

5. ANALITZADOR D'IO NITRAT (AQUANITRA®)

La determinació d'ió nitrat era considerat com un paràmetre ocasional en el control de qualitat de l'aigua, degut a la baixa concentració en què es troba de forma natural i a la seva minsa toxicitat (Taula I.2-3). Però aquesta última situació s'ha invertit en els darrers anys, com a conseqüència de l'ús intensiu de les sals nítriques en agricultura per a l'adob químic dels camps de conreu i particularment per l'abocament incontrolat de purins provinents d'explotacions ramaderes intensives. La sobresaturació del terra amb nitrat, ha provocat la seva lixiviació cap a la capa freàtica, i la conseqüent contaminació primer de les aigües subterrànies i posteriorment de les aigües superficials. Aquest conjunt de fets provoca l'acumulació de l'anió en l'aigua, ja que, al trobar-se en l'extrem final del cicle del nitrogen (màxim estat d'oxidació), la seva eliminació/reconversió natural és lenta, i els processos artificials desenvolupats per l'home són molt costosos. Amb tot això, la concentració habitual de nitrat en molts cursos aquàtics (fluents i estancats) s'aproxima, o inclús supera, el llindar màxim admès d'acord amb la seva potencial perillositat (50 ppm segons l'OMS) [1]. Aquest fet ha despertat gran inquietud tant dels usuaris com de les autoritats sanitàries estatals i comunitàries responsables de velar per la salut pública. L'establiment de metodologies de seguiment i control de l'evolució del nitrat ha adquirit una

importància creixent com a eina imprescindible per a l'adopció de mesures correctores adients. En aquest sentit, un equip automàtic d'anàlisi facilitaria la necessària vigilància sobre aquest paràmetre de qualitat de l'aigua a fi d'assegurar als consumidors, o simples usuaris, la seva utilització.

L'element clau de l'analitzador d'ió nitrat que es pretén desenvolupar és l'elèctrode selectiu d'aquest ió. Per aquesta raó, s'ha procedit a realitzar un estudi a fi de seleccionar la composició òptima de la membrana de l'elèctrode i les condicions més adients de treball per aquesta. El principal component d'aquest tipus de membrana és el ionòfor, i en aquest treball s'avaluen quatre diferents. Tots ells són del mateix tipus: bescanviadors iònics carregats (parells iònics). Pel seu mecanisme de resposta, els bescanviadors iònics carregats tenen definida la seva selectivitat segons la sèrie liotròpica de Hofmeister, que relaciona la resposta i la lipofilia dels diversos anions. Així doncs, ens trobem ions com perclorat i iodurs (molt interferents) en les primeres posicions, i sulfat i fosfat en les últimes (molt poc interferents). El nitrat ocuparia una de les primeres posicions, molt a prop d'anions com clorur. Aquest últim, al ser molt abundant a la naturalesa és l'origen de la principal problemàtica existent en la determinació de nitrat en mostres reals mitjançant ESIs. Així doncs, un dels principals criteris en la selecció de la membrana serà la selectivitat vers clorur. Un altre dels problemes associats a la utilització d'aquest tipus de material electroactiu, i per tant criteri d'elecció, és l'estabilitat i temps de vida dels sensors amb ells construïts.

Amb l'objectiu d'obtenir la membrana òptima per al sensor potenciomètric d'ió nitrat, inicialment es fabriquen elèctrodes de configuració convencional, diferent a l'emprada en l'aplicació final (§3.4 i Figura III.5) a on es dipositen cinc membranes diferents (Taula III.4). Amb cadascuna s'activen tres unitats. Inicialment es va realitzar una primera sèrie de 10 calibratges de cadascun dels elèctrodes (5 famílies, 3 unitats per família) en aigua bidestil·lada sense cap fons iònic. L'objectiu en aquests primers calibratges és establir una pauta de comportament dels elèctrodes en un entorn poc agressiu i sense ions interferents. Aquestes experiències inicials, a més a més, ens permetran definir de forma clara i estricta la metodologia dels calibratges, que s'aplicarà permanentment amb independència del medi (electròlit suport) de calibració emprat.

5.1 Elecció de la solució ajustadora

L'elecció de la composició de les dissolucions emprades com a fons de calibració (amb funcions d'electròlit suport, Figura III.5) es realitza tenint en compte que han de subministrar unes condicions que viabilitzin l'obtenció d'una mesura potenciomètrica adequada. En aquest sentit s'ha d'estudiar la resposta inherent de les diferents membranes assajades en front dels ions que integraran aquestes dissolucions. En general, s'utilitzen sals per dotar d'una conductivitat adient, espècies amb propietats àcid-base per tamponar la dissolució de treball o lligands capaços

d'emascarar potencials interferències.

Per al cas d'una mesura potenciomètrica, bàsicament necessiten introduir sals per donar una conductivitat adequada a la dissolució i fixar una força iònica constant.

Es determinen les característiques de resposta dels sensors per cadascuna de les membranes preparades en els diferents electròlits assajats. Aquesta avaluació és imprescindible per establir la interferència que el propi electròlit presenta sobre la resposta de la membrana. El procediment consisteix en realitzar 5 calibracions en cada dissolució i per cada família de sensors. Com per cada família es disposen de 3 unitats s'obtenen 15 valors de cada paràmetre, donant-se com a resultat final la mitjana d'aquests. També s'indica l'interval d'error corresponent al 95% de confiança expressat com l'error relatiu, en percentatge. Per la forma de càlcul del LIRL (Límit Inferior de Resposta Lineal), en aquest paràmetre se li aplica el valor de l'estadístic t d'una cua també al 95% de confiança (error per defecte). En tot moment, es detalla el nombre de mesures efectivament realitzades com a n .

Les expressions ajustades per regressió i, paràmetres als quals es fa referència contínuament són

$$E = A_1 + B_1 \log a_x \quad (V-1)$$

$$E = A_2 + B_2 \log [a_x + K_{NO_3-,Y} (a_Y)^{1/Z_Y}] \quad (V-2)$$

$$E = A_3 + B_3 \log (a_x + C) \quad (V-3)$$

Els termes B_i fan referència als pendents de resposta dels elèctrodes, a_x i a_y són les activitats de l'ió principal (X) i l'ió interferent (Y) i el paràmetre C és equivalent al de l'expressió IV-1, i és una bona aproximació al límit de detecció (LD). L'equació (V-2) només s'aplica en el càlcul del coeficient de selectivitat potenciomètrica dels diferents anions ($K_{NO_3-,Y}$), la resta de paràmetres no són significatius. El terme C (V-3), calculat amb dimensions d'activitat (molaritat, M) s'expressa en tot moment com a concentració de nitrat en ppm (mg/L, factor 62004'94 ppm/M).

5.1.1 Aigua bidestil lada (H₂O)

Aquest és el fons que s'utilitza com a referència de comportament i per controlar l'evolució de les membranes amb el temps. La comparativa dels resultats obtinguts proporciona informació del procés d'envelliment d'aquestes. Cronològicament s'han fet calibracions sobre aigua bidestil lada en tres períodes espaiats en el temps: el primer immediatament posterior a la seva construcció, el segon, mesos més tard després de realitzar-se calibratges en fons d'acetat, de fluorur, de monohidrogenfosfat i de sulfat, i finalment el tercer, després de fer l'estudi de la influència dels anions clorurs ($a_{Cl^-} = 10^{-4}$ M) sobre la resposta dels elèctrodes. Cal tenir present llavors, no només el temps transcorregut entre calibracions sinó també la història dels elèctrodes (igual per tots).

A fi d'avaluar el temps de vida de les membranes es segueixen sobretot els paràmetres més relacionats amb la zona subnerstiana de resposta, on és molt més visible aquest procés. Aquests paràmetres són C, el límit inferior de resposta lineal (LIRL) i el límit de detecció (LD).

Els resultats obtinguts als diferents calibratges per a la membrana T8/DBP es presenten a la següent Taula V.1, on es mostren les mitjanes dels valors i els intervals d'error per a les n experiències de calibració realitzades

Període:	Primer (n= 30)		Segon (n= 9)		Tercer (n= 9)	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-68'9	± 0'05	-68'3	± 1'15	-66'6	± 1'12
B ₃ (mV/dec)	-70'1	± 0'04	-65'4	± 2'37	-62'6	± 2'33
C (ppm)	0'57	± 13'83	1'14	± 26'45	3'12	± 21'01
log LIRL	-4'51	-1'85	-3'39	-3'51	-3'01	-3'51
log LD	-5'16	±1'08	-4'53	± 2'67	-3'91	± 2'78

Una primera observació de les dades descobreix una notable diferència entre els valors dels tres últims paràmetres (C, LIRL, LD) en els diferents períodes. Tots indiquen una pèrdua de sensibilitat del sensor a baixes concentracions de nitrat. L'envelliment dels elèctrodes es reflecteix en una menor resposta a baixes concentracions (activitats), la corresponent a la zona no lineal, i per tant, és el pendent B₁ el que menys mostra aquesta evolució al restringir-se a una zona concreta de la resposta observada. Al contrari, B₃ sí que mostra en els seus valors el procés degradatiu a l'abastar tot l'interval de calibració, essent visible en aquesta, i en tota la resta de membranes. En el tipus d'ajust realitzat (V-3) mitjançant B₃ i el paràmetre C, l'increment en el valor de C té associat indefectiblement un decreixement en el valor de B₃.

