o una mescla de tots dos. La manca de comunicació i coordinació entre les entitats que recolzen o realitzen la monitorització i els gestors mediambientals perverteix el propi disseny del programa de monitorització i limita la utilitat dels seus resultats.

En aquesta vessant de la política mediambiental, i en referència al seu sistema d'adquisició d'informació, també existeixen clars exemples d'una aplicació poc encertada. Així, tot i desenvolupar un sistema de monitorització en continu i manipular un gran nombre de dades, la informació obtinguda no s'utilitza de forma efectiva, ja que només es processen científicament les dades si es detecta algun problema particular. A més, aquesta valuosa informació s'aprofita moltes vegades només des d'un punt de vista d'imatge institucional o polític [14]. Aquest fet suggereix l'idea d'enormes quantitats d'informació útil de la qual, en l'actualitat, es fa cas omís en el procés decisor.

#### **1.1.4 La monitorització mediambiental: aproximació tècnica**

Els perills per a la salut humana i la qualitat mediambiental deguts als subproductes del desenvolupament, encara que controlables, són matèria d'incertesa i controvèrsia en els nostres dies [15-16]. Calcular aquests riscos, amb el propòsit d'establir uns límits racionals del nivell de pol·lució, requereix un detallat coneixement de les identitats, les quantitats i les fonts de contaminació; el transport, les transformacions ulteriors i el destí dels contaminants al medi ambient; els mecanismes de l'acció intoxicant, les relacions dosi-resposta i les possibles interaccions antagòniques o sinèrgiques als organismes; i, finalment, l'abast de l'exposició humana. Aquestes són algunes de les qüestions que la monitorització mediambiental integrada a una política

adient pot ajudar a resoldre.

La monitorització ha estat definida de diverses maneres i ha tingut molts usos històrics, normalment emfasitzant la naturalesa de la mesura repetitiva (sèries en el temps). Vista com a part del sistema de gestió mediambiental, la definició necessàriament inclou els aspectes legislatius, institucionals i de presa de decisions en l'àmbit dels problemes mediambientals. Dintre d'aquest context, és llavors quan es pot definir la monitorització mediambiental com la varietat d'activitats necessàries per proporcionar informació als gestors sobre les condicions del medi ambient o els contaminants. Depenent dels requisits de qualsevol situació particular, aquestes activitats podrien incloure el modelatge conceptual i numèric, investigació al laboratori i de camp, estudis preliminars, mesures de sèries en el temps, anàlisi de dades, síntesi, i interpretació. El que distingeix el sistema de monitorització de qualsevol d'aquestes activitats de forma individual és que un sistema de monitorització està integrat i coordinat amb l'objectiu específic de generar informació predefinida per a la gestió; és el component sensor de la gestió mediambiental.

No obstant això, s'ha d'anar amb compte amb el fet que la monitorització no pot resoldre cap problema concernent a la pol·lució o degradació mediambiental. Com ja s'ha deixat clar, només és una poderosa eina que pot proporcionar la informació requerida per a una avaluació fiable de l'estat del medi ambient i els canvis en curs. En general, i realitzant una descripció més científicotècnica, el paper i tasques de la monitorització es pot resumir com segueix: 1) estimació dels nivells de qualitat mediambientals d'acord amb les regulacions establertes; 2) identificació de les fonts de pol·lució i els nivells d'emissió així com el seu impacte sobre el medi ambient; 3) avaluació dels fenòmens i processos que es donen a l'atmosfera, a l'aigua i al sòl (transport i descomposició de pol·luents, conversions químiques, bioquímiques i fotoquímiques dels pol·luents al medi ambient); 4) elucidació de les vies de transport dels pol·luents; 5) determinació dels efectes dels pol·luents en el medi ambient i sobre la salut humana (monitorització combinada amb estudis epidemiològics o ecotoxicològics); 6) determinació dels nivells basals i la seva evolució.

Per cobrir aquesta vasta i contínua demanda d'informació, la monitorització mediambiental és un àrea que, dintre de la Química Analítica, està experimentant un creixement espectacular, i on es reflecteix i aprofita l'enorme evolució que a nivell tecnològic s'ha produït a la societat [17].

Aquestes tasques a realitzar es poden dur a terme mitjançant l'aplicació d'una àmplia varietat de procediments, tècniques analítiques i instruments. Les línies bàsiques d'actuació dintre d'aquesta àrea podríem englobar-les en dos grans blocs: 1) desenvolupament i aplicació pràctica de nous procediments i 2) nous dissenys de dispositius de mesura i instruments analítics.

Cal emfasitzar que, en moltes ocasions, el caràcter interdisciplinari dels desenvolupaments que és necessari realitzar per obtenir informació dels sistemes materials, difon i amplia les fronteres del que normalment s'entén per Química Analítica (QA).

L'aproximació més comuna a la monitorització mediambiental involucra tres etapes bàsiques: la primera seria la presa d'una mostra representativa; a continuació l'extracció, separació i/o un altre tipus de pretractament; i, finalment, la mesura química per identificar i quantificar les espècies presents a la mostra. El temps de presa de mostra pot variar, des de ser pràcticament instantani (*grab sampling*) fins a moltes hores o dies (*time-averaged sampling*). Molt sovint, el dispositiu de mostreig s'utilitza per preconcentrar l'analit i permet la detecció de quantitats ínfimes presents en el medi ambient. Les mostres recollides poden ser analitzades directament sobre el medi d'atrapament o ser extretes per tractament tèrmic o amb dissolvents. La separació dels components d'una mescla per mètodes humits, comunament cromatogràfica, és molt sovint un pas previ a l'anàlisi individual de les espècies. En aquestes anàlisis, el tipus de detector analític emprat varia considerablement amb la naturalesa de les mostres. Els requeriments bàsics del muntatge d'un instrument en termes de sensibilitat, selectivitat, temps de resposta, volum, etc., dependrà de les variables específiques de l'aplicació final: el medi de mostreig (aire, aigua, o sòl), el tipus de perill (biològic, químic, físic, agut, o crònic), les propietats físiques i químiques de l'analit, la localització de la mostra i el tipus d'informació buscada (detecció de fuites, control d'emissions, concentracions ambientals, dosis acumulades o exposició personal). S'han desenvolupat diversos instruments de lectura directa per a aplicacions mediambientals. No obstant això, en aquest punt, l'ús d'aquests aparells és generalment restringit a les situacions perfectament conegudes, és a dir, on les naturaleses tant de l'analit com de les potencials interferències són conegudes. L'expansió de les capacitats d'aquesta instrumentació de camp dependrà fortament de la millora en la tecnologia dels sensors.

La monitorització mediambiental, en la seva aplicació més clàssica, es du a terme mitjançant el mostreig puntual en zones més o menys accessibles, la posterior anàlisi de les mostres en un laboratori i el tractament i assimilació de la informació. Tot això comporta uns períodes de temps relativament grans, fet que suposa disposar de dades de forma molt espaiada (discontínua). El principal avantatge dels mètodes que utilitzen el mostreig discret i el procediment analític clàssic és la seva aplicabilitat a una àmplia varietat d'analits, aïllats o en mescles complexes. Les principals limitacions d'aquesta aproximació estan relacionades amb els problemes derivats de la presa, conservació i transport de la mostra; la complexitat del tractament previ a la mesura, difícilment automatitzable, i la sofisticació de la instrumentació emprada que requereix de personal qualificat. Aquests inconvenients limiten el nombre raonable de mostres que es pot analitzar, i conseqüentment el volum d'informació disponible, incrementant enormement el temps de resposta del sistema d'informació.

Quan és necessari realitzar de forma rutinària un gran nombre de mesures i quan la complexitat de la mostra no és un factor crític, la monitorització automàtica pot reduir dràsticament tant el temps d'anàlisi com el cost per mostra. Exemples de situacions on és desitjable obtenir de forma immediata i contínua la informació, inclouen la monitorització d'espècies extremadament tòxiques,

la detecció de fuites en processos crítics, la monitorització de l'estat de sistemes de control d'emissions, l'obtenció de perfils continus o periòdics de temps-concentració, o la mesura de dades analítiques a llocs inaccessibles. És obvi que aquesta nova filosofia de control té un ampli camp d'aplicacions.

La monitorització automàtica permet la detecció d'episodis puntuals de contaminació que poden tenir efectes nocius immediats sobre l'ecosistema. Aquesta observació repetitiva i continuada facilita també el seguiment de la pol·lució de baix nivell, on el risc prové de l'associació de temps elevats d'exposició i processos de bioacumulació de tòxics. L'acumulació gradual en la cadena alimentària aquàtica durant llargs períodes de temps de certs compostos tòxics té un fort impacte mediambiental fins i tot a molt baixes concentracions d'aquests. Si la informació perd continuïtat, els resultats obtinguts amb els sistemes de monitorització només permeten avaluar l'estat actual del medi ambient, i el factor de risc biòtic serà difícilment avaluable.

Vàries de les etapes del procediment analític s'han pogut automatitzar en major o menor grau, el que ha dotat a la monitorització de noves característiques: mesura *in situ* i informació en temps real, major robustesa, anàlisi simultània, ..., etc. Tot això està contribuint a la implantació d'una filosofia alternativa que entén la monitorització com la branca de la QA a on, per a l'obtenció d'informació, s'han d'emprar dispositius de mesura totalment automatitzats; amb un llarg període de règim operacional autònom; capaços de proporcionar informació sobre l'analit investigat d'una manera contínua en temps real, o només amb un petit retard. Aquests dispositius han de tenir algunes característiques específiques: 1) elevada sensibilitat de mesura; 2) extracció de la informació analítica de manera contínua (en temps real o amb un lleuger retard); 3) elevada resolució de resultats caracteritzat per un curt temps de resposta; 4) llargs períodes d'operació sense supervisió. A la vegada, aquestes característiques impliquen diversos requeriments relatius a la instrumentació, des d'un punt de vista purament tècnic (autocalibració, autonomia, robustesa, ...).

El propòsit final de la monitorització seria proporcionar informació al sistema de gestió i control. Els diferents monitors proporcionarien mesures contínues de la qualitat ambiental en funció dels indicadors establerts. L'automatització de l'adquisició i transmissió de la informació permet un major grau d'integració del sistema informatiu dintre de la política mediambiental.

Matisant aquesta visió un tant idíl·lica de la monitorització i des d'un punt de vista tècnic, trobem diversos exemples d'una aplicació incorrecta, en què s'han menyspreat alguns dels aspectes inherents on rau la filosofia de la monitorització. Com a exemple d'ús inadequat podem mencionar xarxes d'estacions de control on molt sovint cadascuna d'elles emprava una tècnica de mesura diferent per a un mateix indicador ambiental, o estacions que no funcionen continuadament o que funcionen durant un període de temps insuficient per mostrar alguna tendència clara. A més, la ubicació d'aquestes estacions de monitorització, lluny de fixar-se aleatòriament, es seleccionen per monitoritzar fonts específiques (fonts puntuals); els canvis enregistrats per aquestes estacions tenen



una mínima significació general i la xarxa de control i monitorització, en la seva totalitat, no proporciona un dibuix representatiu de la contaminació global [18].

Fins ara simplement, s'han discutit les implicacions tecnològiques, però hi ha d'altres punts importants que cal avaluar. Una vegada s'ha dotat d'una instrumentació adequada a la xarxa d'adquisició d'informació, cal establir els criteris per definir la "qualitat" mediambiental. Aquests estàndards de referència són, generalment, de naturalesa química i biològica, i es relacionen amb els efectes produïts sobre la salut dels éssers vius. Els indicadors haurien de mesurar les desviacions que es produeixin respecte aquests estàndards de qualitat.

La monitorització es pot realitzar sobre paràmetres bàsics generalistes o índex (toxicitat, DBO, pesticides, ...) o sobre paràmetres més específics (plom, DDT, cianur, ...) (Figura I.4). La mesura de la demanda biològica d'oxigen (DBO) proporciona un índex útil de la pol·lució orgànica total [15], ja que la detecció de baixos nivells de pol·luents químics orgànics no és rutinària. Mentre que la primera aproximació implica una instrumentació molt més senzilla i barata, en el segon cas, la major selectivitat de les tècniques emprades requereix instrumentació extensiva i personal especialitzat que encareixen i compliquen el procés de control analític. Per tant, aquestes tècniques són complementàries, ja que com és lògic, les diferències també es reflecteixen en la informació obtinguda, tant qualitativament com quantitativa: la detecció d'una problemàtica determinada mitjançant un indicador general pot no ser suficient sinó s'identifica el causant (indicador singular) d'una manera precisa i exacta. No obstant això, la identificació d'un episodi transitori de contaminació no hauria pogut ser detectat sense una elevada velocitat global en el procés d'obtenció

d'un resultat final.

La visió més moderna de la monitorització (Figura I.4, banda esquerra), condueix a la conclusió general -simplista- que la mesura contínua *in situ* i en temps real només és viable emprant tècniques analítiques robustes i aplicada a paràmetres bàsics. La visió més clàssica de la monitorització, en canvi (Figura I.4, banda dreta), aportaria una major exactitud i versatilitat, a un major cost.

### 1.1.4.1 Monitorització de l'aigua

Aproximadament, el 97% de l'aigua total de la Terra és salada; del 3% restant, un 77% es troba als casquets polars en forma de gel, un 22% és subterrània i només un 1% és aigua superficial (llacs, rius, humitat del sòl, i vapor d'aigua). No obstant això, de l'aigua potencialment utilitzable, cal tenir present la contaminada. Aquesta contaminació no és tan sols biològica, sinó que la qualitat de l'aigua es veu compromesa també per la pol·lució química. Els efectes adversos de les impureses químiques sobre l'aigua van des de problemes estètics i de corrosió en les canonades, fins a possibles trastorns sobre els ecosistemes i la toxicitat en humans. Inicialment, es centrà aquesta preocupació per la pol·lució en les aigües superficials, però actualment s'estén a les subterrànies i oceans, ja que la contaminació en certs d'aquests llocs ha assolit nivells inacceptables [19].



**Figura I.4** Descripció de la monitorització en funció de les seves característiques. Les fletxes indiquen el sentit d'augment de les propietats indicades.

En aquesta àrea d'aplicació, la tendència general que s'observa està relacionada amb la necessitat de determinar un major nombre d'analits a nivells de concentració cada vegada menors [17]. Existeixen altres tendències que marquen les pautes de desenvolupament en curs com són: 1) ampliar els procediments d'especiació [20]; 2) aplicació de paràmetres sumari en l'avaluació del grau de pol·lució en diferents parts del medi ambient (COD, BOD, TH, TOC, ...) [21]; 3) determinacions simultànies de varis analits en una mateixa mostra i en un únic cicle analític [20]; 4) desenvolupament de nous sensors i detectors i aplicació d'elements de reconeixement biològic a la instrumentació analítica (biosensors) i biomonitorització [17].

Els mètodes emprats en la monitorització dels contaminants químics de l'aigua abracen un gran interval de tècniques instrumentals, i, per a una aplicació donada, l'elecció més adient és la que ens dicta les característiques de l'analit, el nivell de concentració i la naturalesa de les possibles interferències. Una gran varietat de paràmetres físics, radiològics, microbiològics i químics són monitoritzats de forma rutinària en l'aiguapotable. Malgrat que bastants mètodes estàndard d'anàlisi encara són basats en la química clàssica és evident la creixent implantació de les tècniques instrumentals com la cromatografia, l'espectroscòpia i l'electroquímica per a la mesura de determinats paràmetres [22-24].

La necessitat d'una monitorització contínua de la qualitat de l'aigua està estimulant el desenvolupament de nous sensors que permeti la mesura *in line* dels diferents paràmetres de qualitat [25]. En mescles complexes de contaminants o quan la identitat dels analits és desconeguda, generalment es requereix un anàlisi més complet que només és possible a un laboratori convencional. No obstant això, s'han aplicat diverses aproximacions a fi d'evitar aquestes costoses anàlisis.

Però tot i això, la monitorització de les diverses fonts de pol·lució aquàtica continua sent una problemàtica complexa i cara. La descàrrega d'aigües residuals de fonts puntuals es poden tractar per una gran varietat de mètodes, però les fonts difuses de contaminació són difícils de controlar des d'un punt de vista tècnic.

Clarament, romanen importants reptes en l'àrea de la detecció mediambiental. L'abast d'aquests reptes cobreix des de la monitorització global dels fenòmens atmosfèrics a la detecció d'alteracions en l'estructura de l'ADN dels éssers vius.

Una línia de desenvolupament clara dintre de la monitorització està dirigida a l'avaluació dels riscos químics per a la salut humana. En aquesta direcció es fa un èmfasi especial en la monitorització personal per a la mesura de les exposicions individuals a través d'anàlisi de fluids biològics. Tanmateix, les restriccions regulatives respecte a substàncies perilloses en aire i aigua, crearà una gran demanda de monitors barats per al seguiment de la dispersió d'aquests contaminants al medi ambient. La necessitat de dispositius que permetin la detecció de múltiples espècies i millorin la

selectivitat seran cobertes mitjançant instruments portàtils equipats amb sensors miniaturitzats o xarxes de sensors. Així, el desenvolupament de nous sensors per a la monitorització de matrius físiques, químiques i biològiques complexes és crític a l'hora de tractar uns problemes mediambientals que es troben en contínua evolució.

## 1.2 Sensors potenciomètrics

L'intent de simplificar el procediment analític per viabilitzar els sistemes de monitorització ha afavorit l'auge dels sensors com a dispositius de detecció. Aquest creixement ha donat lloc a una diversitat de dispositius, destacant els sensors electroquímics per la seva simplicitat. Les seves bases de funcionament, les tècniques electroquímiques, interrelacionen l'electricitat i la química, és a dir, relacionen la mesura de quantitats elèctriques com el corrent, el potencial i la càrrega, amb paràmetres químics. La diferenciació entre les diverses tècniques electroquímiques es basa doncs en el tipus de senyal elèctric utilitzat per a la quantificació. Els dos tipus principals de tècniques són les potenciomètriques i les potenciostàtiques. Concretament, la potenciometria és una tècnica que permet extreure informació (qualitativa i quantitativa) sobre la composició d'una dissolució aprofitant l'establiment d'una diferència de potencial entre un elèctrode indicador i un altre de referència. El suport teòric d'aquest mètode és l'equació de Nernst. Aquesta equació es pot emprar directament per relacionar quantitativament el potencial d'elèctrode amb l'activitat d'electrons o ions, o indirectament per calcular el canvi del potencial de l'elèctrode. En potenciometria, el punt clau i rellevant és la diferència de potencial entre l'elèctrode indicador i la solució "que és la mesura experimental accessible". Malauradament, el veritable valor de potencial d'una única superfície no es pot mesurar directament. No obstant això, és possible comparar una diferència de potencial a la interfície amb un potencial suposadament constant, i avaluar la seva variació relativa. Llavors, una cel·la és constituïda per l'elèctrode en estudi i un elèctrode de referència.