En el cas de la família T8/NPOE (Taula V.2), el temps de vida sembla ser millor ja que encara que existeixen algunes diferències entre els paràmetres, no són però tan pronunciades i evidents com en el cas anterior. La pèrdua de sensibilitat dels elèctrodes es pot observar de forma directa a partir dels tres últims paràmetres.

Període:	Primer (n= 30)		Segon (n= 6)		Tercer (n= 9)	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-69'4	± 0'04	-68'6	± 3'13	-67'8	± 0'98
B ₃ (mV/dec)	-70'7	± 0'04	-67'1	± 5'47	-66'5	± 0'92
C (ppm)	0'41	± 14'25	0'89	± 56'56	0'57	± 18'00
log LIRL	-4'63	-1'93	-3'63	-5'74	-3'81	-2'49
log LD	-5'30	± 1'09	-4'78	± 3'05	-4'85	±0'78

Per a la membrana de Ni-II (Taula V.3) s'observa un grau de degradació similar al de la primera membrana (T8/DBP), encara que amb menor rapidesa. La pèrdua de sensibilitat a baixes concentracions és bastant evident. Comparant les dades amb les dues membranes basades en el ionòfor anomenat T8, els resultats són pitjors ja que mostra un límit de detecció i un límit inferior de resposta lineal superiors a aquestes dues.

Taula V.3 Resultats de la família Ni-II en aigua						
Període:	Primer (n= 30)		Segon (n= 9)		Tercer (n= 9)	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-69'1	± 0'05	-68'0	± 1'34	-67'2	± 0'56
B ₃ (mV/dec)	-70'4	± 0'05	-65'2	± 4'11	-64'9	± 1'40
C (ppm)	0'83	± 25'77	1'10	± 47'38	1'29	± 11'72
log LIRL	-4'42	-2'18	-3'44	-2'34	-3'44	-3'81
log LD	-5'04	± 1'36	-4'57	± 1'20	-4'42	± 2'99

La família amb el ionòfor Ni-I (Taula V.4), en comparació amb l'anterior, presenta un envelliment molt similar, tot i ser lleugerament millors els seus valors. La comparació entre les dues famílies basades en els ionòfors del complex de níquel serà contínua a fi d'esbrinar quin podria ser el millor del dos parells iònics sintetitzats.

Taula V.4 Resultats de la família Ni-I en aigua						
Període:	Primer (n = 30)		Segon (n =9)		Tercer (n=9)	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-68'6	± 0'05	-68'1	± 1'64	-66'7	± 1'01
B ₃ (mV/dec)	-69'3	± 0'04	-65'3	± 2'87	-64'0	± 1'70
C (ppm)	0'62	± 25'78	0'86	± 38'57	0'83	± 17'84
log LIRL	-4'42	-2'59	-3'48	-1'53	-3'43	-2'77
log LD	-5'14	± 1'55	-4'67	± 1'89	-4'55	± 2'27

Per a la membrana T12 (Taula V.5) es pot observar que no hi ha diferència entre el primer i el segon període. Així mateix, pràcticament, tampoc hi ha variació entre el segon i tercer, exceptuant en el valor B₃. Els resultats són tan bons com per a la membrana T8/NPOE.

Taula V.5 Resultats de la família T12 en aigua						
Període:	Primer (n = 30)		Segon (n =9)		Tercer (n=9)	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-68'9	± 0'04	-68'4	± 1'47	-68'1	± 0'51
B ₃ (mV/dec)	-71'0	± 0'05	-71'2	± 1'55	-68'1	± 1'24
C (ppm)	0'64	± 20'60	1'80	± 33'28	1'28	± 8'54
log LIRL	-4'73	-2'01	-4'00	-4'64	-3'94	-1'53

Taula V.5 Resultats de la família T12 en aigua						
Període:	Primer (n = 30)		Segon (n =9)		Tercer (n=9)	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
log LD	-5'21	± 1'44	-4'74	± 2'54	-4'62	± 1'07

Per concloure, cal acotar la validesa de les conclusions extreïdes que fan referència al temps de vida de les membranes. Aquestes han estat calibrades en diversos medis i varies vegades, i això, suposa un desgast àdhuc en medis poc agressius vers la membrana, o sia, potser els temps de vida en un únic fons iònic seria major. No obstant això, sembla lògic pensar que si totes experimenten la mateixa història, qualitativament, es poden extreure conclusions amb les dades disponibles, tot i que en cap moment seran concloents. Així, es podrien ordenar pel seu temps de vida de la següent forma:

$$T12 > T8/NPOE > Ni-I \quad Ni-II > T8/DBP$$

Uns dels aspectes que més crida l'atenció dels resultats obtinguts en aquest medi són els elevats valors de B_1 i B_3 en comparació amb el valor teòric esperat (58 mV/dec a 20°C). Una possible explicació faria referència a la nul·la conductivitat elèctrica de l'aigua com a medi. Això és una de les raons que dificulta enormement la seva aplicació com a dissolució condicionadora, tot i ser immillorable des del punt de vista químic per la seva nul·la interferència.

5.1.2 Acetat de liti (CH_3COOLi)

Inicialment, aquest medi va ser escollit per les seves bones propietats conductores que permeten establir una adient conductivitat elèctrica entre l'ESI i l'elèctrode de referència. Cal ara jutjar la seva funció química.

En el moment d'avaluar cadascuna de les dissolucions ajustadores ens centrem en el logaritme del límit de detecció (LD) i el logaritme de K^{pot} . Els resultats de la Taula V.6 demostren que la família T8/NPOE presenta els millors valors: LD= $0'48 \text{ ppm}$ i grau d'interferència petit. El sensor "veu" 7224 ppm d'acetat com 1 ppm de nitrat ($7224:1$). A més a més, els pendents (B_1 i B_3) són correctes. També són bons els valors per a la família T8/DBP (LD= $0'75 \text{ ppm}$). La membrana T12 seria la tercera opció: alta sensibilitat però dolents paràmetres a baixa concentració. Les membranes de Ni-I i Ni-II formen un grup a part: els valors dels pendents indiquen una baixa sensibilitat reflexada tant en el LIRL com en el LD. Tot i això, presenten una selectivitat millor que la membrana T12. Els elèctrodes basats en el parell iònic Ni-I semblen funcionar millor que els basats en el parell iònic de Ni-II, amb un millor límit de detecció, una menor interferència i un interval lineal més ampli.

Taula V.6 Resultats en medi acetat de liti (n=15)										
Famílies:	T8/DBP		T8/NPOE		Ni-II		Ni-I		T12	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-55'4	± 0'56	-57'5	± 1'42	-52'9	± 0'71	-50'3	± 0'75	-58'5	± 1'43
B ₃ (mV/dec)	-57'4	± 0'56	-59'9	± 1'41	-52'7	± 0'75	-50'3	± 0'97	-61'7	± 1'14
C (ppm)	1'15	± 10'53	0'81	± 14'13	2'20	± 20'23	1'40	± 14'82	3'42	± 8'74
log LIRL	-4'61	-3'09	-4'73	-1'71	-3'50	-3'79	-3'86	-3'53	-4'29	-1'74
log LD	-4'92	± 1'14	-5'11	± 1'22	-4'44	± 2'85	-4'66	± 1'47	-4'50	± 0'55
log K ^{pot}	-3'73	± 1'21	-3'88	± 1'58	-3'44	± 2'56	-3'65	± 1'76	-3'26	± 1'17

5.1.3 Fluorur de sodi (NaF)

Tot i ser un candidat com a dissolució ajustadora, és un medi que s'hauria d'evitar utilitzar si és possible per la seva **potencial** perillositat a pH àcid. La seva incorporació a l'anàlitzador automatitzat es faria sota condicions químiques especials.

Les dades obtingudes, Taula V.7, mostren que les membranes del ionòfor T8 amb els dos plastificants DBP i NPOE, són les millors famílies, amb resultats molt bons i pràcticament iguals, essent els límits de detecció de 0'26 i 0'27 ppm, respectivament. L'única diferència apreciable sembla ser l'error que acompanya als diversos paràmetres i que són menors per a la membrana que utilitza DBP. Aquesta és també la que presenta una major selectivitat en front el fluorur, 4637:1 per DBP i 4039:1 per NPOE. De forma similar al que succeeix en el medi anterior, els elèctrodes preparats amb el parell iònic Ni-I tenen uns valors millors (LD, LIRL i K^{pot}) que les altres dues famílies amb l'inconvenient dels baixos valors de B₁ i B₃, per sota dels teòrics 58 mV/dec. La membrana T12 seria, malgrat els seus elevats pendents, la nostra última elecció ja que la interferència de fluorur arriba fins a valors de 991:1 i un límit de detecció de 1'05 ppm de nitrat.

Taula V.7 Resultats en medi fluorur de sodi (n=15)										
Famílies:	T8/DBP		T8/NPOE		Ni-II		Ni-I		T12	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-56'1	± 0'69	-58'7	± 1'80	-53'7	± 1'22	-52'2	± 1'24	-58'8	± 0'60
B ₃ (mV/dec)	-57'6	± 0'66	-60'5	± 1'69	-53'0	± 1'34	-51'9	± 1'80	-62'2	± 0'52
C (ppm)	0'41	± 21'04	0'47	± 34'94	1'10	± 30'70	0'49	± 12'40	1'93	± 9'97
log LIRL	-4'90	-2'12	-4'95	-3'13	-3'71	-3'34	-4'16	-3'34	-4'51	-2'07
log LD	-5'36	± 1'84	-5'37	± 2'89	-4'74	± 2'55	-5'08	± 1'63	-4'77	± 0'78
log K ^{pot}	-4'18	± 2'18	-4'12	± 3'68	-3'75	± 3'57	-4'10	± 1'31	-3'51	± 1'24

5.1.4 Monohidrogenfosfat de sodi (Na₂HPO₄)

Com es pot observar a la Taula V.8 és la membrana T8/DBP la que presenta els millors resultats

(LD= 0'47 ppm) amb un grau d'interferència de 4071:1. Dades un altre cop molt semblants als de la família T8/NPOE però, amb una sensibilitat major per aquesta última. La membrana T12 és ara la tercera millor, amb uns pendents superiors a 60 mV/dec mostrada ja en anteriors medis. Manté, en aquests paràmetres molta similitud amb T8/NPOE però es diferencia en el límit de detecció, el paràmetre C i el grau d'interferència. La família amb el parell iònic Ni-I continua mostrant resultats més positius que la basada en el ionòfor de Ni-II. Sorprenentment aquestes dues famílies, especialment la basada en el ionòfor de Ni-II, exhibeixen uns valors de B_3 inferiors a B_1 .

Aquest medi presenta una característica addicional, com és la de ser un medi amb un pH relativament elevat (Taula III.2). Pertant, certs resultats es podrien explicar pel grau d'interferència provocat pels hidroxils (OH^-) en la resposta de les diferents membranes (veure §5.3).

Taula V.8 Resultats en medi monohidrogenfosfat de sodi (n=15)										
Famílies:	T8/DBP		T8/NPOE		Ni-II		Ni-I		T12	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B_1 (mV/dec)	-55'4	± 2'62	-61'7	± 2'10	-53'2	± 3'44	-48'9	± 1'31	-61'7	± 1'96
B_3 (mV/dec)	-55'9	± 2'35	-63'0	± 1'58	-47'7	± 1'77	-48'0	± 2'66	-65'5	± 1'75
C (ppm)	0'72	± 41'67	0'78	± 22'86	6'09	± 78'41	1'80	± 33'28	2'01	± 6'43
log LIRL	-4'34	-6'13	-4'45	-5'52	-2'35	-16'78	-3'31	-10'50	-4'42	-4'32
log LD	-5'12	± 4'01	-5'06	± 2'80	-3'57	± 9'54	-4'51	± 4'93	-4'76	± 0'75
log K^{pot}	-3'42	± 5'26	-3'38	± 2'94	-2'57	± 15'00	-3'02	± 4'76	-2'97	± 0'94

5.1.5 Sulfat potàssic (K_2SO_4)

Aquest és el medi emprat habitualment en la majoria dels treballs previs realitzats amb nitrat en aquest grup de recerca. Les dades corresponents es mostren a la Taula V.9. Les observacions que es poden realitzar es resumeixen en què les famílies basades en el ionòfor T8 donen la resposta òptima sense gaires diferències entre totes dues. El grau d'interferència és de 13493:1 (DBP) i el límit de detecció de 0'52 ppm (NPOE). Cal destacar la gran millora que experimenten les membranes del complex de níquel (Ni-I i Ni-II) utilitzant sulfat com a solució condicionadora. Per primer cop, els pendents observats per totes dues famílies són propers als teòrics 58 mV/dèc. Existeix certa semblança, en aquest medi, entre els sensors basats en el ionòfor de Ni-I i els de la família T8/NPOE. En el cas de la membrana T12, tant la dolenta sensibilitat a baixes concentracions, com també el molt baix grau de selectivitat (1412:1) dificultarien la seva aplicació en aquest medi. Aprofundint en la comparació entre els dos plastificants utilitzats i centrant-nos en les dues espècies divalents avaluades (sulfat i monohidrogenfosfat), l'experiència corrobora la teoria referent a la menor selectivitat dels plastificants més polars vers els ions de major càrrega.

Taula V.9 Resultats en medi sulfat de potassi (n=15)										
Famílies:	T8/DBP		T8/NPOE		Ni-II		Ni-I		T12	
Paràmetre	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
B ₁ (mV/dec)	-55'9	± 0'52	-55'8	± 0'76	-55'6	± 0'80	-54'4	± 0'54	-58'2	± 0'59
B ₃ (mV/dec)	-56'0	± 0'91	-57'4	± 1'48	-56'0	± 1'04	-55'3	± 0'85	-61'9	± 0'43
C (ppm)	0'70	± 21'25	0'78	± 14'12	1'24	± 43'57	1'10	± 47'50	6'17	± 4'85
log LIRL	-4'28	-2'53	-4'56	-3'27	-4'14	-2'19	-4'32	-3'62	-3'97	-1'38
log LD	-5'00	± 2'04	-5'08	± 1'94	-4'85	± 3'11	-4'99	± 4'15	-4'27	± 0'86
log K ^{pot}	-3'94	± 2'27	-3'84	± 1'55	-3'67	± 5'28	-3'71	± 5'55	-2'96	± 0'71

5.2 Temps de resposta

Una altra prova que és necessari realitzar per a una adequada caracterització de la resposta dels elèctrodes en els diferents medis salins en estudi és l'avaluació de la velocitat de resposta de les cinc membranes. El dispositiu sensor que es pretén construir s'ha d'integrar a un sistema d'anàlisi en flux continu per configurar l'anàlitzador automàtic de nitrat. Degut als requeriments bàsics de tota tècnica de flux, el sensor ha de tenir un temps de resposta curt que permeti treballar amb suficient sensibilitat en condicions de no equilibri. D'aquesta forma es pot minimitzar el consum de reactius reduint el màxim possible el temps d'anàlisi. En definitiva, és primordial disposar d'un dispositiu ràpid i estable en la seva resposta.

La metodologia utilitzada consisteix en l'addició d'una quantitat coneguda d'ió nitrat sobre la dissolució ajustadora pura, que és en contínua i constant agitació, provocant una variació de l'activitat de l'ió principal que és enregistrada com un salt de potencial. El potencial es mesura en funció del temps transcorregut des de l'addició. Es provoca un primer salt des del zero d'activitat de la dissolució ajustadora pura fins a 10^{-4} M en NO_3^- per efecte de l'addició. Es mesura el potencial estabilitzat tot just abans de l'addició, i posteriorment, es mesuren parells de dades temps-potencial fins a un teòric temps infinit que representa el potencial final. A partir d'aquestes dades s'avalua $t_{95\%}$ (§1.2.4.4). El segon salt es provoca des de l'activitat 10^{-4} M anterior fins a 10^{-3} M, i es calcula $t_{95\%}$ amb les mateixes operacions.