En electroquímica, els elèctrodes indicadors que poden establir un potencial d'equilibri es classifiquen segons el seu mecanisme de reacció com elèctrodes de primera espècie (de mínima aplicació en química analítica), de segona espècie (p.ex. plata/clorur de plata), de tercera espècie (d'interès teòric) i d'espècie zero (elèctrodes d'oxidació-reducció), o bé, elèctrodes de gasos (en principi pertanyents als de primera espècie), elèctrodes de membrana, etc. D'entre aquests elèctrodes, el mecanisme dels elèctrodes de membrana centrará una part d'aquest apartat.

### 1.2.1 Fonaments de la tècnica potenciomètrica

El potencial d'interfície d'un elèctrode està relacionat amb la naturalesa del material "constituent" i la quantitat de la substància en estudi a la solució. L'equació bàsica que descriu en termes quantitativament aquesta relació és l'equació de Nernst (I-1) que es pot derivar tant des d'un punt de vista termodinàmic com cinètic.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad I-1$$

En realitat, aquesta equació fonamental en potenciometria, relaciona quantitativament el potencial d'elèctrode i l'activitat de l'ió i pot ser aplicada de diferents formes. Tot seguit descrivim amb detall cadascun dels termes que la integren.

$E^{\circ}$  s'anomena potencial estàndard de l'elèctrode i és el potencial, en condicions estàndards, quan l'activitat de la substància electroactiva és la unitat. Aquest és un paràmetre important per a la caracterització electroquímica d'un sistema. Els potencials estàndards de molts sistemes inorgànics han estat acuradament determinats o han estat calculats a partir de dades termodinàmiques.

El terme  $(RT/F)$  inclou: R, la constant de gasos; T, la temperatura absoluta; i F, la constant de Faraday. Aquest terme, a 25°C, té un valor de 59'16 mV (valor que inclou el factor de conversió del logaritme neperià a decimal) i de forma general, s'anomena coeficient de resposta en potencial. Atès que en mètodes gràfics, és equivalent al pendent de variació del potencial de l'elèctrode provocat per la variació d'un ordre de magnitud (dècada) en l'activitat dels ions monovalents, també s'anomena pendent de resposta, o pendent nernstià. Aproximadament, aquest pendent es veu modificat 0'2 mV per una variació en la temperatura d'un grau.

La càrrega o transferència de càrrega que participa en la reacció de l'elèctrode es descriu mitjançant el terme  $z$ . Per tant, per ions divalents, el pendent de Nernst és la meitat de l'obtingut pels monovalents. Així, quant més gran és el valor de  $z$ , menys sensible és l'elèctrode als canvis de l'activitat iònica.

Finalment, i com a característica diferencial dels mètodes potenciomètrics d'anàlisi química, el potencial d'elèctrode varia amb els canvis de l'activitat iònica ( $a$ ) i no amb la concentració de l'ió. Aquesta característica adquireix una important rellevància en molts estudis, tant teòrics com aplicats, a on es requereix conèixer l'activitat dels ions. Com a exemples es podrien destacar el càlcul de les constants d'equilibri de les reaccions químiques o l'estudi de les interaccions bioquímiques en la recerca farmacèutica o biomèdica. La relació del potencial d'elèctrode amb l'activitat iònica és semi-logarítmica. Aquest fet permet determinar la quantitat d'una espècie iònica en un ampli interval d'activitats mantenint la mateixa precisió tant per a dissolucions concentrades com per a dissolucions diluïdes.

### 1.2.2 Activitat iònica i coeficient d'activitat

Com s'ha dit anteriorment, l'equació de Nernst prediu una resposta que relaciona el potencial amb l'activitat iònica enlloc de la concentració. Això introdueix alguna complexitat en les mesures experimentals, ja que en química analítica, i de forma general, ens interessa obtenir la concentració d'analit.

En les dissolucions d'electròlits, la concentració total no representa necessàriament la concentració efectiva degut a les interaccions entre ions. A fi de caracteritzar aquesta concentració efectiva, l'any 1907, Lewis introduí el concepte d'activitat i expressà que activitat i concentració només prenen el mateix valor quan la concentració és infinitament diluïda.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C \cdot (v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}})^{\frac{1}{v}} = C_{\pm} \cdot (\gamma_{+}^{v_{+}} \cdot \gamma_{-}^{v_{-}})^{\frac{1}{v}} \quad I-2$$

S'ha de senyalar que mentre el coeficient d'activitat ( ) d'un simple ió no es pot determinar, si que és accessible el coeficient d'activitat mig (  $\pm$  ) d'un electròlit que es calcula a partir de la concentració iònica de la dissolució.

La desviació de les propietats de les solucions electrolítiques del seu estat ideal es deu a la interacció entre ions. Amb el propòsit d'avaluar l'extensió d'aquestes interaccions, s'introdueix el concepte de força iònica. La força iònica és una mesura del contingut iònic d'una solució i el seu valor numèric s'obté mitjançant l'expressió

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum (C_i \cdot z_i^2) \quad I-3$$

on  $C_i$  i  $z_i$  són respectivament la concentració i la càrrega de totes les espècies iòniques presents a la dissolució. Es pot veure que l'efecte dels ions divalents sobre  $I$  és molt més gran que el dels ions monovalents a la mateixa concentració.

Basant-se en els principis de l'electrostàtica i la mecànica estadística, Debye-Hückel derivaren una equació que relacionava el coeficient d'activitat mig d'un electròlit amb la força iònica d'una dissolució:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot |z_{+} \cdot z_{-}| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad I-4$$

on  $a$  és el radi iònic mig de l'ió solvatat, mesurat en àngstroms;  $I$  és la força iònica del medi;  $A$  i  $B$  són coeficients que depenen del dissolvent. Per a l'aigua a 25 °C, els valors són 0'512 i 0'329, respectivament. En química electroanalítica, generalment, es desitja calcular el coeficient d'activitat d'una simple espècie iònica ( ). En aquest cas, l'equació (I-4) es converteix a,

$$\log \gamma_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad I-5$$

Si la solució és suficientment concentrada, les interaccions entre els ions i les molècules de dissolvent s'han de tenir en compte. Degut a aquestes interaccions, algunes molècules de dissolvent es comporten com a part integrant de l'ió solvatat, fet que implica un descens del volum efectiu del dissolvent i el corresponent augment de la concentració efectiva de la dissolució. A la literatura, trobem diverses equacions empíriques a fi de tenir en compte aquests efectes. Una d'aquestes, que pot ser aplicada a dissolucions relativament concentrades ( $I < 0.1$  M), és:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + X \cdot \sqrt{I}} + C' \cdot I \quad I-6$$

on  $C'$  i  $X$  ( $B$  a) són constants. Els valors numèrics de  $X$  i  $C'$  per alguns electròlits es poden trobar tabulats a la bibliografia [26].

No obstant això, cap de les equacions citades anteriorment pot proporcionar el coeficient d'activitat d'un simple ió d'una forma termodinàmicament inambigua, especialment quan es tracta de dissolucions d'electròlits concentrades. En conseqüència, s'han arribat a proposar convencions, similars a la "convenció del pH" o convenció de Bates-Guggenheim, adoptada pel NBS (*National Bureau of Standards*), tot i no assolir la seva aplicabilitat i èxit.

### 1.2.3 Potencial de membrana

El mecanisme de resposta dels elèctrodes de membrana, que són la gran majoria dels elèctrodes indicadors utilitzats en les últimes tres dècades, és completament diferent que el dels simples elèctrodes metàl·lics. Per als elèctrodes de membrana, en comptes d'un metall sòlid, el conductor que transporta les càrregues (setis) és una membrana. Aquests setis es poden trobar en una posició fixa, com en els vidres, cristalls simples o els policristalls; o bé, poden ser mòbils, com en els bescanviadors iònics o els portadors neutres, substàncies que reben el nom genèric de ionòfors.

En membranes en què els seus dos costats estan en contacte amb solucions, sorgeixen dos potencials d'interfície. L'origen del potencial d'interfície depèn de la naturalesa de la membrana i, generalment mostra selectivitat per unes certes espècies iòniques, fet que ha donat nom als sensors potenciomètrics més àmpliament emprats, els elèctrodes selectius d'ions (ESIs). A més, per certes membranes, pot aparèixer un potencial de difusió dintre de la pròpia membrana causat per la migració dels portadors carregats.

No obstant això, un elèctrode de membrana generalment és constituït per una membrana, una solució interna de composició constant i un elèctrode de referència interna. Com que el potencial d'interfície intern i el potencial de l'elèctrode de referència interna són constants, el potencial mesurat per l'elèctrode de membrana només és funció del potencial d'interfície extern, que està relacionat amb l'activitat de l'espècie iònica en la solució externa segons l'equació de Nernst.

### 1.2.3.1 Cel la de mesura

En els mètodes electroquímics determinem la quantitat de l'ió d'interès per observació de la reacció electroquímica que té lloc a la interfície elèctrode-solució. En conseqüència, l'elèctrode és el punt on es genera el senyal electroquímic. En els mètodes potenciomètrics, la relació s'estableix entre el potencial d'elèctrode i la quantitat d'ions. Aquesta mesura es fa enfront d'un elèctrode de referència. Tot seguit analitzarem els principals punts i connexions d'una cel la potenciomètrica, la qual estarà constituïda per un elèctrode selectiu d'ions (ESI) amb referència interna líquida i un elèctrode de referència. No obstant això, i tal com mostra la Figura I.5, a la cel la existeixen diversos potencials ( $E_i$ ). A fi que els canvis mesurats en la força electromotriu (f.e.m.) reflecteixin només les variacions relacionades amb la composició de la dissolució ( $E_4$ ), és necessari mantenir tots els altres termes constants.

$E_1$ , és el potencial de Galvani a la interfície de dos metalls. Aquest potencial es veu afectat per la temperatura. El coeficient de temperatura és aproximadament  $10^{-4}$  mV/°C per al contacte Ag/Cu, i és de l'ordre de 1 mV/°C per al contacte Cu/CuO. Aquest seria el cas de les connexions realitzades amb coure. Per tant, quan es desitja treballar amb una precisió de 0'1 mV, resulta imprescindible mantenir els contactes benvistos i lliures de la capa d'òxid que habitualment els recobreix.

$E_2$ , és el potencial d'interfície entre l'elèctrode intern de referència i la solució interna. Aquest potencial només és constant quan l'activitat de l'ió a la solució interna també ho és. A més, a la interfície existeixen els termes  $R_1$  i  $C_1$ , on  $C_1$  és la capacitat de la doble capa i  $R_1$  és la resistència de la interfície. La mateixa solució interna també té una resistència pròpia de valor  $R_2$ . No obstant això, per

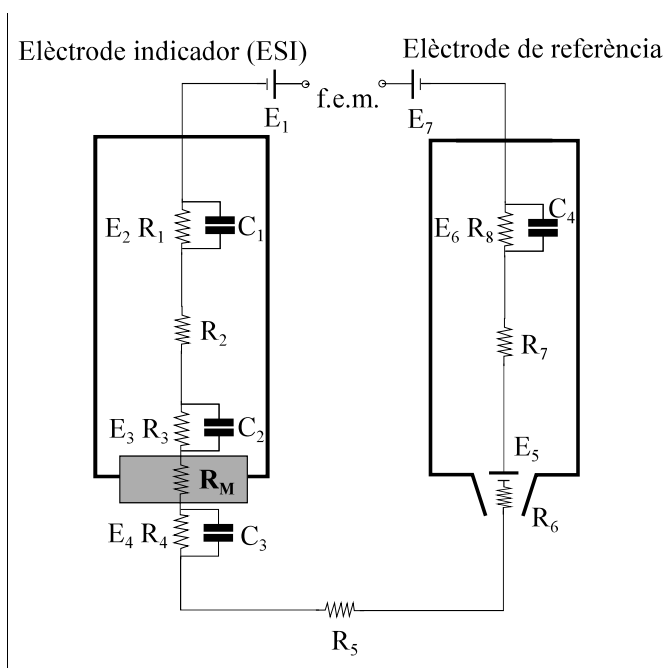


Figura I.5 Equivalència d'una cel la potenciomètrica a un circuit elèctric de mesura construït per a un elèctrode selectiu d'ions.



dissolucions salines de 0'01-0'1 M en KCl o NaCl, el valor de  $R_2$  es pot despreciar enfront la resistència de la membrana ( $R_M$ ) per a molts elèctrodes selectius d'ions.

$E_3$ , és el potencial d'interfície a la cara interna de la membrana amb la corresponent capacitat i resistència ( $C_2$  i  $R_3$ ). Atès que la composició de la solució interna és constant, aquest potencial es pot suposar constant.  $R_M$ , que és la resistència de la membrana, és la resistència més gran que constitueix el circuit de mesura i, consegüentment, és el paràmetre que domina en la determinació de la caiguda òhmica ( $iR$ ) si hi ha un corrent que flueix a través del circuit durant la mesura. Sota certes circumstàncies, la caiguda  $iR$  és un factor molt important ja que provoca mesures errònies.

$E_4$ , és el potencial d'interfície a la cara externa de la membrana. Aquest és el paràmetre en el qual nosaltres estem interessats. Aquí hem de senyalar que els valors numèrics de  $R_4$  i  $C_3$  que estan relacionats amb aquesta interfície no són constants, però depenen de la composició de la solució testada (mostra?). Quan es produeix un canvi ràpid en l'activitat de l'ió de la solució estudiada, la histèresi causada per la constant de temps definida pel producte  $R_4C_3$  (unitats de temps) és significativa.

$R_5$ , és la resistència de la solució de mostra situada entre la membrana i l'exterior de l'elèctrode de referència. Sota algunes circumstàncies, aquesta resistència pot ser més gran que la de la pròpia membrana.

Entre la solució analitzada i el pont salí de l'elèctrode de referència hi ha un potencial d'unió líquida (potencial de difusió),  $E_5$ , i una resistència d'unió líquida associada,  $R_6$ . El potencial d'unió líquida serà tractat en l'apartat següent. La magnitud de  $R_6$  és de l'ordre d'alguns K $\Omega$ , i en conseqüència, la caiguda de potencial a través d'ella es pot menysprear quan el corrent que circula pel circuit de mesura és petit. Tanmateix, hi ha casos, com per exemple, quan el pont salí està obturat, on  $R_6$  adquireix un valor molt gran.

La resistència  $R_7$  a la interfície elèctrode de referència-solució interna depèn principalment de l'activitat dels ions que participen en la reacció que té lloc en l'elèctrode. A més a més, pot sorgir un potencial de polarització. El potencial  $E_7$  és el potencial de contacte entre dos metalls. Si el contacte és el mateix que el construït en  $E_1$ , els dos termes  $E_1$  i  $E_7$  es compensen mútuament i, per tant, s'anul·len.

En resum, el potencial subministrat per la cel·la de mesura es pot desglossar en tres termes bàsics: el terme que s'ha de mesurar  $E_4$ , que és el potencial que ens permetrà extreure informació de l'anàlit,  $E_c$  que engloba tots els altres potencials existents i un terme que té en compte la caiguda de potencial ( $E_{caiguda}$ ) derivada de l'existència de diverses resistències en el circuit. Aquest últim terme només s'ha de considerar si el corrent que circula a través del circuit no és zero, durant les

$$E = E_c + E_{caiguda} + E_4 = E_c + E_{caiguda} + \frac{RT}{zF} \ln a \quad I-7$$

mesures. Aquest potencial de la cel la de mesura es pot descriure mitjançant:

Un dels factors més importants que afecten als potencials inclosos en el terme  $E_c$  ( $E_1, E_2, E_3, E_5, \dots$ ), és la temperatura. Així, l'efecte de la temperatura sobre  $E_1$  i  $E_7$  es compensa si els dos contactes metàl·lics són iguals.  $E_2$  és generalment el potencial de l'elèctrode plata/clorur de plata i  $E_6$  podria ser el potencial de l'elèctrode de calomelans saturat. El coeficient de temperatura d'aquests potencials són aproximadament  $-0'5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$  i  $-0'7 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ , respectivament. Si els dos elèctrodes de referència són del mateix tipus, l'efecte de la temperatura sobre els potencials es cancel·la. El coeficient de temperatura de  $E_3$  ve determinat pel tipus d'elèctrode indicador (de membrana plàstica o cristal·lina). El coeficient de temperatura per  $E_5$  varia amb la composició de la solució. Per tant, si es sumen els factors que afecten al terme  $E_c$ , es pot dir que les circumstàncies en les quals tots aquests coeficients són iguals a zero rarament es donen. Per tant, si la temperatura durant la calibració és diferent que durant la determinació, serà molt probable introduir un error degut a menysprear el canvi en el terme  $E_c$ .

Entre els factors que afecten  $E_{\text{caiguda}}$ , la resistència de la membrana de l'elèctrode ( $R_M$ ) és la més important. La resistència, freqüentment, té una dependència exponencial amb la temperatura i, per tant, si el corrent en el circuit de mesura és relativament elevat, l'error causat per un canvi de temperatura durant la mesura pot ser considerablement gran.

Finalment, l'efecte de la temperatura sobre l'últim terme de l'equació es verifica a través de dos factors. El primer és la pròpia i explícita aparició de la temperatura a l'expressió I-7 i el segon, implícit, és la relació entre l'activitat ( $a$ ) i la temperatura. Aquesta és bastant complexa, ja que la temperatura pot afectar la dissociació d'electròlits febles i complexos, el coeficient d'activitat dels ions i una llarga llista d'efectes secundaris.

### 1.2.3.2 Potencial d'unió líquida

Els elèctrodes de referència clàssics emprats en potenciometria, calomelans i  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , fixen el seu potencial gràcies a una solució de clorur d'activitat constant. Però, molt freqüentment, és necessària una segona solució d'electròlit que s'interposa, mitjançant el pont salí, entre aquesta solució interna de referència i la mostra, a fi d'evitar la interacció entre ambdues. La unió líquida entre l'electròlit i la mostra es realitza normalment mitjançant un diafragma porós (pont salí). Com que la unió líquida representa una interfície on un electròlit es difon en l'altre, aquest és l'origen d'un potencial elèctric que contribueix al potencial de la cel la. El potencial d'unió líquida ( $E_j$ ), per raons evidents, correspon a un potencial de difusió.

Encara que molt sovint assumim que el potencial d'unió líquida sorgit a una cel la és independent de la composició de la mostra, o podem aproximar-ho a zero, la contribució al potencial de la cel la

en realitat varia considerablement, com demostra l'avaluació de les equacions de Henderson [27] i Planck [28]. Una variació del potencial d'unió líquida té un efecte similar a la variació de l'activitat mesurada per l'ESI.

A més dels factors inherents a l'elèctrode de referència, algunes condicions experimentals poden afectar al potencial d'unió líquida. Les més importants són:

(A) Força iònica de la mostra: una diferència de força iònica entre les dues bandes de les interfícies d'unió líquida pot afectar al coeficient d'activitat i al número de transferència dels ions, i consegüentment, al potencial d'unió líquida. S'ha observat de forma general [29-30] que quan s'incrementa la força iònica de la mostra, es redueix el potencial d'unió líquida. Aquest efecte és significatiu en mesures potenciomètriques en aigua i sòl, ja que la força iònica d'aquests medis és usualment baixa.

(B) pH de la solució: l'efecte del pH en el potencial d'unió líquida està relacionat amb la mobilitat dels ions. Com que el potencial d'unió líquida depèn de les velocitats relatives de migració dels ions que transporten càrregues oposades dintre de la capa interfacial, la presència dels ions  $H^+$  amb una mobilitat particularment elevada a un costat de la capa afectaria de forma molt important el potencial d'unió líquida. Mentre que els potencials d'unió líquida constituïts a partir de dos solucions neutres com KCl, NaCl, LiCl i  $NH_4Cl$  són inferiors a 10 mV, aquest s'incrementa fins a 25 mV quan un dels costats de la interfície és HCl.

(C) Temperatura: la temperatura afecta el coeficient d'activitat i la mobilitat dels ions. Per tant, un canvi de temperatura afectarà també al potencial d'unió líquida. Evidentment, els canvis de potencial de l'elèctrode de referència amb els canvis de temperatura són un altre factor que també afecta les mesures. Tot i que en treballs de laboratori, la temperatura ambient no varia dràsticament, en mesures de camp, l'efecte de la temperatura sobre el potencial d'unió líquida pot afectar els resultats si la calibració i la mesura es realitzen sota temperatures relativament diferents.

Quan l'elèctrode de referència s'utilitza en mesures contínues, és important l'estabilitat i la independència del potencial d'unió líquida respecte als canvis de la velocitat de flux, la temperatura i la composició de la mostra.

#### **1.2.4 Característiques dels elèctrodes selectius d'ions (ESIs)**

L'element clau de tot sistema de mesura potenciomètric és l'elèctrode indicador i dintre d'aquests els més importants són els elèctrodes selectius d'ions (ESIs) per l'ampli camp d'aplicació que tenen [31-34]. Existeix una gran varietat d'ESIs que es poden classificar d'acord amb les característiques de l'element sensor. En aquest apartat, discutirem alguns aspectes generals comuns a tots els tipus d'ESIs.

### 1.2.4.1 Resposta de potencial

La resposta d'un ESI és lineal respecte al logaritme de l'activitat de l'espècie iònica present a la dissolució. En mesures pràctiques, es construeix una cel la electroquímica amb un ESI, un elèctrode de referència i la solució que conté l'espècie iònica a determinar (Figura I.5). Amb una visió menys elèctrica, el potencial d'un ESI ve determinat per la següent equació:

$$E = E_M + E_M' + E_R + E_R' + E_j \quad I-8$$

on  $E_M$  és la diferència de potencial entre la membrana de l'ESI i la solució test;  $E_M'$ , la diferència de potencial entre la membrana i la solució interna amb una activitat iònica fixa,  $E_R$  el potencial de l'elèctrode de referència;  $E_R'$ , el potencial de l'elèctrode de referència intern de l'ESI; i,  $E_j$ , el potencial d'unió líquida (§1.2.3.2). Quan es substitueix en un ESI l'elèctrode de referència interna, per un sòlid conductor en contacte directe amb la membrana, s'obté un elèctrode *all-solid state*, i  $E_M' + E_R'$  es reemplaça per un potencial de contacte sòlid. Sota unes condicions específiques, tots els termes al costat dret de l'equació, excepte el primer, són constants, i per tant l'equació (I-8) es pot reescriure com:

$$E = \text{constant} + E_M \quad I-9$$

Quan l'elèctrode té una resposta nernstiana,  $E_M$  és relacionat amb l'activitat  $a_i$  de l'analit (ió principal) segons

$$E = E^{o''} + \frac{RT}{z_i F} \cdot \ln a_i \quad I-10$$

Per tant, cal notar que  $E^{o''}$  difereix de la interpretació convencional del potencial estàndard, i s'anomena el "potencial zero" de l'elèctrode.

En presència d'ions interferents, l'equació de Nemst és substituïda per l'expressió derivada per Nikolskii-Eisenman [35]:

$$E = E^{o''} + \frac{RT}{z_i F} \cdot \ln \left[ a_i + K_{i,j}^{pot} \left( \frac{a_j}{a_i} \right)^{\frac{z_j}{z_i}} + K_{i,k}^{pot} \left( \frac{a_k}{a_i} \right)^{\frac{z_k}{z_i}} + \dots \right] \quad I-11b \quad I-11a$$

on  $a_i$  és l'activitat de l'espècie iònica  $i$  (ió principal),  $a_j$ ,  $a_k$ ,... són les activitats de les espècies iòniques  $j$ ,  $k$ ,... (ions interferents), respectivament, i  $K_{i,x}^{pot}$  el coeficient de selectivitat potenciomètrica de l'elèctrode de l'espècie  $i$  en relació a l'espècie interferent  $x$ . Les dues equacions (I-11) són les expressions fonamentals que relacionen el potencial mesurat amb l'activitat o concentració dels ions en els mètodes potenciomètrics. Aquestes equacions permeten avaluar la precisió de les mesures quan s'utilitza un ESI. Per exemple, derivant l'equació (I-10) respecte l'activitat a 25°C s'obté,

i compacta generalment presenten límits de detecció inferiors a aquells amb una membrana rugosa i poc consistent.

(C) Composició de la solució: la presència d'ions interferents en la solució test condueix a un empitjorament del límit de detecció. En conseqüència, la selecció de l'electròlit de fons és essencial.

(D) Altres factors: el límit de detecció es pot reduir quan la mesura es realitza sota condicions d'agitació i flux. La història de l'elèctrode, la constant dielèctrica del dissolvent mediador, la presència d'agents complexants, el potencial d'unió líquida, el soroll, etc., poden també afectar al límit de detecció.

Midgley [37] suggerí una equació per estendre l'equació de Nernst a la regió no lineal (Figura I.6). Sota condicions d'una acurada tècnica de calibració, és possible utilitzar els elèctrodes per a la determinació d'analits presents a nivells de concentració molt petits.

#### 1.2.4.3 Selectivitat

En presència d'ions interferents, la variació de potencial d'un ESI respecte l'ió principal és un reflex de la selectivitat de l'elèctrode. La selectivitat s'expressa generalment en termes del coeficient de selectivitat potenciomètrica  $K_{i,j}^{pot}$ . A partir de l'equació (I-11b) s'observa que el coeficient de selectivitat potenciomètrica avalua la contribució de l'ió interferent  $j$  sobre el potencial de l'elèctrode en una solució mixta que conté ambdós: l'ió principal,  $i$ , i l'ió interferent,  $j$ . Òbviament, aquest coeficient de selectivitat és una de les característiques més importants d'un ESI, ja que quant més petit sigui el coeficient, més gran és la selectivitat vers l'ió principal  $i$ .

Tots els mètodes emprats per a la determinació del coeficient de selectivitat potenciomètrica es basen en l'equació (I-11b). En l'actualitat, i d'entre els diversos mètodes desenvolupats, el mètode de les solucions mesclades és el més aplicat, atesa la seva visió pràctica i realista. En comparació amb altres mètodes, el seu plantejament empíric és molt més pròxim a les condicions de mesura de les mostres reals i, per tant, els resultats així obtinguts són més vàlids en estudis pràctics. Aquest mètode es basa en la mesura del potencial de l'elèctrode en una solució amb una activitat fixa de l'ió interferent  $j$  ( $a_j$ ) i on es varia l'activitat de l'ió principal  $i$  ( $a_i$ ). Quan l'activitat dels ions  $i$  és

suficientment baixa, la interferència dels ions  $j$  sorgeix gradualment i, eventualment, el potencial arriba a ser independent de l'activitat dels ions  $i$  (Figura I.7). El punt A d'intersecció entre la línia extrapolada de la funció de Nernst i la línia horitzontal d'interferència permet obtenir  $a_A$  que és el valor d'activitat corresponent en aquest punt,  $K_{i,j}^{pot}$  es pot calcular mitjançant l'equació (I-13) segons la metodologia clàssica.

No obstant això, existeixen un gran nombre d'alternatives metodològiques. Així, quan el pendent de resposta de l'elèctrode respecte dels ions interferents és inferior al valor nernstià teòric (resposta sub-nernstiana), el valor calculat de  $K_{i,j}^{pot}$  basat en l'equació (I-11) depèn de la concentració de l'ió  $j$  [38]. En aquest cas, el terme exponencial de l'equació (I-11) es pot reemplaçar pel recíproc del pendent de resposta de l'elèctrode, és a dir:

$$E = E^{o'} + \frac{2'303 RT}{z_i F} \cdot \log [a_i + \sum K_{s_{i,j}}^{pot} \cdot (a_j)^{\frac{s_i}{z_j}}] \quad I-14$$

on  $s_i$  i  $s_j$  són els pendents de resposta de l'elèctrode als ions  $i$  i  $j$ , respectivament i  $K_{s_{i,j}}$  el coeficient de selectivitat en termes del pendent de resposta. S'ha observat que el valor de  $K_{s_{i,j}}$  és millor en situacions pràctiques que el calculat per l'equació (I-11). La problemàtica (i/o conveniència) d'introduir l'exponent ha estat extensament discutida per molts investigadors, sobretot en el cas particular de  $z_i = z_j$ .

Per cert tipus d'elèctrodes (membrana cristal·lina), el coeficient de selectivitat es pot avaluar a partir de la proporció de dos productes de solubilitat dels respectius elements electroactius. Per exemple, si el potencial de difusió dintre de la membrana es pot menysprear, l'aproximació seria:

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{K_{ps}(Mi)}{K_{ps}(Mj)} \quad I-15$$

on  $K_{ps}(Mi)$  i  $K_{ps}(Mj)$  són els productes de solubilitat de les sals  $Mi$  i  $Mj$ , respectivament.

Per a elèctrodes basats en un portador neutre com a substància electroactiva, el coeficient de selectivitat potenciomètrica es pot estimar a partir de la relació de les constants d'estabilitat dels

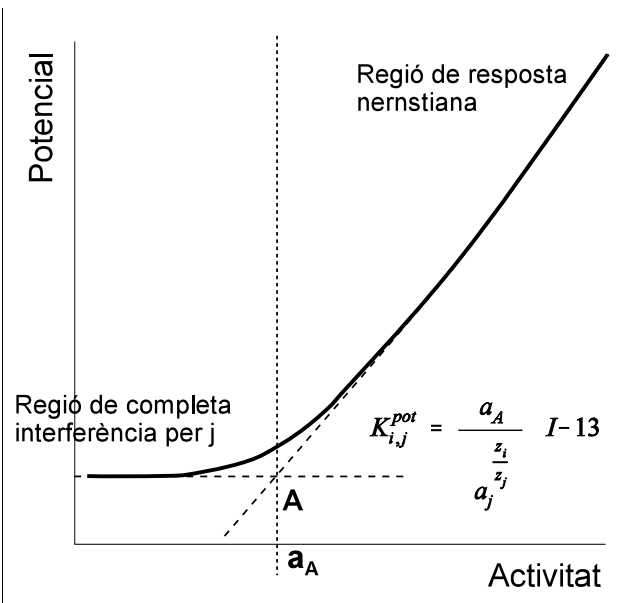


Figura I.7 Metodologia per a la determinació del coeficient de selectivitat potenciomètrica ( $K_{i,j}^{pot}$ )

complexos del portador neutre amb els dos ions:

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{K_{j_i}}{K_{j_j}} \quad I-16$$

on  $K_{j_i}$  i  $K_{j_j}$  són les corresponents constants.

A més, s'han suggerit alguns altres mètodes (més empírics) a fi d'avaluar el coeficient de selectivitat potenciomètrica. Gadzekpo i Christian [39] són els autors d'una metodologia (*matched potential method*) que últimament ha guanyat molts adeptes, i proporciona resultats intuïtius i de fàcil interpretació, tot i que, potser és poc pràctica en aplicacions a casos reals i fins i tot, poc científica.

Els valors dels coeficients de selectivitat potenciomètrica depenen molt del procediment mitjançant el qual s'han determinat. En funció del mètode emprat, poden diferir considerablement. Tot i utilitzar el mateix mètode, els valors determinats sota condicions experimentals diferents mostren discrepàncies. Per tant, el coeficient de selectivitat potenciomètrica no és una constant, com moltes vegades s'ha anomenat de forma incorrecta, sinó que és un paràmetre que caracteritza l'extensió de l'efecte interferent de certs ions sobre el potencial d'elèctrode. No obstant això, el coeficient de selectivitat pot utilitzar-se per avaluar el significat d'un resultat analític sota unes condicions específiques.

En general, la resposta de potencial de l'elèctrode és principalment deguda a l'ió  $i$  quan  $K_{i,j}^{pot} \ll 1$ , i es torna selectiva a l'ió  $j$  quan  $K_{i,j}^{pot} \gg 1$ . Això implicaria que l'elèctrode es podria utilitzar com un ESI selectiu d'ió  $j$ . Malgrat això, s'han d'interpretar amb cura els valors numèrics del coeficient de selectivitat potenciomètrica: qui realment determina de forma pràctica el grau d'interferència és el producte  $a_j K_{i,j}^{pot}$ .

#### 1.2.4.4 Temps de resposta

El temps de resposta d'un ESI és una característica important en les determinacions analítiques ordinàries així com en les determinacions basades en mètodes dinàmics. Estrictament parlant, el temps de resposta hauria de ser el temps necessari per assolir un potencial d'equilibri a l'elèctrode. No obstant això, aquest interval de temps és freqüentment molt llarg i difícil de jutjar. Per tant, s'han proposat moltes definicions pràctiques, la més comuna i acceptada de les quals, i per tant, recomanada per la IUPAC (1976) [36] és "l'interval de temps des del moment que l'ESI en conjunció amb l'elèctrode de referència entra en contacte amb la solució test, o el moment en què es produeix un canvi sobtat en la concentració, fins al moment en què el potencial es desvia del potencial estacionari 1 mV". Un important inconvenient d'aquesta aproximació és que l'error

relatiu causat per una diferència d'1 mV és diferent per intervals d'activitat diferents (I-12). Fleet i Ryan [40] suggeriren que el temps de resposta és l'interval de temps necessari per assolir el 95% del potencial estacionari.

Ateses les diferències existents tant en els mètodes utilitzats com en les condicions experimentals emprades, és difícil comparar les dades disponibles pertanyents al temps de resposta dels ESIs. En els treballs experimentals, quan es subministra el temps de resposta, s'han d'especificar condicions operacionals com la velocitat d'agitació, temperatura, composició de la solució abans i després de la mesura i la història i el pretractament de l'elèctrode, etc. La metodologia més adequada per a la seva determinació seria la del mètode continu. L'ESI, junt amb l'elèctrode de referència, es submergeix a la solució test i s'enregistra la relació E-t fins obtenir un potencial estacionari. Llavors, es varia l'activitat de l'ió principal i el canvi de potencial de l'elèctrode es segueix fins obtenir un nou potencial estacionari [41]. Amb aquest mètode, es poden determinar el temps de resposta recomanat per la IUPAC o el corresponent al 95% dels temps de resposta.

La magnitud del temps de resposta depèn de molts i variats factors. Quan es transfereix l'elèctrode d'una solució a una altra, a la superfície de la membrana es reté una fina capa de la solució original, la dissipació de la qual requereix un temps. A més, si els ions poden ser adsorbits sobre la membrana, l'establiment d'un nou equilibri d'adsorció/desadsorció introduirà un retard addicional (§1.2.3.1) ( $R_4 C_3$ ).

Molts dels materials de les membranes tenen certa solubilitat en la solució test. Aquest lent procés de dissolució afecta al temps necessari per establir el potencial d'equilibri. Aquest efecte és més important si la solubilitat del material de la membrana és elevada i, particularment, si les determinacions es realitzen en solucions diluïdes [42]. Algunes membranes d'elèctrodes poden reaccionar químicament amb els ions de la solució, fet que dona lloc a la formació de compostos inestables o metaestables a la superfície de la membrana. És conegut [43] que en presència d'ions  $\text{OH}^-$  es forma un precipitat d'hidròxid de lantà a la superfície de l'elèctrode selectiu de fluorur, que provoca un major temps de resposta.

El temps de resposta està relacionat també amb la direcció del canvi de concentració en la solució. Quan l'elèctrode és transferit d'una solució diluïda a una solució concentrada, el temps de resposta serà més curt que quan el canvi és en la direcció oposada. En valoracions amb detecció potenciomètrica es pot observar nítidament la influència d'aquest fet [44].

A més, una temperatura elevada afavoreix la difusió i l'intercanvi d'ions. Així, a temperatures elevades la resistència i, per tant, la constant de temps del circuit equivalent de mesura serà més petita (§1.2.3.1). Per tant, un increment de la temperatura es tradueix, de forma general, en una reducció del temps de resposta.

L'estat de la superfície de la membrana de l'elèctrode té un efecte pronunciat sobre el temps de



resposta. Aquest és relativament curt quan la membrana és neta i no té rugositats. Altres factors, com la naturalesa del medi [45], la conductància elèctrica de la membrana [46] i les propietats capacitives [47], etc., poden també afectar al temps de resposta.

Tots aquests fenòmens a nivell de superfície i la seva influència sobre la resposta del sensor, adquireixen una nova dimensió en els sistemes de flux continu, ja que els canvis que aquestes condicions de funcionament suposen (§1.3.2.1; SISTEMA DE DETECCIÓ) provoquen, de forma general, unes millors característiques de resposta.

### 1.2.4.5 Temps de vida

Cada tipus d'ESI té un cert temps de vida. Això és degut a què, després d'un ús perllongat o degut a les condicions de conservació, algunes propietats de la membrana de l'elèctrode experimenten canvis. Aquests canvis inclouen: dissolució de la membrana cristal·lina, cristallització o devitrificació del vidre, pèrdua d'hidrofòbia de la membrana suport dels elèctrodes de membrana plàstica, dissolució de la substància electroactiva o exsudació del plastificant per a elèctrodes de PVC, etc.

Generalment, si el pendent de resposta d'un elèctrode s'ha reduït a menys del 80% del valor normal o el potencial de resposta és massa indolent, l'elèctrode cal considerar-ho envellit i ha de ser descartat. Realment, el temps de vida d'un ESI és molt variable i depèn de les condicions d'ús i conservació. Adequadament conservats, un elèctrode de membrana cristal·lina es pot utilitzar durant anys. Per a elèctrodes de membrana cristal·lina, el funcionament es pot, moltes vegades, restaurar si es poleix (la superfície sensora) de forma acurada.

### 1.2.4.6 Altres propietats

Com hem discutit en altres apartats, la temperatura afecta el potencial d'un ESI a través de la seva influència sobre diversos paràmetres funcionals. Entre aquests, el pendent i el "potencial zero" són els més importants. El pendent té una dependència definida i coneguda, però el coeficient de temperatura del "potencial zero" està més relacionat amb el tipus d'ESI, la classe d'elèctrode de referència interna i la composició de la solució interna, i per tant, el seu valor no es pot predir.