La forma d'avaluar la velocitat de resposta dels elèctrodes és qualitativa i per suposat sol ens indica la capacitat que té el nostre sensor per detectar senyals transitoris d'una freqüència relativament alta. És evident que amb el dispositiu instrumental utilitzat per mesurar els temps de resposta no s'espera determinar els veritables temps de resposta relacionats amb els processos d'intercanvi que es verifiquen a la interfase membrana-capça adjacent, però sí que ens subministra informació sobre el temps de resposta associat amb el procés de difusió del sinus de la dissolució fins a la capça adjacent. Hem de tenir en compte que sobre el temps obtingut tenen un efecte no despreciable tant la configuració convencional de l'elèctrode com la velocitat d'homogeneïtzació de la dissolució

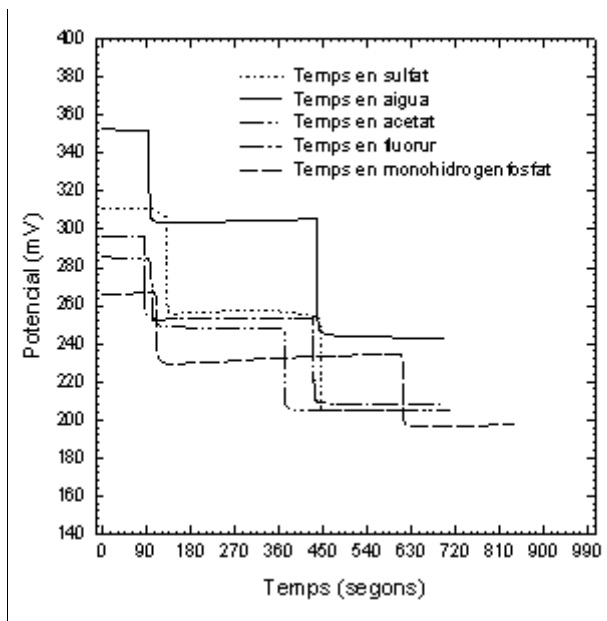


Figura V.1 Temps de resposta de la família T8/DBP en els diferents fons iònics

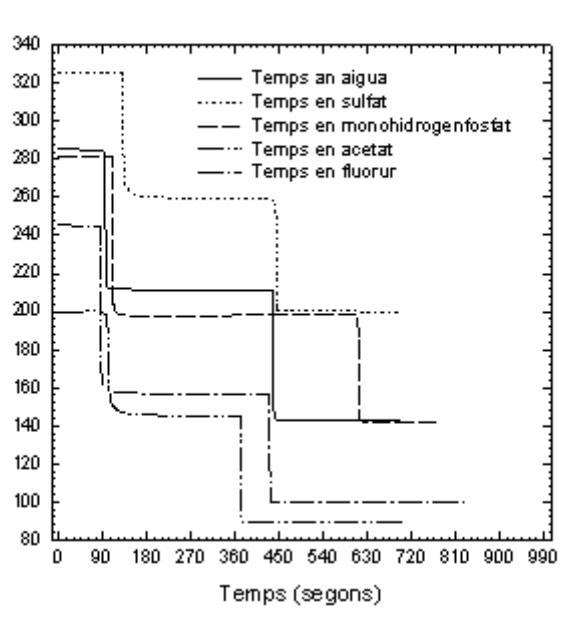


Figura V.2 Temps de resposta de la família T8/NPOE en els diferents fons iònics

després de l'addició. Assumint aquestes limitacions la classificació que es farà de les membranes es limita als termes qualitius de resposta: ràpida, intermèdia i lenta seguint uns criteris totalment arbitraris;

* tots dos salts amb $t_{95\%} < 20$ segons: ràpida.

* un dels dos salts té $t_{95\%} > 20$ segons (generalment el primer): intermèdia.

* tots dos salts superen un temps de resposta de 20 segons: lenta.

Els resultats es presenten de forma gràfica per cadascun dels casos, mostrant la resposta d'un elèctrode per cada una de les famílies avaluades.

5.2.1 Membrana T8/DBP

La Figura V.1 mostra la representació del potencial en front el temps per aquesta família en els diferents medis ajustadors. Com es pot observar, la lleugera curvatura al final del salt de potencial indica una certa lentitud. Tot i això, aquesta membrana és ràpida en tots els medis exceptuant l'acetat, on presenta una velocitat intermèdia, amb un primer salt lent i el segon bastant més ràpid. El segon salt, per al cas del fluorur és al límit del criteri establert. La qualificació global de la família és per tant de resposta ràpida.

5.2.2 Membrana T8/NPOE

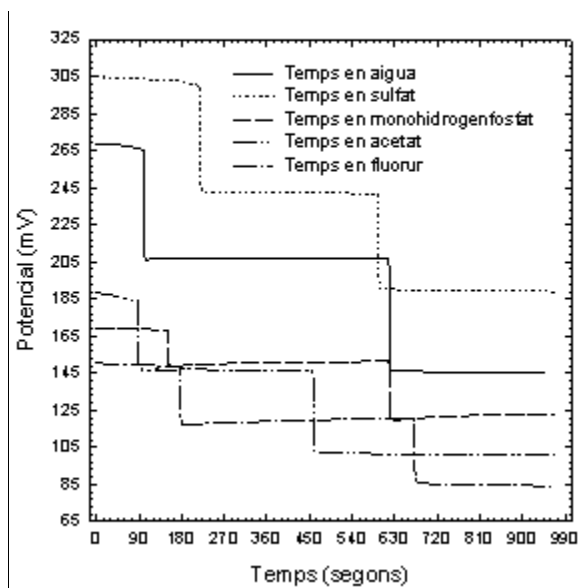


Figura V.3 Velocitat de resposta de la membrana Ni-II en diferents medis iònics

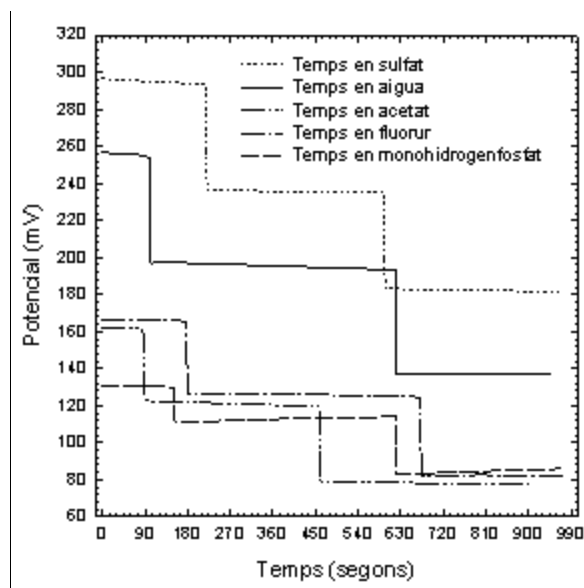


Figura V.4 Temps de resposta en funció del medi iònic per a la família Ni-I

Observant la Figura V.2, ja es veu com, per regla general, la membrana T8/NPOE es més lenta a baixes concentracions (primer salt), essent molt més abrupte el segon salt provocat.

En aquest cas, és ràpida en aigua, en fluorur i en fosfat i és de velocitat intermèdia en sulfat i en acetat. En aquests dos últims medis és lenta només a baixes concentracions, que correspon al primer salt d'activitat. El segon salt en cap medi supera els 5 segons de temps de resposta.

5.2.3 Membrana del ionòfor Ni-II

Com es pot deduir de la Figura V.3, és una família molt ràpida. Cap dels valors de $t_{95\%}$ supera els 4 segons. Encara que els resultats d'altres paràmetres per aquesta mateixa membrana en les diverses dissolucions portadores estudiades no han estat prou bons, el seu temps de resposta és una dada important que una vegada més reflexa la diferència provocada pel conjunt ionòfor/plastificant. També és visible a la gràfica el diferent comportament de la membrana en els medis d'aigua i sulfat respecte a la resta: els salts d'activitat provoquen uns majors salts en potencial en els primers, fet reflectit en una major sensibilitat en els diferents medis (pendents lineal i no lineal, B_1 i B_3).

5.2.4 Membrana del ionòfor Ni-I

Un altre cop es torna a observar (Figura V.4) molta rapidesa en la velocitat de resposta per als ionòfors de níquel. Aquesta família és lleugerament més lenta que l'anterior i a l'igual que els casos de T8/DBP, Ni-II i T8/NPOE, presenta un petit increment del temps de resposta per al primer salt en el fons salí d'acetat de liti, però sense superar en cap cas els 10 segons.

5.2.5 Membrana T12

Els amplis trams pronunciadament corbats de la Figura V.5 indiquen la lentitud d'aquesta membrana en tots els medis assajats, sobretot en el primer salt, o sia, a baixes concentracions. Al contrari que en les altres famílies, el primer salt d'activitat en medi acetat és el més ràpid de tots, essent el segon descens més ràpid en medi aquós. Aquesta resposta característica, inherent a la membrana, no la fa inaplicable a les tècniques FIA sinó que requereix d'unes condicions que potser no són les més econòmiques. D'altra banda, els resultats concorden amb certs fenòmens observats a l'hora de realitzar els calibratges d'aquesta família: temps d'estabilització majors, LD elevats quan la bibliografia indica el contrari,... tota una sèrie de dades que es poden justificar a partir d'un temps de resposta tan elevat [2], ja que les lectures de potencial entre cada addició durant els calibratges es fan a un temps fix i constant de 3 minuts per totes les membranes. Probablement amb un major temps d'espera haguessin millorat els resultats globals dels paràmetres mesurats per aquesta membrana. A més, la membrana presenta en medi aquós i fluorur (més notable), una forma estranya d'evolució del potencial amb el temps en el primer salt, amb un descens exponencial distorsionat.