Alguns elèctrodes fabricats a partir de materials fotosensibles, com ara AgCl, AgBr i AgI, poden donar lloc a un canvi en les seves propietats al ser exposats a la llum visible. Aquest canvi és especialment pronunciat per a les membranes d'AgI. Les membranes d'AgI recent preparades són de color lleugerament grogues i transparents, però per efecte de la llum del dia, es converteixen a verd groguenc i obscures. En aquest estat, el límit de detecció s'incrementa de  $10^{-7}$  M a  $10^{-6}$  M d'I.

L'efecte fotoelèctric sobre les membranes d'AgCl pur és de l'ordre de 30 mV. Quan es mescla amb Ag<sub>2</sub>S, l'efecte es redueix a menys d'1'5 mV. Els elèctrodes de referència o els ESIs que utilitzen el parell Ag/AgCl com a elèctrode de referència interna poden també mostrar l'efecte fotoelèctric si no es protegeixen de la llum.

### 1.2.5 Elèctrodes de membrana cristal lina

L'element sensitiu dels elèctrodes de membrana cristal lina es compon de cristalls iònics de sals poc solubles. La conducció elèctrica es realitza mitjançant anions (com ara F<sup>-</sup>) o cations (com ara Ag<sup>+</sup>) que transporten una càrrega elèctrica per ió i tenen un radi petit. Durant la conducció, els ions adjacents mòbils migren a les vacants (defectes del cristall) d'aquests setis, mentre que altres ions no es poden moure degut a la barrera de la xarxa cristal lina. Per aquesta classe d'elèctrodes, el potencial de difusió dels ions dins de la membrana es pot, generalment, menysprear. En conseqüència, l'origen del potencial de membrana és comparativament simple. El comportament d'aquests sensors és similar al dels elèctrodes de segona espècie.

#### 1.2.5.1 Tipus

Els elèctrodes de membrana cristal lina es poden classificar com elèctrodes de membrana homogènia o elèctrodes de membrana heterogènia. Les membranes homogènies es fabriquen a partir de cristalls simples (fluorur de lantà i halurs de plata) o policristalls (sulfur de plata). A més, existeixen una varietat de membranes fabricades d'una mescla de dos o més precipitats policristal·lins, com ara AgCl/Ag<sub>2</sub>S en membranes selectives d'ions Cl<sup>-</sup>, i PbS/Ag<sub>2</sub>S, en el cas de membranes selectives d'ions Pb<sup>2+</sup>. Normalment, aquestes membranes policristal·lins es construeixen mitjançant premsat o bé premsat-sinteritzat (membrana homogènia).

Una membrana heterogènia consisteix essencialment en dos components, un material electroactiu, i una matriu inerta. La matriu serveix com a agent enllaçant i suport físic del material electroactiu. Aporta estabilitat química, hidrofòbia, facilita l'adhesió, l'elasticitat i la resistència mecànica i, no s'ha d'inflar en contacte amb les solucions. Les substàncies que es poden emprar amb aquest propòsit inclouen metacrilat, tefló, polietilè i poliestirè. Les membranes heterogènies són més fàcils de preparar en el laboratori que les membranes homogènies. No obstant això, el seu interval de mesura i la velocitat de resposta són generalment inferiors als obtinguts amb les membranes homogènies.

Els elèctrodes de membrana cristal lina homogènia simple poden ser representats per l'elèctrode selectiu de fluorur. La membrana, fluorur de lantà, és un conductor en el qual el fluorur és el portador carregat. No obstant això, i atès que a temperatura ambient, la conductivitat elèctrica del

fluorur de lantà pur és bastant baixa, usualment es dopa amb una petita quantitat d'europi, a fi d'incrementar la seva conductivitat.

Cinquanta anys enrera es determinà que el temps de resposta dels elèctrodes fets amb membrana d'halur de plata sinteritzat (elèctrode de membrana cristal lina homogènia) és més curt que els dels elèctrodes fets de plata/halur de plata. No obstant això, aquests elèctrodes tenien una resistència elèctrica més gran a temperatura ambient i un efecte fotoelèctric més acusat. A fi de superar aquest inconvenient, els elèctrodes selectius d'halurs emprats es construeixen a partir d'una mescla d'AgX (X és un halur) i Ag<sub>2</sub>S. El sulfur de plata (Ag<sub>2</sub>S), constituint l'esquelet inert en el qual els ions Ag<sup>+</sup> es mouen lliurement, és un component indispensable de la membrana. Per aquest tipus de membrana, la condició bàsica és que la solubilitat de l'halur de plata sigui superior a la de Ag<sub>2</sub>S i, al mateix temps, suficientment petita, de forma que la quantitat d'anions dissolts en equilibri a partir de la membrana sigui inferior a la present en la solució test (mostra). De forma paral·lela s'obté una membrana amb un efecte fotoelèctric menys acusat. La següent Taula I.5 mostra una sèrie d'exemples d'aquest tipus d'ESI que han trobat aplicació en diversos camps.

Taula I.5 Alguns exemples d'elèctrodes de membrana cristal lina homogènia					
Elèctrode	Membrana	Interval (M)	Interval de pH	Resistència	Interferències
F <sup>-</sup>	LaF <sub>3</sub>	1-10 <sup>-6</sup>	0-11	<30 M	OH <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	AgCl/Ag <sub>2</sub> S	1-5 10 <sup>-5</sup>	0-13	<30 M	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>
Br <sup>-</sup>	AgBr/Ag <sub>2</sub> S	1-5 10 <sup>-6</sup>	0-14	<10 M	I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>
I <sup>-</sup>	AgI/Ag <sub>2</sub> S	1-5 10 <sup>-8</sup>	0-14	1-5 M	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>
S <sup>2-</sup> , Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	1-10 <sup>-7</sup>	0-14	<1 M	Hg <sup>2+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	CuS/Ag <sub>2</sub> S	1-10 <sup>-7</sup>	0-14	<1 M	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , S <sup>2-</sup>
Pb <sup>2+</sup>	PbS/Ag <sub>2</sub> S	1-10 <sup>-7</sup>	2-14	<1 M	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Cd <sup>2+</sup>	CdS/Ag <sub>2</sub> S	1-10 <sup>-7</sup>	1-14	<1 M	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
CN <sup>-</sup>	AgI/Ag <sub>2</sub> S	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-6</sup>	3-14	<30 M	I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>

### 1.2.5.2 Límit de detecció

El límit de detecció d'un elèctrode de membrana cristal lina està relacionat amb la solubilitat del material de la membrana. Per exemple, el límit de detecció d'un elèctrode selectiu d'ió clorur està determinat principalment per la solubilitat d'AgCl. Com la  $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$  a 25°C, la concentració d'ions clorur en una solució saturada d'AgCl seria de  $1,33 \cdot 10^{-5}$  M (1'77 ppm). A fi d'augmentar la sensibilitat de l'elèctrode selectiu de clorur, alguns autors recomanen la utilització d'Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en comptes d'AgCl com a material electroactiu. La solubilitat d'aquest compost és de  $2,8 \cdot 10^{-9}$  M (0'1 ppb) a 25 °C. S'ha reportat que el límit de detecció d'aquest últim tipus d'elèctrode pot ser de  $5 \cdot 10^{-6}$  M (0'18 ppm) o més petit. A la pràctica, tanmateix, el límit de detecció es desvia

notablement del calculat mitjançant el principi termodinàmic de la solubilitat. Els elèctrodes fabricats de fluorur de lantà o sulfur de plata són uns clars exemples. Aquestes desviacions s'han atribuït a un lent establiment del veritable equilibri químic o a fenòmens d'adsorció a la superfície de la membrana. Per alguns tipus d'elèctrodes de membrana cristal·lina, el límit de detecció també es pot veure afectat pel pH del medi.

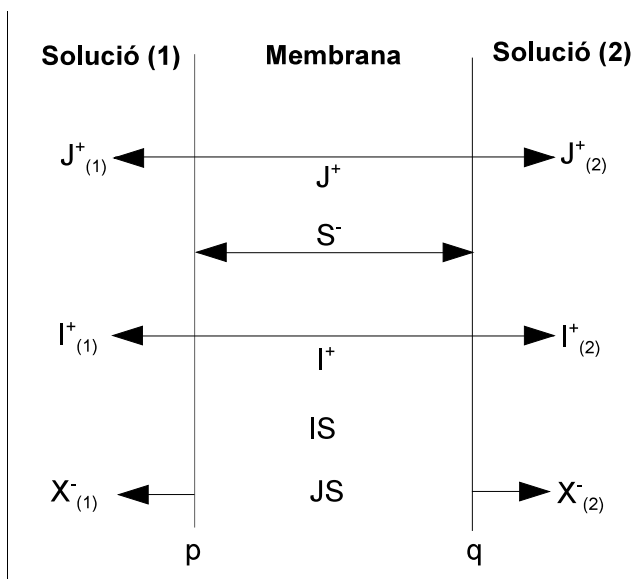
### 1.2.6 Elèctrodes de membrana plàstica

Inicialment, s'anomenaren elèctrodes de membrana d'estat líquid degut bàsicament a una qüestió històrica, ja que els primers materials electroactius (o ionòfors) eren dissolts en dissolvents immiscibles en aigua. Per qüestions totalment pràctiques, aquests derivaren amb el temps cap als elèctrodes de membrana polimèrica amb referència interna líquida. La matriu polimèrica a on es troba dissolt el dissolvent del ionòfor és força similar a una fase líquida, ja que els coeficients de difusió per a les petites molècules de ionòfor són de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. Els materials electroactius utilitzats es poden classificar en bescanviadors iònics portadors de grups actius i portadors neutres capaços de formar complexos amb l'analit. Aquestes dues classes de materials es comporten diferent respecte la transferència de càrrega i al mecanisme que origina el potencial de l'elèctrode. Malgrat això, i atès que la seva fabricació és idèntica i les seves propietats són bastant similars, es discutiran junts en aquest apartat.

Una membrana sensora plàstica consta, essencialment, de tres components: el material electroactiu o ionòfor, el dissolvent mediador o plastificant i una matriu polimèrica. A més d'una elevada selectivitat vers l'ió a determinar, el material electroactiu ha de ser suficientment estable i tenir una elevada solubilitat en el dissolvent mediador, però una baixa solubilitat en aigua. Els requeriments per al dissolvent mediador inclouen: una molt baixa solubilitat en aigua, una baixa pressió de vapor i una elevada viscositat i estabilitat enfront la llum, i ha de ser favorable per a la selectivitat vers l'ió rellevant [48]. Finalment, el material polimèric ha de ser soluble en un dissolvent volàtil adient, a fi d'obtenir, després l'evaporació d'aquest, una membrana homogènia. A més, ha de ser altament hidrofòbic i no pot contenir cap grup electroactiu. Després de la formació de la membrana, la temperatura de transició vítria, determinada pel polímer, ha d'estar per sobre de la temperatura ambient. Actualment, el polímer que s'utilitza com a material plàstic és quasi exclusivament el PVC. Alguns autors [49-50] proposaren la utilització de PVC hidroxilat o carboxilat per reduir la resistència elèctrica de la membrana i per facilitar l'adhesió al cos de l'elèctrode. A fi d'obtenir una membrana de PVC amb unes bones característiques, la proporció de plastificant i PVC òptima ha de ser 70:30 en pes, aproximadament. Si el contingut de plastificant decreix fins al 20% en pes de la membrana, el coeficient de difusió disminuirà fins  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s o inferior, valor pràcticament similar al coeficient de difusió de les partícules carregades en membranes cristal·lines, fet que dona lloc a un empitjorament del funcionament de l'elèctrode.

### 1.2.6.1 Principis

Si una membrana que conté un bescanviador catiónic ( $S^-$ ) insoluble en aigua es troba entre dues solucions (1 i 2) de concentració diferents dels cations  $J^+$  i  $I^+$ , aquests cations reaccionen amb el bescanviador, gràcies a una migració lliure a través de la membrana, tal com es pot veure a la Figura I.8. Per altra banda, el bescanviador catiónic ( $S^-$ ) estaria restringit dintre de la membrana i, per tant, els anions de la solució ( $X^-$ ) resten a l'exterior.



**Figura I.8** Diagrama d'una membrana plàstica bescanviadora d'ions (cations) entre dues solucions

A la membrana, els cations  $J^+$  i  $I^+$  s'associaran amb el bescanviador iònic, i

formaran els corresponents parells iònics neutres, JS i IS. Degut a què el potencial químic de les respectives espècies iòniques dintre de la membrana i a les dues solucions són diferents, entre els dos costats de la membrana s'origina un potencial, anomenat potencial de Donnan. Dintre de la membrana, les concentracions d'ions lliures i parells iònics neutres són desiguals. Aquest gradient de concentració junt amb l'efecte d'un camp elèctric indueix la migració dels ions lliures  $J^+$  i  $I^+$ . Els parells iònics no carregats poden també migrar per difusió. La diferència total de potencial entre els dos costats de la membrana, és a dir, la suma de potencial de Donnan i el potencial de difusió, és el potencial de membrana. Es pot interpretar el grau de selectivitat d'una membrana com una funció de la mobilitat i els coeficients de distribució d'aquests ions en el seu sinus i al seu través.

En els elèctrodes del tipus portador neutre els compostos responsables de la interacció amb els ions són grans molècules no carregades que es poden associar amb els ions. Molts d'aquests compostos tenen una estructura cíclica i són un tipus de complexants febles capaços d'associar-se als cations de forma reversible i, en conseqüència, poden migrar (mobilitat) a través de la membrana.

### 1.2.6.2 Selectivitat

Amb els elèctrodes de membrana plàstica, els factors que poden afectar la selectivitat de la resposta de potencial són molt més complexos que aquells dels elèctrodes de membrana cristal·lina.

La selectivitat dels elèctrodes de membrana plàstica depèn de la naturalesa del dissolvent mediador (plastificant), ja que aquest exerceix una influència important sobre els coeficients de distribució dels parells iònics neutres, dels complexos carregats i del material electroactiu lliure, entre la fase

membrana i la fase aquosa. Per als elèctrodes del tipus bescanviador iònic, atès que és difícil formar parells iònics en membranes on la constant dielèctrica del dissolvent és elevada, el coeficient de selectivitat depèn principalment de la proporció dels coeficients de distribució de les dues espècies iòniques entre les dues fases [51]. Per a sistemes en els quals l'associació d'ions a la membrana es pot despreciar obtenim:

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{U_i \cdot k_j}{U_j \cdot k_i} \quad I-17$$

on  $K_{i,j}^{pot}$  és el coeficient de selectivitat potenciomètrica de l'elèctrode:  $U_i$  i  $U_j$ , les mobilitats dels ions  $i$  i  $j$  dintre de la membrana, respectivament, i  $k_i$  i  $k_j$ , els coeficients de distribució dels ions  $i$  i  $j$  entre la fase membrana i la fase aquosa.

La influència del dissolvent medidor sobre la selectivitat tindria dues vessants: una primera, mitjançant la interacció directa amb l'analit; i una segona, deguda a la constant dielèctrica, a major valor d'aquesta s'està afavorint la selectivitat vers els ions divalents enfront els monovalents [52]. En membranes on la constant dielèctrica del dissolvent és petita, els materials electroactius formen parells iònics amb els ions en diferent grau. L'habilitat extractora pels ions d'aquesta membrana està relacionada amb la constant d'estabilitat del parell iònic neutre en aigua.

### 1.2.6.3 Límit de detecció

El límit de detecció dels elèctrodes de membrana plàstica depèn principalment de la solubilitat del ionòfor (bescanviador iònic o portador neutre) en aigua. Kamo *et al.* [53] han estudiat aquest problema quantitativament deduint l'expressió:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C + \sqrt{C^2 + A_x}}{2} \right) \quad I-18 \quad E^\infty = E^o + \frac{RT}{F} \ln 2 - \frac{RT}{2F} \ln A_x \quad I-19$$

on  $C$  és la concentració de l'analit i  $A_x$  és un paràmetre que depèn d'una sèrie de termes microscòpics. Quan la solució és infinitament diluïda ( $C \rightarrow 0$ ) el potencial s'aproxima al valor límit  $E^\infty$  definit per  $A_x$  (regió I, Figura I.6, expressió I-19): el terme  $A_x$  depèn, entre d'altres paràmetres, de la concentració total de ionòfor, i per tant, l'ús de bescanviadors iònics fortament hidrofòbics a una baixa concentració en la membrana, poden influir en la disminució del límit de detecció de l'elèctrode. El límit de detecció d'un elèctrode selectiu d'ions està estretament relacionat amb la selectivitat d'aquest.

### 1.2.6.4 Temps de vida

L'element sensor dels elèctrodes de bescanviador mòbil està incorporat generalment a una membrana polimèrica o una membrana líquida orgànica, adherides a un esquelet porós inert amb l'única funció de suport físic. Per tant, la força mecànica i l'estabilitat d'aquest tipus d'elèctrode és generalment pobre i el temps de vida més curt que el de les membranes cristal·lines. A més, hem considerat que, tant el material electroactiu com els dissolvents, en els elèctrodes de membrana plàstica, són immiscibles amb l'aigua. Realment, sempre hi ha una petita quantitat d'ells que es dissolen en aigua quan l'elèctrode es submergeix en una solució aquosa durant llarg temps. Per tant, el temps de vida d'aquests elèctrodes dependrà de la velocitat de pèrdua dels components de la membrana. Aquesta velocitat de pèrdua és funció de les velocitats de difusió del material electroactiu, del dissolvent a la membrana i dels coeficients de distribució d'aquestes substàncies entre la fase membrana i la fase aquosa [54]. L'elèctrode perdrà la seva selectivitat a l'ió principal si la concentració de ionòfor a la membrana disminueix excessivament [55]. També existeix una dependència respecte al gruix de la membrana.

Quan els elèctrodes de membrana plàstica s'utilitzen en sistemes biològics, alguns compostos orgànics com les proteïnes poden accelerar la dissolució dels components lipofílics de la membrana sensitiva i, en conseqüència, reduir el temps de vida de l'elèctrode o bloquejar (enverinar) el seu funcionament per fenòmens d'adsorció.

A més de les propietats del material electroactiu i del dissolvent, l'estabilitat del porus de la membrana és també un factor que afecta al temps de vida de l'elèctrode, particularment per a les membranes polimèriques. La hidròlisi d'aquestes membranes que són inestables en aigua pot conduir a un increment del nombre i volum dels microforats dintre de la membrana i, a una consegüent acceleració del deteriorament de l'elèctrode [56].

### **1.3 Sistemes automàtics d'anàlisi**

Hi ha una creixent demanda d'informació analítica per part de la societat amb la finalitat de comprendre els processos que es verifiquen en l'entorn (urbà, industrial o mediambiental). Aquesta demanda ha impulsat el naixement de noves àrees d'investigació dintre de la Química Analítica especialment, pel que fa al desenvolupament o millora dels mètodes analítics capaços de proveir aquesta informació de forma contínua. Una de les àrees d'investigació que ha experimentat un major impuls ha estat el desenvolupament de mètodes automàtics que, mitjançant els avenços tant de la microelectrònica com de la microinformàtica [57-59], permeten processar un gran volum de mostres en diferents àmbits, com ara el biomèdic.

Precisament, fou en aquest camp on, inicialment els mètodes automàtics d'anàlisi tingueren una

major incidència. La medicina actual fonamenta les seves actuacions i decisions en l'obtenció d'informació d'un gran nombre de paràmetres clínics que constitueixen les bases del diagnòstic mèdic. L'exploració mèdica convencional ha estat complementada, quan no totalment substituïda, per les dades clíniques subministrades per les anàlisis realitzades en diferents fluids biològics (orina, sang, ...). L'assistència sanitària és un dels pilars que sustenta l'estat del benestar en els països del primer món, i això, ha permès la injecció d'ingents quantitats de diners per part dels estats, dirigida a la investigació mèdica. La necessitat de gestionar eficientment els recursos econòmics disponibles han afavorit el desenvolupament de mètodes analítics automatitzats i la seva immediata implantació en aquesta àrea. Així, l'automatització ha demostrat ser una eina imprescindible per aconseguir un processament ràpid i a un cost reduït del gran nombre de determinacions que és necessari realitzar diàriament en els hospitals.

D'una forma més gradual, encara que inexorable, el mateix procés s'ha estès a altres àmbits de l'activitat humana. Així, l'automatització ha passat a ser una eina bàsica dels laboratoris de control de producció d'unes indústries sotmeses a la pressió d'optimitzar tant el cost dels processos com la qualitat del producte manufacturat a fi de mantenir la seva competitivitat. En aquests laboratoris, l'automatització també ha permès cobrir les demandes d'informació analítica en temps real de la matèria primera, els productes intermedis i els productes finals a fi d'optimitzar el procés i assegurar uns estàndards de qualitat cada vegada més exigents.

Un altre camp a on l'automatització troba cada vegada més aplicació és el del control mediambiental (monitorització). La preocupació creixent de la societat pel seu entorn ha fet que els governs prenguin mesures de protecció per al medi ambient que limiten la seva contaminació. Aquestes mesures pretenen harmonitzar el creixement econòmic i social amb el respecte a l'entorn. Amb aquest objectiu, la monitorització és l'eina bàsica que permet verificar l'impacte mediambiental de les activitats humanes, proporcionant a les autoritats, les eines informatives que viabilitzin la presa de les mesures correctores necessàries. Per portar a terme aquesta adquisició d'informació, s'han definit un conjunt d'indicadors bàsics de qualitat en aire, aigua o sòls, la determinació dels quals permet estimar l'estat de la salut del medi ambient. És en aquest sentit on l'automatització adquireix importància, atès el gran nombre d'anàlisis que és necessari realitzar a fi d'obtenir una informació temporalment i espacial representativa.

La implementació de mètodes automàtics d'anàlisi va lligada a la necessitat de substituir una operació manual o mesura estàtica efectuada per l'analista per un procediment anàleg realitzat sense participació humana amb l'objectiu de millorar bàsicament la seva fiabilitat, rapidesa i cost. No obstant això, la complexitat dels mètodes analítics fa que no totes les etapes de què consten siguin fàcils d'automatitzar. Aquesta dificultat es deriva normalment de la pròpia complexitat de la matriu de la mostra on es troba l'analit.

Per realitzar l'etapa de mesura és necessari prèviament procedir a la separació de l'analit,



eliminació o emmascarament de les potencials interferències. A més, la concentració de l'analit pot estar fora de l'interval de treball, fet que ens obligaria a diluir o preconcentrar abans d'efectuar la mesura. Per poder aplicar una determinada tècnica de mesura és habitual la transformació de l'analit en una espècie detectable, fet que implica una reacció prèvia d'aquest amb un reactiu adient. Tots aquests tractaments fan ineludible l'existència de nombroses etapes prèvies a la mesura, fet que ha obert un ampli camp d'investigació dirigit a modernitzar el procés de manipulació, també el de mesura, de mostres, i facilitar la seva automatització.

S'han emprat procediments molt diversos a fi d'aconseguir aquest objectiu, però els diferents sistemes automatitzats que s'han derivat els podríem englobar en tres grans blocs: discrets (mostres separades), continus (flux sense interrupció) i robotitzats (desenvolupament de mètodes analítics mitjançant robots) [60]. Tenint en compte l'objectiu d'aquesta tesi ens centrarem en els procediments continus. L'any 1957, Skeegs [61] va proposar la realització seqüencial de les diferents etapes dels mètodes analítics en un sistema automatitzat on és la mostra, i no el recipient que la conté, la que es mou a través dels diferents tractaments necessaris i previs a la mesura. Aquesta idea va donar lloc a les tècniques de flux continu que amb el temps han anat enriquint-se conceptualment. La complexitat inicial dels equips automatitzats basats en aquest concepte, fou deguda a la introducció d'elements de separació de mostres (bombolles d'aire, flux continu segmentat), però actualment quasi han desaparegut del mercat degut a la implantació de la tècnica de flux continu no segmentat denominada anàlisi per injecció en flux (FIA, *Flow Injection Analysis*). Aquesta tècnica fou proposada per Ruzicka *et al.* [62] l'any 1975.

En aquests sistemes, la mostra és inserida en un conducte per on viatge, i es dispersa en una dissolució portadora que la condueix cap al detector. En aquest camí experimenta les manipulacions necessàries per adequar el seu estat als requeriments del sistema de mesura emprat. Tot aquest procés es verifica de forma molt reproduïble i controlada en un temps molt reduït. La versatilitat pel que fa a la manipulació prèvia i detecció d'aquests sistemes és enorme, fet que els dota d'una gran flexibilitat. Si tenint en compte la seva simplicitat i robustesa, és evident que l'analista disposa d'una eina de gran valor per a l'automatització de determinacions rutinàries tant al laboratori com a peu del procés a controlar (*in situ*).

Un element addicional que cal remarcar és que la tècnica FIA, a més de simplificar dràsticament l'automatització de les anàlisis rutinàries, permet una millora substancial de les prestacions dels mètodes analítics. En algunes àrees concretes, com els mètodes cinètics d'anàlisi, s'ha convertit en una eina única i insubstituïble que ha possibilitat la seva aplicació pràctica.

### 1.3.1 Automatització i FIA

Les reaccions químiques en dissolució (primerament aquoses) marquen, històricament, l'origen i

justifiquen el nom de la subdisciplina química que coneixem com a Química Analítica. Quatre processos químics elementals han estat i són encara utilitzats, amb la finalitat d'identificar i de determinar espècies químiques en dissolució: bescanvi protònic (reaccions àcid-base), bescanvi electrònic (reaccions d'oxidació-reducció), bescanvi de lligands (reaccions de complexació) i bescanvi d'ions en la formació de compostos de baixa solubilitat (reaccions de precipitació). Si bé aquestes quatre àrees de reaccions en dissolució romanen avui dia com els pilars de la química analítica en dissolució, la manera en què el químic les manipula i utilitza difereix dràsticament de la forma en què se les va concebre originalment. L'Anàlisi per Injecció en Flux, FIA, en les seves diferents versions, és la forma més avançada que té, en aquests moments, el químic analític a la seva disposició a fi de manipular solucions o mesclar els reactius bàsics (per forçar la reacció química) i, finalment, transportar els components d'una reacció química al lloc de mesura. Tal vegada la millor manera de considerar l'impacte del FIA en la metodologia analítica és veure-ho com una revolució dintre de l'evolució accelerada que la manipulació de mostres i reactius experimentà amb l'adveniment d'instrumentació dirigida a mecanitzar i automatitzar les operacions rutinàries que el químic pràctic realitzava de forma manual. Aquesta manera de veure i ubicar el FIA dintre del camp de la Química Analítica contemporània ha estat apreciada pels químics amb unes ambicions més pràctiques i encarades a un món real ple de "necessitats" analítiques.

Per adonar-se del potencial d'aquesta manera de processar mostres i reactius cal senyalar : 1) la seva capacitat de processar un elevat nombre de mostres per unitat de temps amb exactitud i precisió; 2) la possibilitat que ofereix d'aplicar amb un sentit més rigorós, el tractament estadístic dels resultats; 3) la utilització més eficaç de reactius que comporta una disminució en el cost dels serveis analítics; i 4) com a conseqüència dels processos físico-químics de naturalesa cinètica que tenen lloc durant el temps que transcorre, des del moment de la injecció de la mostra al de l'adquisició de la informació analítica en el punt de detecció corresponent, la naturalesa cinètica del FIA no escapa a la perspicàcia de molts investigadors.

La major part d'àrees capdavanteres en la investigació en el camp de la Química Analítica actual es basen en tecnologies complexes i en l'ús d'instruments sofisticats, el preu d'adquisició i manteniment dels quals, juntament amb la seva difícil manipulació, les fan inassequibles a una gran part de científics i de laboratoris de control. A més, aquestes noves tècniques analítiques no permeten intervenir amb facilitat en el seu funcionament o dissenyar noves possibilitats que sorgeixen de la inventiva dels que treballen amb elles, ja que això, suposa haver de disposar d'equips d'enginyers electrònics i mecànics per assolir la innovació, i no sempre es disposa del finançament pertinent. La situació normal és que aquestes investigacions es facin des de les firmes comercials o bé en països amb un alt nivell científic i tècnic que disposen de centres d'investigació amb els medis necessaris per aquest fet. L'aportació científica en aquestes noves àrees consisteix, generalment, en l'aplicació dels instruments ja comercialitzats a l'anàlisi de diferents tipus de mostres reals sense modificar el seu funcionament estàndard.

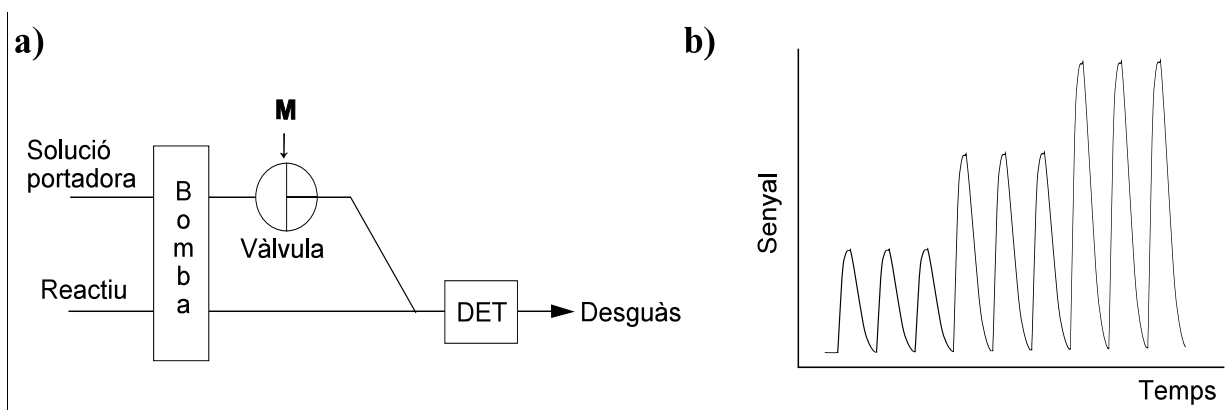
L'Anàlisi per Injecció en Flux constitueix una important innovació metodològica en Química Analítica que es caracteritza per un fonament simple, una instrumentació barata, un maneig senzill i còmode i una sorprenent capacitat, tenint en compte les seves característiques, per assolir amb rapidesa, exactitud i precisió els resultats desitjats. La seva extrema versatilitat la distingeix de la major part de les noves tècniques analítiques. Per una banda, pot adaptar-se amb senzillesa a tot tipus de necessitats sense canvis tècnicament complexos i, per altra, s'ha de destacar la facilitat, per a l'investigador, d'intervenir directament en el seu funcionament, fet que permet assolir una optimització del propi sistema instrumental/tècnic, a canvi de controlar les variables químiques. I és aquesta vessant de simplicitat, l'aportació més destacada i apreciada per una comunitat científica que molt sovint es troba davant de grans equips amb una avançada tecnologia però mancats de versatilitat i/o adaptabilitat.

En definitiva, compleix (amb escreix) els més elementals requeriments exigits per a l'automatització, sense perdre la seva pròpia entitat fins i tot una vegada inserit en una metodologia química. És un "complement" de luxe als mètodes químics ja existents. Per altra banda, els sistemes de flux continu no segmentat obren noves portes al disseny de mètodes analítics abans inexistents, com pot ser el cas dels mètodes cinètics. Per entendre la perfecta simbiosi que es dona entre l'automatització i les tècniques de flux continu no segmentat, cal aprofundir en els conceptes teòrics bàsics en què es basen.

### 1.3.2 Anàlisi per Injecció en Flux (FIA)

La denominació d'aquesta modalitat de mètodes d'anàlisi continu com "Anàlisi per Injecció en Flux" (*Flow-Injection Analysis*, FIA) fou proposada i definida l'any 1975 per Ruzicka i Hansen [62]. Dos patents simultànies per part de Ruzicka i Hansen a Dinamarca i Stewart als Estats Units llançaren la nova tecnologia que ràpidament guanyà una total acceptació a nivell mundial i pot afirmar-se que està ja definitivament assumida per la comunitat científica. Des de la primera publicació apareguda, el FIA ha esdevingut una eina indispensable de recerca i desenvolupament en els laboratoris analítics. Tres claus bàsiques, anotades anteriorment, contribuïren a què aquesta tecnologia assolís una ràpida acceptació: a) els principis fonamentals són fàcils d'entendre i implementar; b) la instrumentació es pot ràpidament dissenyar i construir a partir de components habituals, simples i barats; i, c) proporciona una forma senzilla d'automatitzar molts dels procediments de la química analítica en solució.

El diagrama de la Figura I.9 es pot utilitzar per descriure els components i principis bàsics del FIA. La inclusió del terme "injecció" en el nom de la tècnica respon més a un aspecte històric que actual, ja que en els primers sistemes d'Anàlisi per Injecció en Flux descrits, s'utilitzava una xeringa hipodèrmica per introduir la mostra en un flux de reactiu. L'ús de vàlvules rotatòries i dels sistemes



**Figura I.9** a) Diagrama esquemàtic d'un sistema FIA simple. M = punt d'inserció de la mostra, DET = detector. b) Senyal enregistrat pel detector a l'injectar tres vegades diferents mostres (procés de calibració).

controlats per temps, que s'ha imposat actualment, fa que es tracti més d'una inserció de mostra que d'una injecció pròpiament dita.

L'esquema d'un sistema FIA simple (Figura I.9a) comprèn una bomba, una vàlvula d'injecció, un detector i els tubs de flux. La bomba s'utilitza per propulsar una o més dissolucions cap al detector. Aquests corrents poden ser reactius, solucions amortidores o dissolvents. La vàlvula d'injecció s'utilitza per introduir, periòdicament, de forma precisa i exacta un petit volum de mostra en el corrent de la solució portadora. La pròpia dinàmica de fluids del tub mescla la mostra amb el reactiu i esdevé, per exemple, una reacció química que permet generar una espècie detectable. El pas de la zona de mostra pel detector genera un senyal transitori, en forma de pic (Figura I.9b), l'alçada i l'àrea del qual són proporcionals a la quantitat d'analit i s'utilitzen per quantificar-lo. Introduint mostres de concentració d'analit coneguda es pot obtenir la relació matemàtica entre senyal i concentració (corba de calibració). El procés descrit es pot dur a terme de forma manual amb un detector connectat a un registrador; o bé, els sistemes actuals estan controlats per ordinador fet que millora la capacitat de manipulació i l'adquisició de dades.

La mostra és, per tant, dispersada en una solució portadora. Aquesta dispersió -entesa com sinònim de dilució- està controlada per les variables específiques del sistema analític, és a dir, volum d'injecció, longitud i diàmetre de tub, velocitat de flux, etc. Quan la zona de mostra dispersada arriba a la cel·la de flux del detector, ni la reacció química ni el procés de dispersió, o sia, ni l'equilibri químic ni l'equilibri físic (homogeneïtzació del flux), cal que hagin assolit l'estat estacionari. L'avaluació i quantificació es realitza mantenint constants les condicions experimentals (bàsicament, temps de residència i dispersió) tant per a les mostres com per als patrons de calibració.

Per suposat, l'esquema descrit és el cas més simple, ja que diversos investigadors, amb afany innovador, han aprofitat la versatilitat i senzillesa de la metodologia FIA per integrar una àmplia varietat d'etapes de processament de la mostra, que van des de la dilució, a l'enriquiment de traces,

l'extracció, les modificacions de la matriu, la difusió gasosa, la diàlisi, o les reaccions amb reactius immobilitzats, entre d'altres [63].

Totes aquestes aportacions van fer que els analistes no tardessin gaire en adonar-se del potencial del FIA per a l'anàlisi de processos en temps real i en promoure el FIA per a la monitorització ambiental [64]. Avui dia, el FIA és àmpliament acceptat com un mitjà fiable en l'Anàlisi de processos (PAC, *Process Analytical Chemistry*) [65]. Més recentment, els investigadors han començat a explorar l'ús de les tècniques FIA com fonament dels analitzadors portàtils de camp. En aquesta àrea d'aplicació, el avenços realitzats en el desenvolupament de components miniaturitzats tant de la fluídica com de l'electrònica de control, així com el desenvolupament de fonts d'energia recarregables han obert un nou camp amb enorme potencialitat.

Ara, després de 25 anys de desenvolupament, el FIA s'aplica en camps industrials com el petroquímic, el miner, el farmacèutic, la indústria del paper, el tractament d'aigües residuals, etc. Com a tecnologia, després d'assolir la seva maduresa està cridada a continuar gaudint d'una àmplia aplicació en la resolució de problemes en el món real.

### 1.3.2.1 Instrumentació bàsica

La instrumentació emprada comunament en el disseny de sistemes de flux continu no segmentat (FIA) consta d'un conjunt modular d'unitats funcionals que a la vegada, són integrades per un o varis components. Una primera divisió en quatre grans blocs ens permetrien veure diversos subsistemes: el de transport i reacció, el d'injecció, el de propulsió i el de detecció. La Figura I.9a simplement descriu un sistema FIA senzill amb els components bàsics (tubs, vàlvula, bomba i detector).

#### SISTEMA DE TRANSPORT I REACCIÓ

Aquests components tenen com a objectiu primordial, traslladar el corrent de dissolucions d'acord amb l'esquema dissenyat i permetre, si s'escau, que les reaccions transcorrin en el seu interior en la proporció adient, i a més, serveixen de nexa d'unió entre les diverses parts que constitueixen el sistema global.