5.3 Efecte del pH sobre la resposta

La següent experiència realitzada en l'avaluació dels diferents còctels sensors, consisteix en determinar l'interval d'aplicabilitat dels elèctrodes en funció del pH, per posteriorment fixar les condicions en les quals es duran a terme les mesures a l'analitzador automàtic. Aquestes condicions han d'assegurar un funcionament i un temps de vida òptim.

La gran importància de l'ió H^+ resideix en el gran nombre de processos que controla i/o hi pren part. Com que és una espècie inherent a l'aigua ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) i la gran majoria de la química es desenvolupa en aquest medi, es fa necessari, si no controlar-ho, sí almenys conèixer la seva influència. Totes dues espècies (H^+ , OH^-) són sempre presents i qualsevol de les dues és font potencial d'interaccions directes o indirectes. Així, en l'estudi de membranes amb resposta per a anions és factible la interferència de l'espècie OH^- .

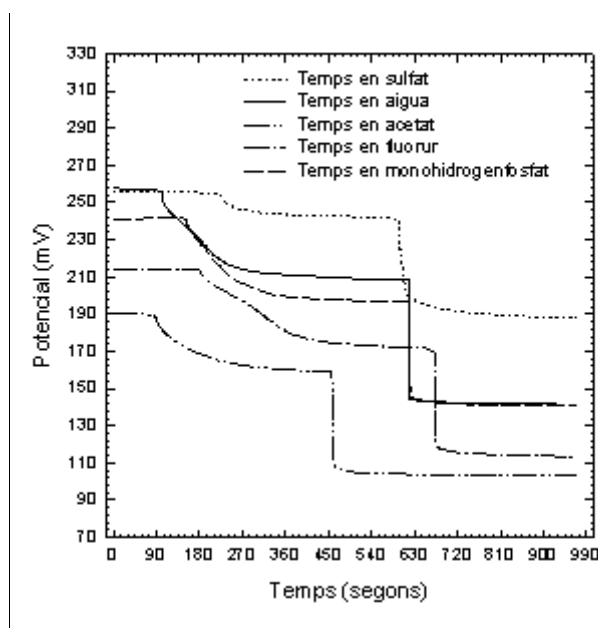


Figura V.5 Velocitat de resposta per a la membrana T12 en les diferents dissolucions condicionadores

L'analitzador que es pretén desenvolupar serà aplicat a l'anàlisi de mostres d'aigua on l'interval normal de pH està entre 6 i 9. En aquest sentit, s'ha d'estudiar l'efecte de la concentració de protons en la resposta subministrada per l'elèctrode. El disseny experimental consistirà en variar el pH per addició d'una base a una dissolució que conté una **concentració** de 10^{-2} M en NO_3^- . Mitjançant àcid nítric es fixa el pH inicial al voltant de 2, incrementant posteriorment aquest amb successives addicions de NaOH. En principi, la membrana només ha de respondre a la quantitat de nitrat present (sempre constant), o sia, ha de proporcionar un senyal (potencial) constant. A la pràctica el potencial varia amb el pH. Aquesta dependència del potencial observat amb el pH pot tenir diverses explicacions:

- *interacció de l'espècie H^+ amb qualsevol dels components de la membrana: PVC, plastificant i ionòfor;
- *resposta de l'elèctrode a una espècie que depèn d'alguna forma del pH;
- *resposta de l'elèctrode a l'espècie OH^- (o H^+).

En el nostre cas, aquesta última explicació sembla ser la més lògica, fins al punt que l'estudi es pot interpretar com l'avaluació de la interferència causada per l'hidroxil (OH^-) en la resposta de les diverses membranes avaluades.

Per cadascuna de les membranes es determina l'interval útil de treball al representar el potencial en front de pH per als **tres elèctrodes** que componen cada família. Com a criteri d'estabilitat del potencial s'ha pres l'interval de pH en el que la variació relativa del senyal ha estat menor o igual al 1'5% ($\text{RSD}\% = \pm 1'5$). En totes les representacions, l'escala de potencials utilitzada és prou petita com per observar les mínimes variacions del senyal. Les ratlles contínues horitzontals marquen els valors dels potencials estables (E^{est}).

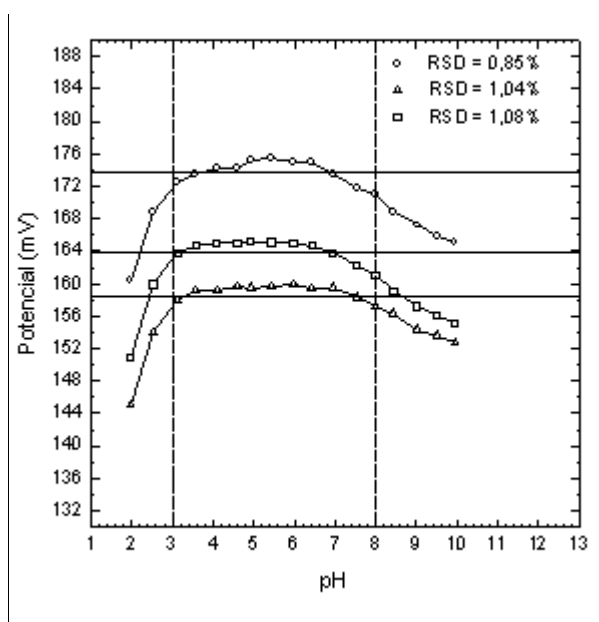


Figura V.6 Evolució del potencial amb el pH per als elèctrodes de membrana T8/DBP

5.3.1 Membrana T8/DBP

La Figura V.6 mostra l'efecte del pH sobre aquesta membrana i l'interval útil de treball delimitat per les ratlles discontinües, que en aquest cas es troba entre 3 i 8. La dependència del senyal amb el pH té dues explicacions. A un pH per sota de 3 el petit volum dels protons i la seva gran mobilitat, junt amb la porositat intrínseca de les membranes de PVC, fan que existeixi una certa permeabilitat que permet la interacció dels protons amb petites impureses existents al polímer [3]. Aquesta és una limitació típica d'aquest tipus de membrana i es trobarà en tots els casos. La limitació a pH superior a 8 sembla ser deguda a la interferència provocada per l'espècie OH⁻. És un típica resposta aniónica: a l'augmentar la concentració de l'anió hidroxil disminueix el potencial.

5.3.2 Membrana T8/NPOE

Per aquesta membrana l'interval es situa entre 3 i 10 (Figura V.7), on el límit superior és el marcat pel disseny de l'experiment i no el real de la família. No s'observa cap efecte notable a pH elevat i sí el ja comentat anteriorment a pH per sota de 3. Aquesta diferenciació de comportament entre T8/DBP i T8/NPOE també és explicable per les diferents propietats químiques d'un i altre plastificant.

5.3.3 Membrana Ni-II

Un efecte diferent és observable per a les dues membranes basades en complexos de níquel. A la Figura V.8, a partir de pH superior a 8 i per la forma que pren el senyal es pot deduir una resposta de l'elèctrode a l'anió OH⁻. Això és conseqüència del ionòfor de la membrana, ja que el nucli metàl·lic (Ni²⁺) i l'agent quelatant presenten interaccions amb les espècies OH⁻ i H⁺ respectivament [4]. Aquest fet explicaria inclús la fluctuació del potencial en l'interval d'aplicabilitat. Com a la resta de famílies a pH inferiors presenta la interferència catiónica típica de les impureses del PVC. L'interval útil de pH està entre 3 i 8 com en el cas de la primera membrana T8/DBP.

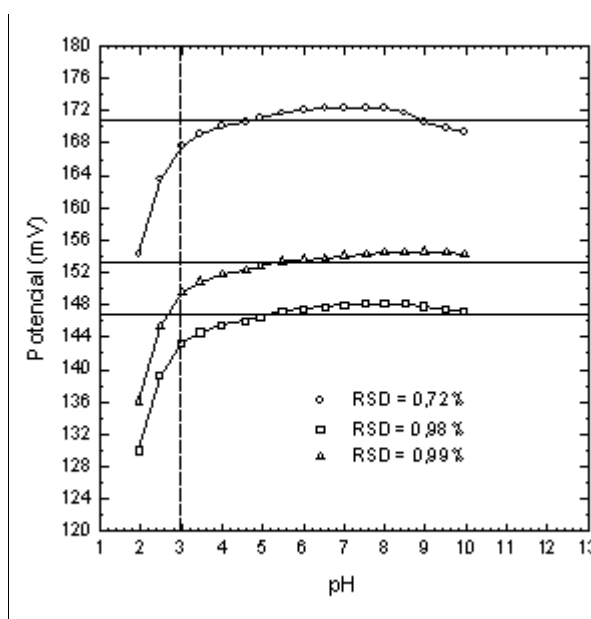


Figura V.7 Evolució del potencial en funció del pH per als elèctrodes de membrana T8/NPOE

5.3.4 Membrana Ni-I

Encara que els resultats són similars als anteriors (Figura V.9), presenta potser una **major** variació en el senyal enregistrat i una **major** interferència d'hidroxils, reflectida per un **major** pendent en el tram final, en comparació amb la membrana anterior de Ni-II. L'interval útil es troba entre 3 i 8 unitats de pH.