Els sistemes de transport són tubs de diàmetre reduït (0'1 a 2 mm) el qual dependrà del grau de dispersió exigida. Quan la dispersió requerida és mitjana s'utilitza el de 0'5 mm, mentre que quan es necessita que aquesta tingui un valor inferior o superior al mig, es solen utilitzar els diàmetres de 0'3 i 0'7 mm, respectivament. Diàmetres superiors són de poca utilitat ja que els restants components no estan preparats a l'efecte i es produeix una pèrdua del perfil hidrodinàmic constant

que genera irregularitats i modifiquen notablement la dispersió. Diàmetres inferiors (0'2 mm) s'utilitzen en la modalitat miniaturitzada.

Aquests tubs s'obtenen comercialment de diferents materials, han de tenir una elevada inèrcia química i han de ser inalterables als canvis de temperatura dintre d'un ampli interval. Els materials més comunament emprats són el tefló (PTFE), PVC, polietilè i polipropilè, que són bastant permeables a l'oxigen, fet que suposa un problema, encara no resolt, quan es treballa amb reductors forts. La longitud dels tubs és molt variable i pot oscil·lar entre pocs centímetres i 40 metres o fins i tot més, segons el sistema impliqui o no reacció. La unió dels tubs entre sí i amb les diverses parts del sistema es realitza mitjançant connectors (ràcords). La connexió s'ha de dur a terme de manera acurada per a què no es produeixin volums morts, ni tinguin lloc pèrdues de dissolució o entrada de bombolles d'aire.

La confluència de dos canals diferents que constitueix un punt de mescla, es realitza mitjançant l'anomenada unió T, tot i que, la seva forma pot ser molt variable en funció de les necessitats de produir un tipus o un altre de mescla (configuració W o Y). De la mateixa manera que els tubs, aquestes connexions estan fabricades amb materials inerts (tefló, metacrilat, PVC), tot i que el més emprat és el metacrilat, atès les seves propietats mecàniques. A més, existeix una gran diversitat d'elements auxiliars en funció del tipus de tractament previ que ha de rebre la mostra abans d'arribar al detector a fi que aquesta posseeixi les característiques adients per a la mesura. En general, la seva introducció modifica significativament el temps de residència i el perfil del bol de mostra. Aquests components normalment estan fabricats amb metacrilat i poden anar des d'una cambra de dilució, passant per una cel·la de difusió, ... fins arribar a una columna de preconcentració.

#### SISTEMA D'INJECCIÓ

Una característica bàsica d'un sistema FIA és, per definició, la inserció d'un volum de mostra definit i reproduïble en el si d'una solució (dissolució portadora) que la condueix fins al detector. Per aconseguir aquest fi s'utilitzen els injectors. La inserció de la mostra es pot també realitzar mitjançant la utilització programada de varies bombes (injecció hidrodinàmica). Sobre la teoria de la injecció ha estat desenvolupat un ampli estudi dut a terme per Van der Linden i Poppe [66].

El volum de mostra inserit en el flux és una variable important ja que afecta de forma apreciable al gradient de concentració que es genera camí del detector, i aquest és una font clau d'informació analítica [67]. Per tant, es tracta d'una variable imprescindible per controlar el procés de dispersió.

Tot i que en FIA, la majoria dels autors especifiquen exclusivament la quantitat de mostra que entra en el corrent portador, és necessària una quantitat addicional, generalment dos o tres vegades el

volum inserit en el flux, per rentar la vàlvula i el sistema de tubs associats a ella de manera que, s'elimini la contaminació creuada o contaminació entre mostres.

D'entre els nombrosos sistemes d'inserció de mostra descrits només considerem aquells casos més representatius. D'entre tots els tipus existents podem diferenciar els sistemes de mostreig amb injecció controlada per temps i la injecció controlada per un volum prefixat per un bucle. Com a mètodes d'inserció de mostres, els primers són més versàtils i interessants per a la seva aplicació al disseny d'analtzadors automatitzats robustos encara que són lleugerament menys precisos, enfront als de volum prefixat per un bucle. No obstant això, aquests presenten certs problemes derivats de l'existència de parts mòbils dintre de la vàlvula que es veuen sotmeses a contínua fricció i el corresponent desgast.

Els principals sistemes d'injecció són:

Vàlvula rotatòria.- La més emprada consta de sis orificis, tres d'entrada i tres de sortida (Figura I.10A), i pot adoptar dues posicions. En la posició d'omplir, la mostra entra a la vàlvula per l'orifici 2, omple el bucle d'injecció (orificis 1 i 4) i posteriorment surt cap al desguàs (orifici 3). Mentrestant, el corrent portador entra a la vàlvula per l'orifici 6 i surt cap al reactor/detector pel 5. En la posició de buidat (injecció), l'orifici 6 d'entrada de portador en la vàlvula connecta internament amb l'1 i arrossega el bol de mostra a través del 4 i el 5 cap al detector/reactor. Mentre, la mostra penetra en la vàlvula per l'orifici 2 i surt pel 3 cap al desguàs.

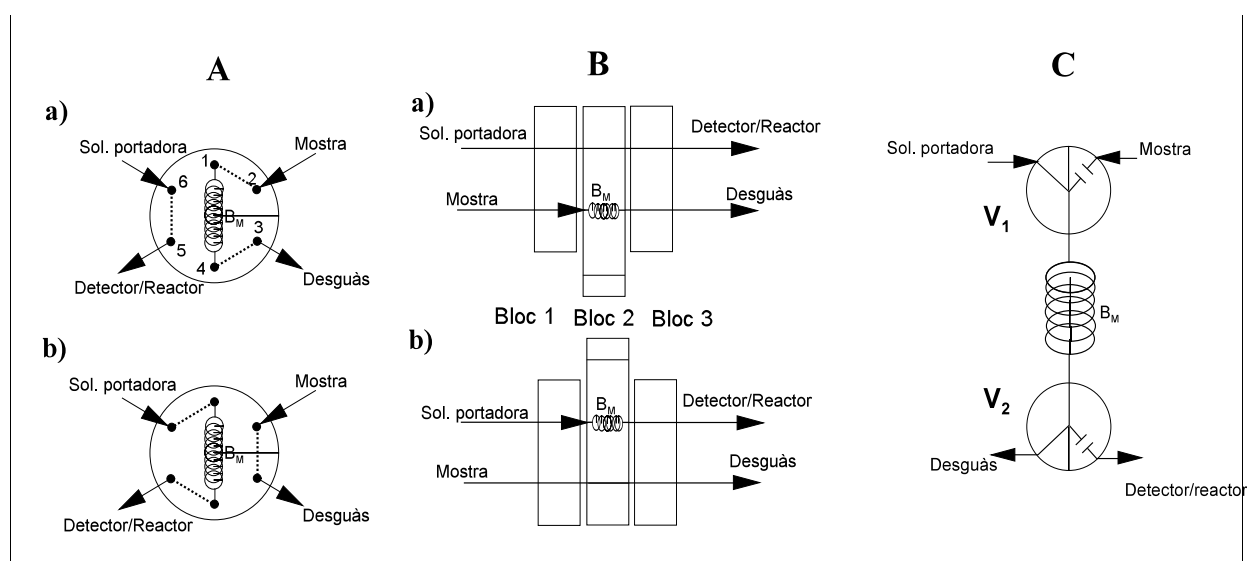
Les característiques més importants d'aquest tipus de vàlvula són: la reproductibilitat dels volums subministrats (determinats pel volum del bucle d'injecció de la mostra,  $B_M$ ), l'ampli interval de variació dels volums del bucle, la rapidesa i facilitat de maneig manual i capacitat d'automatització de la injecció. Existeixen també altres vàlvules rotatòries amb major nombre d'orificis (8, 14, etc) que incrementen la versatilitat del procés d'injecció i aporten interessants possibilitats per al

d i s s e n y            d e            s i s t e m e s            F I A .

Injector proporcional.- Aquest sistema dissenyat per Bergamin *et al.* al CENA de Piracicaba (Brasil) ha permès introduir noves tècniques FIA com el *merging zone* o el *sampling zone* [68]. La configuració més simple d'aquest tipus d'injector (Figura I.10B) consisteix en tres blocs foradats (2 fixes i un mòbil) de polietilè o metacrilat. Els blocs fixes (Bloc 1 i 3) són travessats per dos orificis, i tres, el central. En la posició d'omplir, els orificis superiors i inferiors de cada bloc coincideixen de forma que la mostra entre en el orifici del bloc 1, omple el bucle d'injecció contingut en el 2 i surt cap al desguàs pel 3. Pel forat inferior en canvi, passa el reactiu o la dissolució de transport, i surt per l'orifici del bloc 3 cap al reactor/detector. En la posició de buidat, el bloc central (Bloc 2) es desplaça i fa coincidir el seu orifici superior (bucle de mostra) amb l'inferior dels dos blocs restants, fet que permet que la dissolució continguda en  $B_M$  sigui arrossegada pel flux de reactiu o portador cap al reactor/detector.

Els principals avantatges d'aquest sistema són la reproductibilitat, l'interval de volums, la rapidesa, la facilitat de maneig manual i la possibilitat d'automatització.

Vàlvula de solenoide.-Aquest tipus de vàlvula implica un sistema d'injecció més complicat. Consisteix en un conjunt de petites vàlvules solenoide que mitjançant un acurat control electrònic d'obertura i tancament de cadascuna pot permetre inserir volums controlats de mostra al sistema. Són mecànicament més senzilles que les vàlvules rotatòries, ja que són la combinació d'un èmbol de solenoide (electroimant) i un orifici mitjançant el qual es pot obrir o tancar completament al pas d'un flux de dissolució (el tancament o reducció de l'orifici té lloc quan l'electroimant activa un èmbol magnètic). El resultat és un conjunt de petites unitats combinades a fi d'obtenir el sistema d'injecció. A diferència dels anteriors sistemes aplicats, el control de la quantitat de mostra



**Figura I.10** Sistemes d'injecció més usuals. A) Vàlvula rotatòria de sis vies, B) Injector proporcional i, C) Sistema amb vàlvules solenoides. Les posicions a) i b) corresponen a la posició d'emplenat i buidat del bucle de mostra ( $B_M$ ), respectivament.



injectada es pot realitzar mitjançant l'obertura/tancament sincronitzat de les diferents unitats, fet que comporta un nou tipus d'injecció controlat per temps. La Figura I.10C mostra la combinació de dues d'aquestes vàlvules ( $V_1$  i  $V_2$ ) que permeten obtenir un senzill sistema d'inserció de la mostra en el flux, anomenat injecció hidrodinàmica. Aquest exemple mostra el funcionament d'aquestes vàlvules simulant el de qualsevol dels altres dos tipus anteriorment descrit (s'insereix un volum de mostra determinat pel bucle,  $B_M$ ) però requereix del concurs de dos bombes independents. Amb aquest mateix sistema és possible, controlant el temps d'obertura/tancament de les vàlvules, seleccionar el volum.

Existeixen altres alternatives però han estat poc utilitzades. En el present treball s'ha optat per un sistema basat en el control de temps que es descriurà amb detall en els capítols corresponents.

### SISTEMA DE PROPULSIÓ

La unitat d'impulsió de líquids és un component crític de tot sistema FIA, ja que ha de complir una sèrie de requisits bàsics. El cabal que proporcioni ha de ser constant i perfectament reproduïble amb l'objectiu de que el temps de residència de la mostra en el sistema i la dispersió i/o reacció que es dona també ho sigui.

Respecte al tipus de sistema d'impulsió, una de les característiques de la tècnica FIA és la baixa pressió de treball necessària per aconseguir els cabals adients. Només en casos excepcionals (FIA capil·lar o utilització de reactors empaquetats) el sistema propulsor treballa amb pressions elevades.

El sistema d'impulsió hauria de subministrar un cabal lliure de polsos. Tot i que és un fenomen present en la majoria de sistemes de baixa pressió existents en el mercat, cal aconseguir que aquests polsos siguin de petita magnitud.

La ubicació de la unitat d'impulsió en un muntatge FIA, no és única. Si bé és normal trobar-la abans del sistema d'injecció, existeixen autors que prefereixen col·locar aquest component darrera el sistema de detecció, fet que possiblement, condueix a un efecte amortidor dels polsos.

Tot i que hi ha al mercat diversos tipus d'unitats propulsores, com ara bombes peristàltiques, bombes d'engranatges, bombes de pistó, per gravetat o mitjançant una bureta automàtica, sens dubte ha estat la bomba peristàltica la que ha tingut una major acceptació atès el seu baix cost i elevada versatilitat.

Bomba peristàltica.- Consta d'un tambor amb una sèrie de corrons sobre els quals es comprimeixen uns tubs flexibles (tubs de bomba) per l'interior dels quals circularan les dissolucions. La compressió seqüencial per part dels corrons en punts separats del tub provoca una compressió que el propi moviment d'aquests allibera en forma d'impuls. Aquestes bombes proporcionen, de forma

inherent, un flux a impulsos, tant majors quant major és el diàmetre dels corrons o menor és el seu número.

Els tubs de bomba han de ser flexibles i es fabriquen en diferents materials, cadascun dels quals posseeix unes característiques que els fan adients per a la impulsió d'un determinat tipus de fluid. Els més comuns són de Tygon, un tipus de PVC transparent. Els tubs de bomba consten de dos (o tres) pivots amb una doble funció: per una banda serveixen de punts de subjecció a la bomba i, per l'altra, mitjançant un codi de colors, identifiquem el seu diàmetre intern fet que ofereix una orientació del cabal subministrat. El cabal subministrat per un tub sol ser estable, però aquest tendeix a disminuir amb el temps degut al desgast. La fricció contínua amb els corrons provoca finalment una elongació irreversible que exigeix la substitució del tub. A fi de reduir aquest i altres inconvenients, s'utilitza l'oli de silicona, que lubrica la superfície dels tubs i allarga el temps de vida, disminueix la pulsació i l'escalfor generada per la fricció.

El cabal que proporciona la bomba es pot controlar de dues maneres, o bé mitjançant el canvi del diàmetre del tub de bomba mentre es manté constant la velocitat de rotació del tambor, o bé, mitjançant la variació de la velocitat de rotació del tambor mantenint constant el diàmetre del tub de bomba. Existeix però, un límit inferior de velocitat de rotació a partir del qual el flux està excessivament afectat per la pulsació.

Els avantatges més importants d'aquest tipus de bomba són: el baix cost per canal i la facilitat i rapidesa de parada i posada en marxa amb molts petits canvis en els valors de flux obtinguts.

No obstant això, els inconvenients principals que cal tenir en compte en aquest mètode de propulsió són en primer lloc, l'obtenció d'un flux polsant, especialment a cabals elevats o a una velocitat de la bomba petita, que poden ser minimitzats incrementant el nombre de corrons o mitjançant la introducció d'un sistema amortidor. I en segon lloc, aquest tipus de bomba no pot ser utilitzada per impulsar líquids corrosius que poden atacar els tubs de bomba. Finalment, un altre fet a tenir en compte és que aquests sistemes no són adients quan tenim caigudes de pressió molt grans al sistema.

#### SISTEMA DE DETECCIÓ

Idealment, els detectors que es poden integrar com a sistemes de mesura en la tècnica d'injecció en flux, han de posseir alguns atributs clarament definits, com ara: volum mort petit, molt baix soroll, senyal bàsicament independent del cabal, elevada sensibilitat, resposta ràpida i, si és possible, lineal en un ampli interval de concentracions. Es distingeixen, a més, dues característiques implícites de gran importància com són el límit de detecció i la contribució a l'amplada del pic.

Per una banda, el límit de detecció és la concentració més petita que pot ser indicada per

l'instrument amb un determinat factor estadístic d'error. Això és una aproximació, ja que l'aplicació de la teoria del soroll a la detecció de senyals dependents del temps mostra que el límit de detecció depèn en últim terme de la relació senyal/soroll. El límit de detecció de l'instrument és el punt de partida per qualsevol discussió o predicció de la utilitat d'un sistema FIA concret per dur a terme una determinada anàlisi.

Per altra banda, i de forma lògica, l'amplada de pic induïda pel sistema detector determina, junt amb altres factors, el límit superior de freqüència de mostreig per a un sistema d'injecció en flux. Aquest límit depèn també, òbviament, de la dispersió de la mostra provocada per la resta de components del sistema (injector, reactor, mesclador, etc).

Cal fer una distinció general entre sistemes de detecció FIA que mesuren directament una propietat de l'analit a la mostra injectada (limitada només a casos favorables en què es poden aplicar mètodes potenciomètrics o absorció atòmica) i aquells en què ha d'existir una reacció addicional que origina un producte detectable. D'aquesta manera el FIA pot aplicar-se a espècies actives o inactives segons el seu comportament respecte al sistema de detecció.

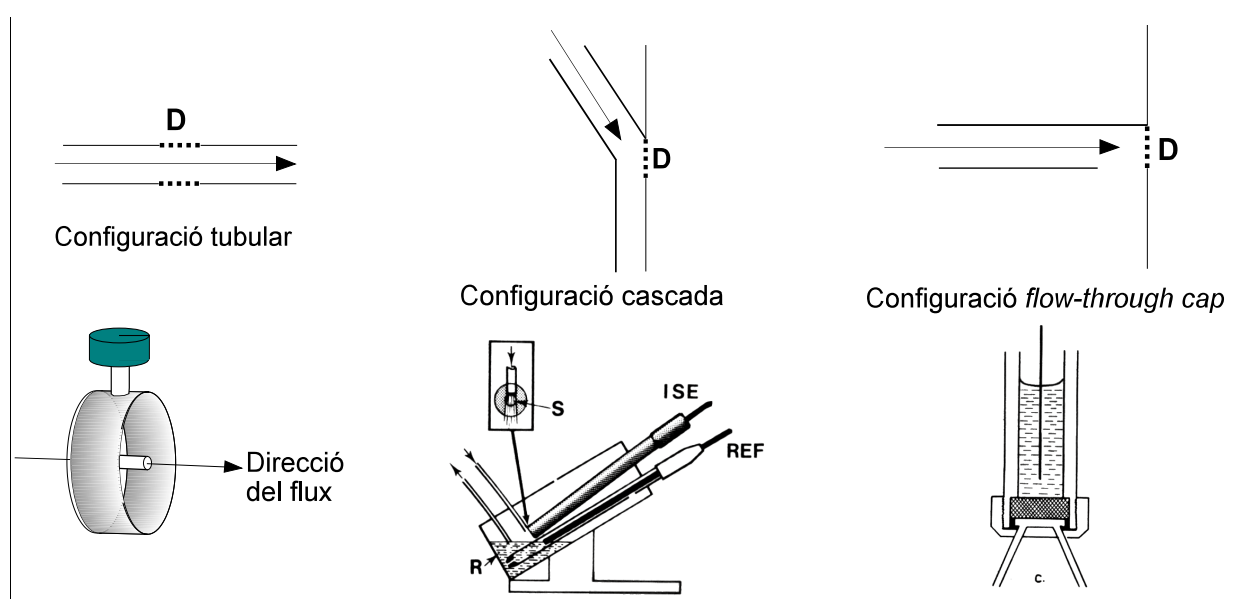
Tot i que, de forma clàssica, el principal sistema de detecció era el fotomètric, els sistemes de detecció emprats fins ara en FIA inclouen gairebé totes les tècniques de mesura existents: òptiques (espectroscòpiques i no espectroscòpiques) [69], electroquímiques (amperomètriques, potenciomètriques, conductimètriques, coulombimètriques, etc.) [69-70] i altres no incloses en cap d'aquests, com les termoquímiques. Per les característiques d'aquest treball, ens centrem en els sistemes amb detecció electroquímica. Bàsicament ens interesaran els detectors potenciomètrics, descrits a §1.2, i la seva aplicació en sistemes FIA.

Detectors electroquímics.- Els detectors electroquímics són de gran utilitat en sistemes dinàmics de flux continu degut a la seva selectivitat, sensibilitat i linealitat de resposta en un ampli interval de concentracions [71]. La pròpia naturalesa dels processos electroquímics, que generalment es verifiquen a la superfície sensora enlloc de fer-ho en volum, els fa més atractius i convenients per a la detecció miniaturitzada. Els detectors electroquímics, de forma general, són sensibles, específics i no destructius. La seva especificitat difereix freqüentment de la dels detectors òptics. Una important característica d'aquests detectors és que el senyal que subministren ve determinat per la concentració o activitat del compost en les proximitats de la superfície de l'elèctrode de treball. És a dir, el detector realitza mesures locals més que concentracions o activitats mitjanes en el canal de flux. És per tant, molt important, que existeixi una relació inambigua entre la concentració/activitat mitjana en la secció transversal de la cel·la de flux del detector i la concentració a la superfície de l'elèctrode de treball o molt a prop. Com a conseqüència, un pas crític serà el disseny de la cel·la de detecció i la hidrodinàmica del sistema.

La configuració de les cel·les de detecció electroquímica es poden classificar bàsicament sota una de les següents tres categories: a) tubular, b) cascada i c) *flow-through cap*. Tal i com es pot veure a la Figura I.11, el sensor tubular forma part indiferenciable del sistema de flux possibilitant la integració seqüencial de detectors. El sensor tipus cascada en canvi, s'exposa al flux del sistema de forma tangencial i finalment, la configuració *flow-through cap* és un híbrid entre la configuració en cascada i un sensor situat en el punt final. En aquest últim grup podríem englobar també la configuració *wall-jet*, a on la dissolució impacte frontalment amb la superfície sensora. Per altra banda, la posició de l'elèctrode de referència o el contraelèctrode pot ser crítica, en funció de la configuració escollida. A més, com és lògic, el disseny del sistema de mesura està limitant per l'efecte elèctric de la caiguda òhmica ( $iR$ ) entre els diferents elèctrodes, o sia, la distància entre ells.

En aquest tipus de sistemes apareix normalment una variació sistemàtica del senyal, anomenada deriva, que a més de dependre de la temperatura, és deguda al canvi en la resposta de l'elèctrode. Les causes que aquest derivi poden ser tantes com elements integren la cadena electroquímica: elèctrode de referència intern, la membrana i el seu potencial asimètric, potencial d'unió líquida, etc. Els canvis de temperatura afecten a cadascun d'aquests membres de forma particular.

La detecció potenciomètrica presenta una sèrie d'avantatges com són: la simplicitat del dispositiu, la selectivitat, la sensibilitat, la velocitat de resposta i generalment, impliquen una química relativament simple. Els desavantatges que implica la tècnica potenciomètrica tot i que no són moltes, existeixen. Les més importants són: la interpretació de la mesura és difícil si l'ió és parcialment complexat, és sensible a l'activitat només a la interfase líquida adjacent a la superfície sensible de l'elèctrode (increment del temps de resposta quan canvia la composició de la dissolució fins restablir l'equilibri entre el sinus de la dissolució i la capa superficial de l'elèctrode) i, per



**Figura I.11** Representació esquemàtica de les tres configuracions bàsiques d'un detector electroquímico (potenciomètric) en un sistema de flux (D, superfície del sensor).

últim, l'estabilitat del senyal elèctric. La combinació de la potenciometria i la tècnica FIA ha donat lloc a la tècnica potenciomètrica en flux (FIP, *Flow-Injection Potentiometry*). Dintre d'aquesta tècnica es distingeixen diferents tipus de detectors en funció de l'elèctrode indicador emprat: elèctrodes ORP, elèctrodes selectius d'ions (ESI) i transistors d'efecte de camp (FET). Els elèctrodes selectius d'ions són els dispositius potenciomètrics que han tingut un major èxit i, consegüentment, el seu grau d'aplicació ha estat més elevat.

Un dels requeriments més importants que ha de satisfer qualsevol tècnica de mesura per a la seva aplicació a sistemes de flux continu és la d'oferir una resposta ràpida. És a dir, el sistema de detecció ha de tenir una constant de temps petita, de forma que el detector proporcioni un perfil no distorsionat de la concentració/activitat. El temps total de resposta és la suma del temps necessari per transportar la mostra des del punt d'entrada fins a la part activa del detector, més el temps necessari per a l'activació del sensor. D'aquest temps global depèn la freqüència d'anàlisi en sistemes FIA. Per tant, caldrà seleccionar les condicions experimentals de forma que l'amplada del pic en el sistema de detecció sigui mínima. Tal com s'ha dit anteriorment, aquesta amplada total ve donada per la dispersió del bol de mostra injectat quan arriba al detector, la qual depèn de tots els components del sistema. Les principals fonts d'eixamplament són la dispersió en els tubs de connexió, el volum efectiu de treball del detector i la dinàmica del sensor, a més de la part instrumental: circuiteria electrònica i dispositiu d'enregistrament. A fi de reduir l'eixamplament de pic, el cabal ha de ser elevat, els tubs de connexió curts i estrets, el volum del detector petit i, la velocitat de resposta del circuit elèctric de mesura ràpida. A més, d'aquests requeriments bàsics, existeixen d'altres característiques que afecten al funcionament i l'aplicabilitat dels detectors, com ara que el senyal ha de dependre el menys possible de paràmetres com la velocitat de flux i la temperatura.

En aquest sentit, els elèctrodes selectius d'ions (ESIs) són adients per a la mesura en flux degut a una instrumentació i una manipulació del senyal simples, la mesura és pràcticament independent de la velocitat de flux del líquid, l'interval lineal dinàmic és ampli, la dependència respecte la temperatura no és gaire pronunciada i la mesura és selectiva. Les condicions experimentals són fàcilment ajustables i sovint simplement consisteix en mantenir la força iònica i/o el pH.

La mesura amb ESIs en condicions de flux ha conduït, en certs casos, a una substancial millora en el valor del límit de determinació (baixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  M) [72]. Una possible explicació a aquest fet és que, des del punt de vista de la detecció amb un ESI, la mesura de potencial en flux té avantatges especials; com ara que la superfície sensora de l'elèctrode està en contacte continu amb solució/reactiu fresc. D'aquesta manera, el mateix elèctrode no pot exercir cap efecte sobre la composició de la solució a mesurar, fet que es reflexa en un límit de determinació millor. El flux de la solució assegura, en molts casos, una disminució del gruix de la capa de difusió i, per tant, és possible aconseguir una més ràpida resposta de l'elèctrode. Un altre avantatge significatiu és que

l'elèctrode de referència pot situar-se corrent avall de l'elèctrode indicador, i així, l'alliberament d'ions per part de l'elèctrode de referència, no distorsionarà la detecció.

Per a l'anàlisi continu, molt sovint els ESIs s'integren a cel·les de flux a través de les quals passa la mostra. L'ESI i l'elèctrode de referència es poden col·locar junts en una única cel·la o bé el de referència en una cel·la separada, normalment corrent avall de l'ESI. Tal i com ja s'avançava, aquesta última configuració és la més òptima. No obstant això, posicionant l'elèctrode de referència corrent avall respecte l'elèctrode selectiu d'ions, no és una garantia absoluta contra la contaminació de la mostra, ja que la difusió dels ions pot donar-se en direcció inversa al flux (retro-difusió). L'extensió amb la qual això succeeix es redueix mitjançant: (a) una elevada velocitat de la solució portadora en la regió entre els elèctrodes; (b) disposar d'una secció transversal petita en aquesta regió; i (c) mantenir una distància tan llarga com sigui possible entre elèctrodes.

Un dels inconvenients més habituals quan es treballa amb sistemes FIA i determinació potenciomètrica és l'aparició de potencials de corrent. Degut a un fenomen electrocinètic, quan una dissolució flueix a través d'un tub, entre els dos extrems d'aquest tub sorgeix una diferència de potencial. La magnitud d'aquesta depèn de factors com: el cabal, el diàmetre del tub, la conductivitat de la dissolució, la distància entre els extrems, etc. Aquest potencial que es suma al mesurat pel sistema de detecció, és més gran quant: més alta és la velocitat de flux, més petita és la secció transversal, més llarg és el tub, i més baixa és la conductivitat. Quan desapareix el moviment de líquid, desapareix el potencial. Aquest últim fet associat al funcionament polsant intrínsec de les bombes peristàltiques fa que la lectura de potencial subministrada pel sistema de detecció es vegi afectada per una fluctuació cíclica paral·lela a les variacions de cabal associades amb el propi principi d'impulsió [73]. Aquestes fluctuacions de potencial poden assolir valors de varis mil volts [74].

En sistemes de flux continu, els potencials de corrent només són un problema quan la conductivitat de la mostra és molt baixa. En molts casos, s'afegeixen reactius a la mostra, abans de què arribi a l'elèctrode, a fi d'incrementar la seva conductivitat i de reduir així els potencials de corrent a un nivell acceptablement baix. Altra forma de minimitzar el problema consisteix en l'aïllament elèctric de la bomba peristàltica de la cel·la potenciomètrica. Per exemple, el soroll introduït al senyal pels potencials de corrent es pot suprimir substancialment mitjançant la inserció d'un elèctrode de terra emplaçat en el corrent del líquid, abans del detector [75].

En resum, la detecció potenciomètrica amb ESIs presenta nombrosos avantatges enfront a la detecció colorimètrica. Caldria destacar la simplicitat metodològica, una elevada selectivitat, un ampli interval dinàmic lineal i la seva insensibilitat a les solucions colorades i a petites quantitats de precipitat (terbolesa). Addicionalment cal recordar que els ESIs són transductors que generen directament un senyal elèctric de sortida a partir d'una entrada química.

### 1.3.2.2 FIA automatitzat

Tal com s'intueix de l'apartat §1.3.2.1, la majoria dels mètodes FIA no són realment mètodes automàtics, encara que sí fàcilment automatitzables. Per a què un mètode FIA adquireixi la categoria d'automàtic és precís que l'operació d'injecció es realitzi automàticament, ja que els sistemes de propulsió, transport i detecció funcionen de manera contínua.

Un disseny esquemàtic del funcionament d'un sistema FIA automatitzat ha d'integrar inevitablement un microprocessador. Tots els escassos instruments FIA comercialitzats incorporen aquest element informàtic i un software d'interfase que permet la comunicació entre l'usuari i la màquina. El microprocessador pot relacionar-se amb el sistema FIA mitjançant dos interfases: activa o passiva.

Per una banda, la interfase passiva és una alternativa a la recepció de senyals mitjançant registrador; és connectada amb la unitat de detecció i, a través d'ella, el microprocessador rep les dades que tracta posteriorment per oferir els resultats analítics relacionables amb la seqüència de mostres injectades. Així, pot realitzar les següents funcions: a) seleccionar dades com ara l'alçada, l'alçada màxima de pic, l'àrea de pic, l'amplada de pic a un determinat nivell de senyal, l'increment del senyal en funció del temps (mètode *stopped-flow*) [76], etc.; b) malgrat que la velocitat de mostreig en FIA és elevada, és habitual portar a terme determinacions repetitives de la mateixa mostra, dades que pot recollir el microprocessador, i oferir posteriorment una mitjana i la seva desviació estàndard; c) per a mètodes de rutina, el microprocessador pot programar-se per subministrar directament les dades o transmetre-les, una vegada realitzats els pertinents calibratges. Atès que es disposa d'una major potència de càlcul, la utilització de mètodes d'interpolació no lineals ofereixen una forma còmoda de càlcul de les concentracions problema.

Per altra banda, en una major automatització, una interfase activa permet al microprocessador intervenir en diferents graus en el funcionament del procés. Així pot controlar el moviment del mostrejador coordinadament amb el control del sistema d'injecció i fixar uns temps de mostreig que garanteixin una neteja efectiva per arrossegament de la dissolució d'una de les mostres a la següent.

Els sistemes FIA automatitzats que han tingut més desenvolupament fins a la data han estat utilitzats en agricultura i en control ambiental. Per altra banda, si es considera el nombre de determinacions per dia que es realitzen actualment mitjançant mètodes automàtics, especialment mitjançant sistemes FIA, és sense cap mena de dubte l'àrea de la química clínica la de major rellevància. No obstant això, i al nostre entendre, no han aconseguit una introducció generalitzada en els laboratoris, hospitals, ambulatoris, etc., degut a què aquesta nova tècnica no ha assolit un nivell de comercialització d'acord amb la seva potencialitat ja demostrada. Una raó fonamental pot ser l'escàs desenvolupament de les determinacions simultànies dutes a terme per FIA [77]. S'ha de

tenir en compte que en mostres clíniques o mediambientals, normalment és necessari analitzar múltiples paràmetres en una mateixa mostra. Mentre que els altres mètodes automàtics són dissenyats per assolir aquesta fi (en alguns casos poden determinar-se fins 20 paràmetres/mostra), el FIA no compleix en l'actualitat aquesta exigència. Per això entenem que l'interès de les firmes comercials per aquesta nova tècnica creixerà quan es desenvolupi aquest aspecte encara poc explorat.

### 1.3.2.3 Tècniques complementàries als sistemes FIA

La selectivitat és la capacitat d'un mètode o instrument per determinar específicament un analit en presència d'una sèrie d'interferències potencials que es troben a la matriu de la mostra. El procés de desenvolupament d'un mètode és un exercici de creació que permet assolir la selectivitat desitjada. Per aconseguir aquesta millora s'han incorporat reactius auxiliars, detectors específics, separacions i mètodes cinètics. I, si l'objectiu últim del mètode és permetre la realització de determinacions ràpides, automàtiques i contínues, cal afegir una nova exigència al mètode ideal, la simplicitat. Per tant, en molts casos, la separació cromatogràfica requereix massa temps i els detectors selectius són molt limitats en la seva aplicabilitat.

La millora de selectivitat en els sistemes FIA s'assoleix mitjançant la separació, modificació de la matriu i tècniques de conversió simples o en combinació. La modificació de la matriu és una etapa comuna per a una àmplia gamma de mètodes i tècniques que es poden realitzar amb un sistema FIA.

Una prova de la versatilitat del FIA la constitueix la gran varietat de possibilitats que obre a l'incorporar sistemes continus de separació en els muntatges ordinaris. Malgrat que alguns sistemes de dues fases (difusors, extractors líquid-líquid, reactors enzimàtics) han format part des d'antic dels mètodes automàtics clàssics, la seva incorporació al sistema FIA ofereix avantatges substancials com a conseqüència de les seves característiques inherents. A més, és possible desenvolupar modalitats que no han estat descrites prèviament en altres mètodes d'automatització.

Per l'ús que es farà al llarg d'aquesta tesi es descriurà breument el procés de pretractament (condicionament de la mostra) basat en la difusió gasosa en sistemes de flux continu.

#### DIFUSIÓ GASOSA

Encara que existeixen diferents processos de separació d'espècies gasoses, o analits que es poden convertir en espècies gasoses en sistemes automatitzats de flux continu com ara la pervaporació o la destil·lació, la que ha tingut una aplicació més generalitzada ha estat la difusió gasosa [78]. La



tècnica de la difusió gasosa s'utilitza en la indústria farmacèutica de forma discontinua (*batch*), però sota aquestes condicions, era difícil mantenir la reproductibilitat. L'avantatge principal del procés de difusió gasosa és que extreu l'analit d'interès de la matriu de la mostra. A fi d'aconseguir-ho, moltes vegades cal afegir algun reactiu abans d'iniciar el procés de difusió gasosa. Una vegada s'han realitzat tots els pretractaments de la solució donadora, aquesta es condueix per un dels costats de la membrana on l'analit gasós o el compost de major pressió de vapor es pot difondre vers una nova matriu, anomenat corrent acceptor, que no conté interferències químiques o físiques, però pot contenir algun reactiu addicional. A més, el corrent acceptor es pot configurar a fi de proporcionar les condicions òptimes de mesura que permetin obtenir el màxim senyal [79-80].

Els fonaments teòrics de la diàlisi gasosa associada al sistema FIA van ser establerts per Van der Linden [81], qui va explicar el procés que es verifica basant-se en un model de tancs en sèrie. Va desenvolupar un model matemàtic que permet obtenir una expressió general per als processos de transport en membranes en una unitat de flux. La validesa de la fórmula ha estat comprovada per a membranes de difusió de gasos que utilitzen compostos amb diferents volatilitats, com ara amoníac, diòxid de carboni i de sofre, àcid acètic i diversos tipus de membranes microporoses hidrofòbiques. El tractament matemàtic assumeix la uniformitat de concentració al llarg de tot el diàmetre de cada segment (tanc) i l'equilibri en el sistema FIA. No obstant això, aquest model ignora diversos factors pràctics del procés de difusió: qüestions cinètiques, solubilitat del gas, condicions de no equilibri, etc.

Les principals variables en aquesta tècnica sèrie: la proporció de cabals entre els corrents donador i acceptor, el sentit relatiu de tots dos, la pressió a totes dues bandes de la membrana, l'àrea de la membrana i la forma del canal de difusió. De forma general, l'eficiència del procés de difusió s'ha estimat en l'interval del 5-50% [82].

## 1.4 Objectius

Com s'ha discutit als apartats anteriors, l'actual legislació per a la preservació del medi ambient demana el control de diversos pol·luents, fet que implica freqüents determinacions d'espècies considerades indicadors de qualitat o potencialment tòxiques a l'atmosfera, a l'aigua i molt més recentment, al sòl. L'estratègia mediambiental, posada en marxa anys enrera té, entre els principals objectius, aconseguir un millor aprofitament dels recursos hidrològics del país, amb la protecció i millora de la seva qualitat, de forma paral·lela al desenvolupament econòmic i social. S'han marcat una sèrie de pautes per assolir aquest objectiu polític. Aquestes pautes inclouen normatives per a l'aigua dolça, l'aigua potable i l'aigua residual, la protecció de l'aigua subterrània (aquífers)

i unes específiques per a les indústries. La verificació del compliment d'aquestes normes requereix un seguiment de prop dels efluent, dels aquífers i dels rius, a fi d'assegurar que els objectius sobre la qualitat de l'aigua s'aconsegueixen.