5.3.5 Membrana T12

Presenta un ampli interval de treball a l'igual que la membrana T8/NPOE (Figura V.10). El pH òptim es troba a la zona delimitada per 3-12. Semblen ser, per tant, el ionòfor primerament i/o el plastificant, en segona instància, els que defineixen la resposta de la membrana a pH elevat. A pH inferiors, el límit ve marcat pel PVC i més concretament per les seves impureses [3]. És la membrana que presenta de forma clara el marge de pH més ampli.

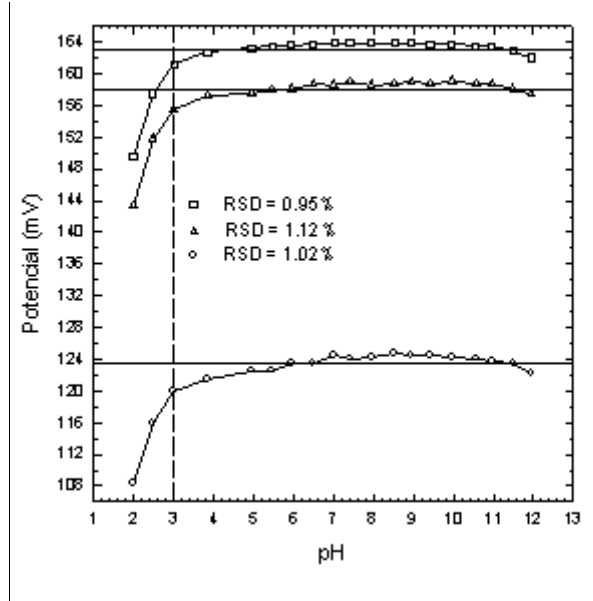


Figura V.10 Evolució del potencial amb el pH de la família T12/NPOE

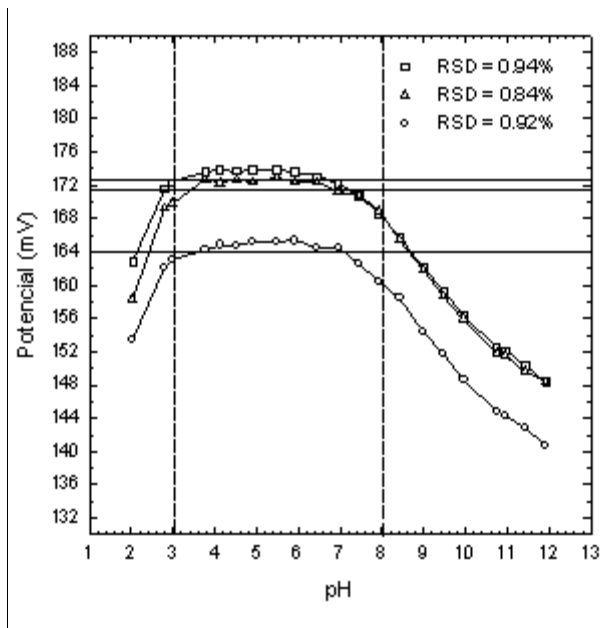


Figura V.8 Dependència del potencial amb el pH per als elèctrodes de Ni-II

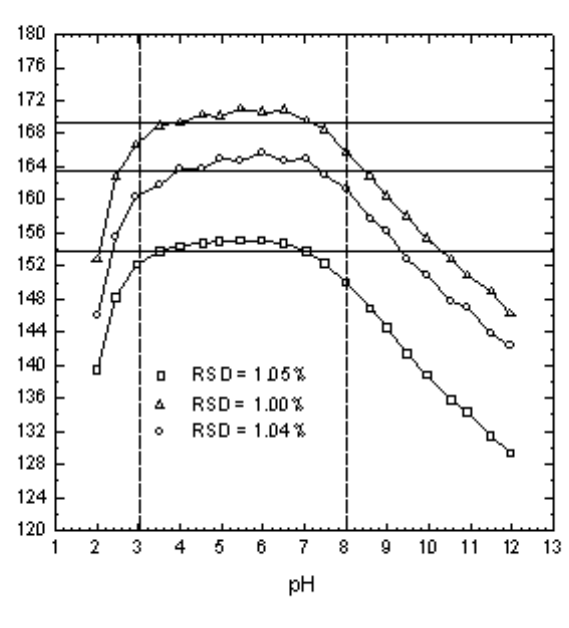


Figura V.9 Evolució del potencial amb el pH per a la membrana Ni-I

5.4 Interferències

El sistema automàtic d'anàlisi de nitrats que es pretén construir, serà destinat a la monitorització d'aigües, fonamentalment de riu, per al control de la contaminació i dels abocaments il·legals. Conseqüentment, cal preveure que la composició de la mostra variarà en funció d'un gran nombre de paràmetres que no haurien de modificar ni interferir la resposta de l'analitzador. La mesura basada en l'ús d'un sensor potenciomètric selectiu d'ió nitrat no és el mètode més específic de tots els possibles, però sí que presenta un important conjunt d'avantatges tal i com s'especificà a §1.3.2.1 (SISTEMA DE DETECCIÓ). Entre les diverses espècies que normalment contenen les mostres d'aigua i, parlant només dels anions, es poden trobar espècies com el sulfat, el bicarbonat, el clorur, el fosfat i el nitrat. Al partir d'aquest coneixement previ, s'estudia l'efecte de cadascun d'aquests anions en la resposta de l'elèctrode de nitrat. Es dóna especial importància als anions bicarbonat i clorur per ser els potencialment més interferents i aquells que poden trobar-se de forma habitual a més alt nivell de concentració.

5.4.1 Interferència de bicarbonat

El bicarbonat (HCO_3^-), és una espècie freqüent en tot tipus d'aigües superficials. El seu origen, a part de geològic, degut a la dissolució de les sals carbonatades de la naturalesa, té un component atmosfèric: la dissolució del CO_2 de l'aire a l'aigua. Aquestes dues fases (aigua-aire) es troben en un equilibri que satura la fase líquida amb bicarbonat. La solubilitat del CO_2 és de 940 cm^3 per litre d'aigua (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) [5]. Conseqüentment, l'aigua en contacte amb aire sempre contindrà aquesta

espècie. Una altra característica del bicarbonat és la seva forta dependència respecte del pH del medi, fet que permet controlar la seva concentració. A fi d'avaluar la interferència provocada per aquesta espècie, s'actua de forma idèntica que en l'apartat de l'estudi dels medis iònics (§5.1). Es fan diversos calibratges dels elèctrodes en un medi de bicarbonat sòdic on $(a_y)^{1/z_y} = 0.1$ M. Aquesta concentració és, sens cap mena de dubte, molt superior a la que es pot trobar habitualment a l'aigua, inclús en condicions extremes, però permet comparar els valors obtinguts amb totes les K^{pot} avaluades en les mateixes condicions. Els resultats es troben a les Taules V.10-14 conjuntament amb la resta dels coeficients d'interferència per als diferents anions. Cal comentar, en referència a la família T8/DBP que els resultats per aquesta espècie, bicarbonat, són dubtosos ja que aquesta

Taula V.10 K^{pot} T8/DBP			
Medi (x)	z_x	a_x^{1/z_x} (M)	$\log K_{\text{NO}_3-x}$
HPO_4^{2-}	2	0.1	-3.42
SO_4^{2-}	2	0.1	-3.94
CH_3COO^-	1	0.1	-3.73
F^-	1	0.1	-4.18
Cl^-	1	0.0001	-0.48
Cl^-	1	0.001	-1.08
Cl^-	1	0.01	-1.68
HCO_3^-	1	0.1	-2.19

Taula V.11 K^{pot} T8/NPOE			
Medi (x)	z_x	a_x^{1/z_x} (M)	$\log K_{\text{NO}_3-x}$
HPO_4^{2-}	2	0.1	-3.39
SO_4^{2-}	2	0.1	-3.84
CH_3COO^-	1	0.1	-3.88
F^-	1	0.1	-4.12
Cl^-	1	0.0001	-1.02
Cl^-	1	0.001	-1.71
Cl^-	1	0.01	-2.21
HCO_3^-	1	0.1	-3.59

Taula V.12 K^{pot} Ni-II			
Medi (x)	z_x	a_x^{1/z_x} (M)	$\log K_{\text{NO}_3-x}$
HPO_4^{2-}	2	0.1	-2.57
SO_4^{2-}	2	0.1	-3.67
CH_3COO^-	1	0.1	-3.45
F^-	1	0.1	-3.75
Cl^-	1	0.0001	-0.83
Cl^-	1	0.001	-1.33
Cl^-	1	0.01	-2.06
HCO_3^-	1	0.1	-2.60

Taula V.13 K^{pot} Ni-I			
Medi (x)	z_x	a_x^{1/z_x} (M)	$\log K_{\text{NO}_3-x}$
HPO_4^{2-}	2	0.1	-3.02
SO_4^{2-}	2	0.1	-3.71
CH_3COO^-	1	0.1	-3.65
F^-	1	0.1	-4.10
Cl^-	1	0.0001	-1.11
Cl^-	1	0.001	-1.63
Cl^-	1	0.01	-2.16
HCO_3^-	1	0.1	-2.85

Taula V.14 K^{pot} T12			
Medi (x)	z_x	a_x^{1/z_x} (M)	$\log K_{\text{NO}_3-x}$
HPO_4^{2-}	2	0.1	-2.97
SO_4^{2-}	2	0.1	-2.96
CH_3COO^-	1	0.1	-3.26
F^-	1	0.1	-3.51
Cl^-	1	0.0001	-0.92
Cl^-	1	0.001	-1.37
Cl^-	1	0.01	-1.92
HCO_3^-	1	0.1	-3.10

membrana sembla presentar una interacció del tipus químic amb el bicarbonat que distorsiona el senyal, situació que s'observa fonamentalment a baixes concentracions de l'ió principal (nitrat). La distorsió, reflectida amb potencials molt inestables, fan poc fiables els càlculs del coeficient de selectivitat potenciomètrica en aquest cas concret. Per a la resta de famílies no és observable cap comportament anòmal.

5.4.2 Interferència de clorur

Com ja s'ha comentat anteriorment, la interferència potencialment més important prové del clorur. El problema s'agreuja quan, com és el nostre cas, la concentració habitual de clorurs respecte a nitrats pot arribar a ser de dos ordres de magnitud major. Una altra complicació addicional, consisteix en la variació observada experimentalment de la, mal anomenada, constant de selectivitat potenciomètrica amb la quantitat d'ió interferent. Aquest fet impedeix la correcció directa de la mesura de nitrats sense conèixer la concentració de clorurs. Per tant, és totalment necessari avaluar de forma estricta i rigorosa el comportament de les membranes en presència de clorurs a diferents activitats d'aquesta espècie interferent. Aquesta informació és important per establir la viabilitat del futur analitzador de nitrats, essent un dels criteris més rellevants a superar abans d'arribar al sistema final. La metodologia a aplicar en aquest estudi consisteix en calibrar les membranes sobre diferents fons de clorur, sota el mateix disseny realitzat per a la caracterització de les dissolucions condicionadores. Sobre fons salins de 10^{-4} , 10^{-3} i 10^{-2} M en activitat de clorurs es determina el coeficient de selectivitat mitjançant el mètode de les dissolucions mesclades (§1.2.4.3). Les Taules V.10-14 resumeixen els resultats obtinguts en les diverses experiències. Tots ells són el valor mig de 15 mesures i es representen de forma tridimensional (Figura V.11) per visualitzar millor el

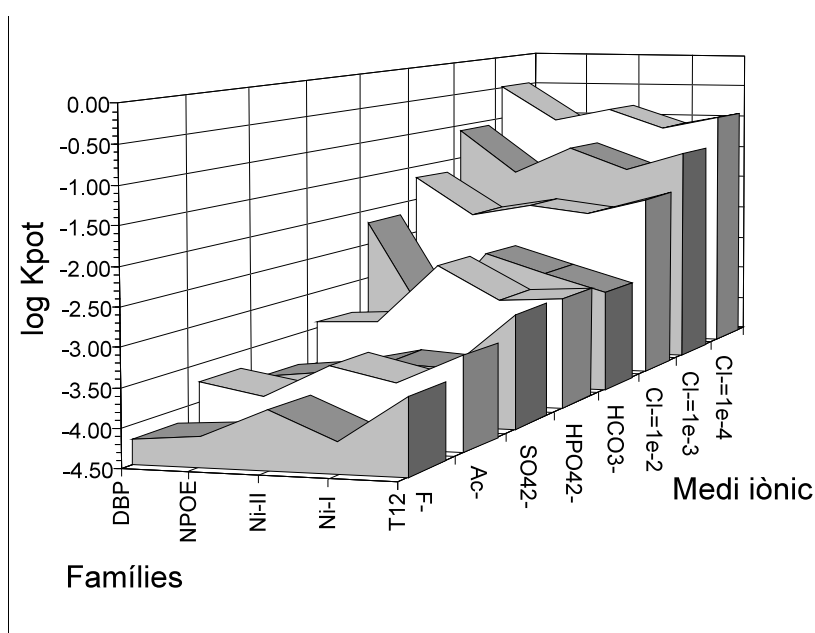


Figura V.11 Dependència de $\log K^{pot}$ respecte al fons iònic i a la composició de la membrana

comportament del coeficient respecte a les altres dues variables avaluades: composició de la membrana i anió. Tots els resultats obtinguts són comparables i, en general, millors que les dades bibliogràfiques disponibles [6-8].

A partir de les dades i amb l'ajut de la Figura V.11, és fàcil concloure que les membranes amb un menor nivell d'interferència globalment són les famílies T8/NPOE i Ni-I. Fonamentals són els valors obtinguts en el cas de l'ió clorur. A la gràfica s'observa com els resultats per totes dues famílies acostumen a ser mínims relatius en els diferents medis interferents.

L'evolució de la K^{pot} en medi clorur queda reflectida en la Figura V.12, a on es representa $\log K^{pot}$ en front $\log a_{Cl^-}$. La intenció bàsica d'aquest estudi és avaluar la possibilitat de fer una correcció matemàtica de la lectura dels elèctrodes de nitrats sobre un fons relativament concentrat de clorur, simulant les possibles mostres reals. Si la relació entre les dues variables fos quantificable es podria incorporar un procediment per corregir l'efecte de la interferència de clorur i obtenir una mesura de nitrat exacta. En disposar de només tres dades per cadascuna de les membranes, i com a primera aproximació, a les dades experimentals es poden ajustar rectes del tipus: $\log K^{pot}_{NO_3^-, Cl^-} = A + B \log a_{Cl^-}$. Els resultats per a les diferents membranes són:

Taula V.15 Ajust: $\log K^{pot} = A + B \log a_{Cl^-}$ (Figura V.12)			
Membrana	A	B	r^2
T8/DBP	-2'889	-0'603	0'99997
T8/NPOE	-3'439	-0'598	0'99680
Ni-II	-3'244	-0'613	0'98808
Ni-I	-3'216	-0'528	0'99997
T12	-2'904	-0'499	0'99138

Hi ha dues membranes amb una linealitat molt bona: T8/DBP i Ni-I, essent per T12 i T8/NPOE acceptables. A part, els elèctrodes amb la membrana T12 són els que presenten menor sensibilitat (B) a la variació de l'activitat de l'ió clorur. L'ordenada en l'origen (A) que és la interferència causada per $a_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ M}$, és mínima per a la membrana T8/NPOE. Aquesta és la que presenta valors de K^{pot} més baixos amb certa similitud amb la membrana del ionòfor Ni-I. A partir de l'aproximació realitzada a un comportament lineal per totes les famílies sembla que serà factible la determinació de nitrats en presència d'elevades quantitats de clorurs sempre que es conegui la concentració d'aquest últim. Això seria possible mitjançant un segon elèctrode selectiu d'ió clorur, integrat en sèrie al mateix sistema de flux.

5.5 Conclusions parcials

L'objectiu de l'estudi fins ara realitzat és la selecció dels dos components fonamentals del sistema de flux que ens permetrà avançar en el desenvolupament de l'equip. Aquestes dues variables a fixar, la composició de la solució portadora/condicionadora i de la membrana sensora, s'escullen entre els diversos candidats avaluats i a partir d'un judici crític de les dades obtingudes.