Malauradament, el control de molts dels paràmetres indicadors de la qualitat de l'aigua (color, terbolesa, DQO, nutrients, metalls pesants) encara implica la presa de mostra i el transport als laboratoris de control, fet que representa una feina feixuga, tediosa i cara. El cost de la recollida de mostres també limita habitualment el seu nombre (i diversitat) i, conseqüentment, la qualitat de la informació que pot obtenir-se del sistema hídric. Per tant, la necessitat de controlar els indicadors de la qualitat de l'aigua de forma contínua o pràcticament contínua, ha conduït a l'adopció de nous mètodes automatitzats o no automatitzats d'anàlisi que puguin oferir als responsables d'aquests recursos la possibilitat d'optimitzar la seva gestió i administració. De la mateixa forma, la millora en les tècniques de control permetrà als operadors de les plantes de tractament (potabilització i depuració) una gestió més eficient i, pot ajudar als científics a assolir una millor comprensió dels processos biològics i químics discorrents a les aigües naturals.

Aquesta necessitat de millora i rapidesa en el control de la qualitat de l'aigua ha estimulat la investigació i el desenvolupament d'una nova instrumentació que permeti la recollida de dades de la qualitat de l'aigua en temps real. El Grup de Sensors i Biosensors (GSB, UAB), especialment involucrat en la recerca aplicada al control mediambiental, amb la col·laboració de la Societat General Aigües de Barcelona (SGAB) i la seva filial d'enginyeria, l'empresa Adasa Sistemas, S.A. s'han plantejat el disseny i desenvolupament d'una sèrie d'equips automàtics industrials per a l'anàlisi de paràmetres d'interès mediambiental. Una exigència bàsica per als equips que s'han de desenvolupar és el seu funcionament en règim autònom. Amb aquest objectiu final, s'ha creat un equip de R+D multidisciplinar. Aquest equip, integrat per membres del GSB, d'Adasa i dels laboratoris de Sant Joan Despí i Passeig Sant Joan (ambdós pertanyents a SGAB), s'ha dedicat els últims anys al desenvolupament (disseny, construcció, avaluació i validació) d'una sèrie d'analitzadors automàtics que permetin realitzar un control continu estricte i en temps real de la qualitat de les aigües superficials integrats en estacions automàtiques d'alerta. Aquests formen part d'una sèrie d'analitzadors que es comercialitzarà sota el nom d'AQUA/MCA.

Aprofitant l'experiència acumulada al grup de recerca de la Universitat (GSB), el disseny inicial proposat per al desenvolupament d'aquests equips inclou la utilització de tècniques d'injecció en flux (FIA) (§1.3) amb detecció potenciomètrica (FIP) i, concretament, l'ús d'elèctrodes selectius d'ions (ESI) (§1.2) com a detectors. En termes generals, les principals fites per cadascun dels analitzadors a desenvolupar serien:

- 1.- Desenvolupament d'un sensor per cada paràmetre a analitzar.
- 2.- Disseny i avaluació d'un sistema de gestió de fluids que permeti l'automatització del

procediment d'anàlisi, i que inclogui estudis que simplifiquin els protocols de manteniment en funcionament autònom.

3.- Validació de l'analitzador en condicions controlades de laboratori i amb mostres reals.

Els objectius concrets de la present tesi s'emmarquen doncs en aquest projecte de R+ D d'abast superior i es podrien desglossar en:

1) Desenvolupament d'un analitzador automàtic per a la determinació d'ió amoni (capítol 4) (AQUAMONIA<sup>®</sup>) i la seva instal·lació en les estacions automàtiques d'alerta (EAA) de diverses conques hidrogràfiques del país, dintre del projecte d'àmbit nacional SAICA (*Sistema Automático de Información de la Calidad de las Aguas*) dependent del MOPTMA, i també a la xarxa de control regional a Catalunya (XACQA, Xarxa Automàtica de Control de la Qualitat de l'Aigua) administrada per l'Agència Catalana de l'Aigua.

2) Desenvolupament d'un analitzador automàtic per a la determinació de l'ió nitrat (capítol 5) (AQUANITRA<sup>®</sup>) per a la seva instal·lació en estacions automàtiques d'alerta. Atesa la seva aplicació final (anàlisi d'aigua de riu), es centra una gran part de la recerca a l'estudi d'interferències. La seva validació es durà a terme segons els criteris del SAICA i amb la col·laboració de la Planta de Tractament de Sant Joan Despí (SGAB).

3) Obtenció d'un primer prototipus d'equip multiparamètric (AQUAMULTI, capítol 6) que integra els dos sistemes anteriors junt amb la incorporació d'un sensor d'ió fosfat.

El treball descriurà, a través dels diversos capítols i apartats, el procés de desenvolupament d'aquests nous analitzadors automàtics: l'optimització i la validació, tant en el laboratori com en camp (*in situ*). Existeix, a més, una important fase intermèdia de construcció i validació instrumental amb importants connotacions d'enginyeria.

## I. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. del Reguero. *Enciclopedia de la Naturaleza y del Medio Ambiente*. Barcelona: Ed. Primera Plana S.A. (1992).
- [2] A. Cerrillo. **Medio Ambiente**. “La contaminación por nitratos obliga a buscar otro suministro de agua a 66 municipios”. *La Vanguardia*, 1 de Juny de 2000: p. 39.
- [3] DOGC, nº 3141 del 17-05-2000 Departament de Medi Ambient. Decret 167/2000, de 2 de maig, de mesures excepcionals en matèria de fonts d’abastament públiques afectades per nitrat.
- [4] G. Martínez de Bascarán. “La nueva Ley Marco para la gestión del agua. Una oportunidad más para mejorar el medio ambiente”. *Ingeniería Química*, **Octubre** (2000): 153-156.
- [5] I.D. Stanner, P. Bourdeau, ed. *Europe’s Environment -The Dobris Assessment*, AEMA, 1995.
- [6] *Europe’s Environment: The Second Assessment*, AEMA, 1998.
- [7] R.T. DiGiulio, P.C. Washburn, R.J. Wenning, G.W. Winston, C.S. Jewell. “Biochemical responses in aquatic animals: a review of determinants of oxidative stress”. *Environ. Toxicol. Chem.*, **8** (1989): 1103-1123.

- [8] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge. "Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease". *Biochem. J.*, **219** (1984): 1-14.
- [9] A. Goksoeyr, A.-M. Husoey, H.E. Larsen, J. Klungsoeyr, S. Wilhelmsen, A. Maage, E.M. Brevik, T. Andersson, M. Celander, M. Pesonen, L. Förlin. "Environmental contaminants and biochemical responses in flatfish from the Hvaler Archipelago in Norway" *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **21** (1991): 486-496.
- [10] J.J. Stegeman, J.J. Lech. "Cytochrome P-450 monooxygenase systems in aquatic species: carcinogen metabolism and biomarkers for carcinogen and pollutant exposure". *Environ. Health Perspectives*, **90** (1991): 101-109.
- [11] A. Crowder. "Acidification, metals and macrophytes". *Environ. Pollut.*, **71** (1991): 171-203.
- [12] M. Sharpe. "Public environmental information: Access or excess?". *J. Environ. Monit.*, **1** (1999): 83N-86N.
- [13] C.J. Walters. *Adaptive management of renewable resources*. New York: Macmillan (1986).
- [14] Environmental Agency (1981). *Quality of the environment in Japan 1980*, Environmental Agency, Tokyo.
- [15] P.F. Deisler. *Environ. Sci. Tech.*, **22** (1988): 15-19.
- [16] M.E. McDowall. *The Identification of Man-made Environmental Hazards to Health*, London: MacMillan, 1987.
- [17] J. Namiesnik. "Trends in environmental analytics and monitoring". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **30** (2000): 221-269.
- [18] Commission of the European Communities (1979). Exchange of information concerning atmospheric pollution by certain sulphur compounds and suspended solids in the European Communities (EUR 6472 EN), Brussels.
- [19] *Space-based Remote Sensing of the Earth* (1987). Oceanic and Atmospheric Administration and National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC.
- [20] J. Pei, M.I. Tercier-Waeber, J. Buffle. "Simultaneous determination and speciation of zinc, cadmium, lead, and copper in natural water with minimum handling and artifacts, by voltammetry on a gel-integrated microelectrode array". *Anal. Chem.*, **72** (2000): 161-171.
- [21] S. Muttamara, S.T. Leong. "Environmental monitoring and impact assessment of a solid waste disposal site". *Environ. Monit. Asses.*, **48** (1997): 1-24.
- [22] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1985), A.E. Greenberg, R.R. Trussell, Clesceri, L.S. (ed.); American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, Washington, DC.

- [23] P. MacCarthy, R.W. Klusman. "Water analysis". *Anal. Chem.*, **59** (1987): 308R-337R.
- [24] J.C. Van Loon. *Chemical Analysis of Inorganic Constituents of Water*, CRC Press Boca Raton, Florida (1982).
- [25] R.B. Brown, T.C. Huang, *Report FLECK-887* (1988), University of Michigan, Ann Arbor, MI, USA.
- [26] P.C. Meier. "Two-parameter Debye-Hückel approximation for the evaluation of mean activity coefficients of 109 electrolytes". *Anal. Chim. Acta*, **136** (1982): 363-368.
- [27] P. Henderson. "The thermodynamics of liquids cells". *Z. Phys. Chem.*, **59** (1907): 118-127.
- [28] M. Planck. *Ann. Phys. und Chem.*, **39** (1890): 161; **40** (1890): 561.
- [29] D.P. Brezinski. "Kinetic, static and stirring errors of liquid junction reference electrodes". *Analyst*, **108** (1983): 425-442.
- [30] G. Johansson, K. Edström. "Studies of copper(II) sulphide ion-selective electrodes". *Talanta*, **19** (1972): 1623-1632.
- [31] A.M.R. Ferreira, A.O.S.S. Rangel, J.L.F.C. Lima. "Determination of chloride in soils by flow injection potentiometric pseudo-titration". *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **27** (1996): 1437-1445.
- [32] T.R. Yu. "Application of ion-selective electrodes in soil science". *Ion-Selective Electrodes, Rev.*, **7** (1985): 165-202.
- [33] Z. Gao, M. Lu. "Use of a solid membrane chloride ion-selective electrode for determination of chloride in soil-water extracts". *Huanjing Kexue*, **2** (1981): 56-60.
- [34] D. Midgley, K. Torrance. *Potentiometric water analysis*. J. Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [35] B.P. Nikolskii, *Acta Physiochim., URSS*, **7** (1937): 597; G. Eisenman (Ed.). *Glass electrodes for hydrogen and other cations: principles and practices*. New York, M. Dekker (1967), p. 133.
- [36] G.G. Guilbault, R.A. Durst. "IUPAC recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes". *Pure Appl. Chem.*, **48** (1976): 127-136.
- [37] D. Midgley. "Limiting non-Nernstian calibrations of ion-selective electrodes". *Analyst*, **105** (1980): 417-425.
- [38] M.S. Monhan, G.A. Rechnitz. "Preparation and properties of the sulfate ion selective membrane electrode". *Anal. Chem.*, **45** (1973): 1323-1326.
- [39] V.P.Y. Gadzekpo, G.D. Christian. "Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by a matched potential method". *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984): 279-282.
- [40] B. Fleet, T.H. Ryan, M.J.D. Brand. "Investigation of the factors affecting the response time of a calcium selective liquid membrane electrode". *Anal. Chem.*, **46** (1974): 12-15.

- [41] N. Parthasarathy, J. Buffle, W. Haerdi. "A study of the behaviour of solid-state membrane electrodes. Part IV. Experimental studies of the response time". *Anal. Chim. Acta*, **93** (1977): 121-128.
- [42] N. Parthasarathy, J. Buffle. "A study of the behaviour of solid-state membrane electrodes. Part III. A model for the response time". *Anal. Chim. Acta*, **93** (1977): 111-120.
- [43] X.D. Wang, W. Shen, R.W. Cattrall, G.L. Nyberg, J. Liesegang. "A study of the hydroxide ion interference on several fluoride ion-selective electrode membranes". *Electroanalysis*, **7** (1995): 1048-1053.
- [44] B. Karlberg. "Response-time properties of some hydrogen ion-selective glass electrodes in non-aqueous solutions". *Anal. Chim. Acta*, **66** (1973): 93-103.
- [45] A. Shatkey. "Transient potentials in ion-selective electrodes". *Anal. Chem.*, **48** (1976): 1039-1050.
- [46] Yu.G. Vlasov, E.A. Bychkov, A.M. Medvedev. "Copper ion-selective chalcogenide glass electrodes. Analytical characteristics and sensing mechanism". *Anal. Chim. Acta*, **185** (1986): 137-158.
- [47] E. Pungor, Y. Umezawa. "Response time in electrochemical cells containing ion-selective electrodes". *Anal. Chem.*, **55** (1983): 1432-1438.
- [48] R. Eugster, T. Rosatzin, B. Rusterholz, B. Aebersold, U. Pedrazza, D. Rüegg, A. Schmid, U.E. Spichiger, W. Simon. "Plasticizers for liquid polymeric membranes of ion sensitive chemical sensors". *Anal. Chim. Acta*, **289** (1994): 1-13.
- [49] G.S. Cha, D. Liu, M.E. Meyerhoff, H.C. Cantor, A.R. Midgley, H.D. Goldberg, R.B. Brown. "Electrochemical performance, biocompatibility, and adhesion of new polymer matrices for solid-state ion sensors". *Anal. Chem.*, **63** (1991): 1666-1672.
- [50] M. Huser, P.M. Gehrig, W.E. Morf, W. Simon, E. Lindner, J. Jeney, K. Tóth, E. Pungor. "Membrane technology and dynamic response of ion selective liquid-membrane electrodes". *Anal. Chem.*, **63** (1991): 1380-1386.
- [51] D. Wegmann, H. Weiss, D. Ammann, W.E. Morf, E. Pretsch, K. Sugahara, W. Simon. "Anion-selective liquid membrane electrodes based on lipophilic quaternary ammonium compounds". *Mikrochim. Acta*, **3** (1978): 1-13.
- [52] U. Fiedler. "Influence of the dielectric constant of the medium on the selectivities of neutral carrier ligands in electrode membrane". *Anal. Chim. Acta*, **89** (1977): 111-118.
- [53] N. Kamo, N. Hazemoto, Y. Kobatake. "Limits of detection and selectivity coefficients of liquid membrane electrodes". *Talanta*, **24** (1977): 111-115.
- [54] D. Ammann, W.E. Morf, P. Anker, P.C. Meier, E. Pretsch, W. Simon. "Neutral based ion-selective electrodes". *Ion-Selective Electrodes, Rev.*, **5** (1983): 3-92.

- [55] U. Oesch, W. Simon. "Life time of neutral carrier based IS liquid membrane electrodes". *Anal. Chem.*, **52** (1980): 692-700.
- [56] A.D.C. Chan, X. Li, D.J. Harrison. "Evidence for a water-rich surface region in poly(vinylchloride)-based ion-selective electrodes membranes". *Anal. Chem.*, **64** (1992): 2512-2517.
- [56] S.A. Borman. "Computers and automation for Analytical Chemistry. What is on the horizon?". *Anal. Chem.*, **54** (1982): 567A-572A.
- [58] H.V. Malmstadt. "Analytical instrumentation for the 1980". *Analyst*, **105** (1982): 1018-1031.
- [59] J.K. Swadesh, C.J. Kasouf. "Industrial analytical operations: organizational implications of automation". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **25** (1995): 195-202.
- [60] M. Valcárcel, M.D. Luque de Castro. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. "Volume 9. Automatic methods of analysis"*. Elsevier, Amsterdam (1988).
- [61] L.T. Skeegs. "An automated method for colorimetric analysis". *Am. J. Clin. Path.*, **28** (1957): 311-322.
- [62] J. Ruzicka, E.H. Hansen. "Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis". *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975): 145-157.
- [63] V.P. Andreev, A.G. Kamenev, N.S. Popov. "Electroinjection analysis. The introduction of a new variant of flow-injection analysis and comparison with electrophoretically-mediated microanalysis". *Talanta*, **43** (1995): 909-914.
- [64] K.N. Andrew, N.J. Blundell, D. Price, P.J. Worsfold. "Flow-injection techniques for water monitoring". *Anal. Chem.*, **66** (1994): 916A-922A.
- [65] W.E. van der Linden. "Flow-injection analysis in on-line process control". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1984): 91-101
- [66] J.M. Reijn, W.E. van der Linden, H. Poppe. "Some theoretical aspects of flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980): 105-118.
- [67] D. Betteridge. "Flow injection analysis". *Anal. Chem.*, **50** (1978): 832A-846A.
- [68] H. Bergamin, E.A.G. Zagatto, F.J. Krug, B. Reis. "Merging zones in flow injection analysis. Part I. Double injector and reagent consumption". *Anal. Chim. Acta*, **101** (1978): 17-23.
- [69] J.S. Rhee, P.K. Dasgupta. "Determination of acids, bases, metals ions and redox species by peak width measurement flow injection analysis with potentiometric, conductometric, fluorometric and spectrophotometric detection". *Mikrochim. Acta*, **3** (1986): 107-122.
- [70] I.A. Gur'ev, L.F. Zyuzina, O.P. Lazareva. "Redox electrodes as detectors in flow -injection analysis". *J. Anal. Chem.*, **50** (1995): 765-768.



- [71] K. Brunt. "Electrochemical detectors for high-performance liquid chromatography and flow analysis systems". A: Trace Analysis, vol. I, J. Lawrence (ed.), Academic Press (1981).
- [72] J. Mertens, P. van der Winkel, D.L. Massart. "Kinetic study of the fluoride electrode in fast flow and automatic system". *Anal. Chem.*, **48** (1976): 272-277.
- [73] P. van der Winkel, J. Mertens, D.L. Massart. "Streaming potentials in automatic potentiometric systems". *Anal. Chem.*, **46** (1974): 1765-1768.
- [74] L. Antropov. *Theoretical Electrochemistry*. Mir Publishers, Moscow (1972), p. 242.
- [75] M. Vandeputte, L. Dryon, D.L. Massart. "The use of chloride-selective combination electrode in an automated continuous potentiometric system". *Anal. Chim. Acta*, **91** (1977): 113-120.
- [76] C.S. Lim, J.N. Miller, J.W. Bridges. "Automation of an energy-transfer immunoassay by using stopped-flow injection analysis with merging zones". *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980): 183-189.
- [77] M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. "Simultaneous determinations by flow injection analysis: a review". *Analyst*, **109** (1984): 413-419.
- [78] J. Moller, B. Winter. "Application of flow injection techniques for the analysis of inorganic anions". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **320** (1985): 451-456.
- [79] G.E. Pacey, D.A. Hollowell, K.G. Miller, M.R. Straka, G. Gordon. "Selectivity enhancement by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 259-267.
- [80] K. Brunt. "Rapid determination of sulphide in waste waters by continuous-flow analysis and gas diffusion and a potentiometric detector". *Anal. Chim. Acta*, **163** (1984): 293-297.
- [81] W.E. van der Linden. "Membrane separation in flow injection analysis. Gas diffusion". *Anal. Chim. Acta*, **151** (1983): 359-369.
- [82] J.F. van Staden. "Membrane separation in flow injection system. Part 1. Dialysis". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **352** (1995): 271-302.