5.5.1 Dissolució condicionadora

D'entre els medis salins assajats, s'observa com de forma sistemàtica, el fluorur sòdic (NaF) és el que presenta una menor interferència i un menor límit de detecció per tots els tipus de membrana (Taula V.7), amb valors del coeficient de selectivitat molt baixos, entre $2'5 \cdot 10^{-5}$ i $5'6 \cdot 10^{-5}$. Però en aquest cas, l'inconvenient és la seva potencial perillositat, i per tant, els requeriments d'una acuradamanipulació degut a la formació d'àcid fluorhídric (HF) en medi àcid. Aquest compost és altament irritant i verinós, extremadament corrosiu per a la pell i els ulls, i causa de greus cremades. L'exposició a petites quantitats durant llargs períodes provoca fluorosi. Tots aquests fets porten a descartar-lo d'inici tot i que seria la millor opció com indiquen les dades obtingudes. Aquesta decisió es pren al tenir en compte que forma part dels requeriments de l'equip final, un protocol de manteniment el més senzill,

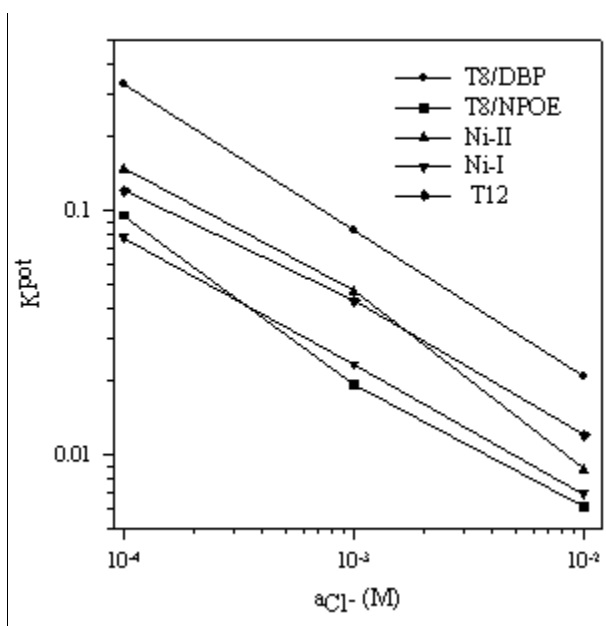


Figura V.12 Dependència de $\log K^{\text{pot}}_{\text{NO}_3-\text{Cl}^-}$ amb el logaritme de l'activitat d'ió clorur

barat i innocu possible, a més, de respectuós amb el medi ambient.

Les altres dissolucions condicionadores assajades, tot i que presenten un nivell d'interferències lleugerament major són una alternativa viable que permet reduir els riscos exposats per al fluorur. D'un estudi global dels resultats es pot concloure que el fons salí més idoni és el sulfat potàssic. Per al cas particular de les membranes de níquel, es pot dir que no poden ser utilitzades en un medi diferent del sulfat. L'ús del monohidrogenfosfat implica certa complexitat en la preparació de la dissolució ja que és necessari ajustar el pH i aquest es troba al límit de l'interval òptim de treball. Respecte a l'acetat de liti (CH_3COOLi), que des del punt de vista de la teoria elèctrica és la millor dissolució condicionadora, presenta uns valors lleugerament pitjors que els del sulfat. Una altra característica en contra de l'acetat de liti és l'efecte alentidor que té, de forma sistemàtica, sobre la resposta dels sensors, influència observable en totes les membranes estudiades. Per últim, és necessari comentar la gran diferència de preu entre una sal i l'altra, sent molt més cara la de liti. El factor econòmic no és despreciable ja que es consumiran molts litres d'una concentració relativament elevada.

En concloure aquests estudis, el medi iònic seleccionat ha estat el sulfat de potassi. La concentració de la dissolució es fixa de forma que asseguri una força iònica prou elevada com per no veure's afectada per qualsevol tipus de mostra. Es pren 0'1 M com a valor idoni, unes deu vegades més concentrat que l'utilitzada a l'estudi de dissolucions ajustadores. L'elecció de la concentració del medi iònic equival a fixar la força iònica de treball, cosa que permet treballar d'ara en endavant amb concentració en comptes d'activitat ja que es manté constant el coeficient d'activitat.

5.5.2 Còctel sensor

Per a l'elecció entre les cinc membranes estudiades no ens fixem únicament en els resultats obtinguts sobre el fons salí seleccionat, sinó que es realitza un judici global, ponderant posteriorment la nostra decisió amb la dissolució condicionadora finalment seleccionada (sulfat potàssic).

A partir d'una revisió global dels resultats obtinguts, l'ordre de preferència de les membranes és:

T8/NPOE T8/DBP> T12> Ni-I> Ni-II

Una vegada fixat el sulfat potàssic com a dissolució condicionadora s'ha de tenir en compte la gran millora observada pels ionòfors de níquel, fet que indueix la modificació de l'ordre anterior

T8/NPOE T8/DBP> Ni-I Ni-II> T12

Com ja s'ha comentat aquest sembla ser l'únic medi on els còctels sensors basats en el complex de níquel funcionen de forma correcta. Aquesta primera classificació respondria a uns criteris

relacionats estrictament amb els paràmetres de calibració mesurats per cada membrana (B₁, B₃, LD, LIRL i C, Taules V.1-9).

El temps de resposta ens proporciona un altre filtre de selecció, sempre tenint en compte el caràcter qualitatiu de la prova realitzada

Ni-II Ni-I > T8/DBP > T8/NPOE >> T12

ordre que es manté en medi sulfat. L'aplicació d'una membrana lenta a un sistema FIA pot generar una problema cinètic, a part d'un major consum de reactius.

Els resultats obtinguts al determinar la influència del pH, ens indica la sensibilitat de cadascuna de les membranes a aquest paràmetre, i en funció d'aquest, l'ordre de selecció seria

T12 T8/NPOE < T8/DBP Ni-II Ni-I

També cal tenir en compte que segons la membrana finalment seleccionada podria ser necessari ajustar el pH mitjançant la introducció d'un tampó a la dissolució condicionadora. Així mateix, cal recordar que aquest tampó de pH no hauria de contenir cap ió que fos una interferència per a l'elèctrode. En aquest sentit, l'elecció del sulfat potàssic com fons iònic implicaria la necessitat de seleccionar una membrana poc afectada pel pH.

El següent punt a comentar, que és crucial per a la decisió final, fa referència a les interferències en general i més particularment a la de clorur (§5.4.2). Un ordre establert en funció de la interferència provocada pels diversos anions estudiats seria

T8/NPOE < Ni-I < T8/DBP T12 < Ni-II

i centrant l'atenció concretament en el clorur

T8/NPOE < Ni-I < Ni-II < T8/DBP T12

Per últim, l'ordre establert examinant el temps de vida de les diferents membranes (§5.1.1), seria

T8/NPOE T12 Ni-II Ni-I < T8/DBP

Després de l'estudi comparatiu i les classificacions fetes, i amb l'ajut dels resultats obtinguts

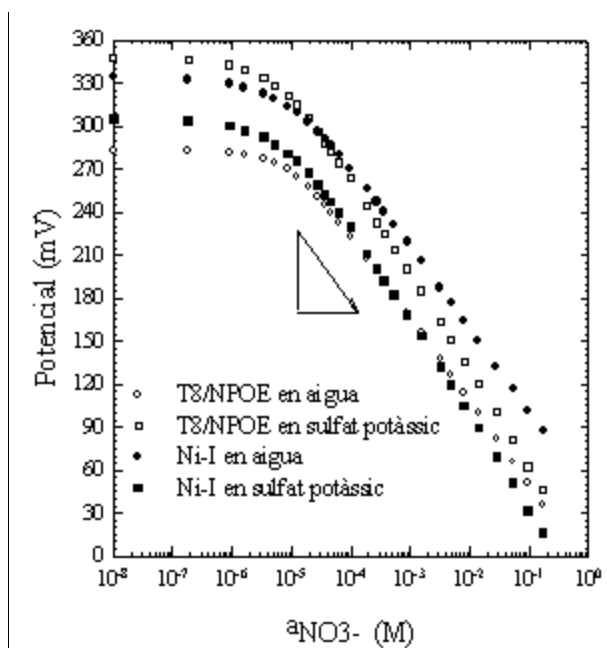


Figura V.13 Exemples de calibratges en medi sulfat i aigua bidestil·lada per als elèctrodes de les famílies seleccionades (el pendent teòric de Nernst queda marcat pel triangle central).

sembla fàcil i lògic extreure la conclusió, que la família T8/NPOE representa la millor combinació de plastificant i ionòfor, i per tant, l'estudi del sistema de flux es realitzarà amb sensors construïts amb aquesta membrana. Ara bé, cal plantejar-se l'elecció també d'una membrana alternativa que ens permeti disposar d'elements de comparació. Com a segona opció s'escull la família basada en el parell iònic Ni-I, degut a les bones característiques de resposta que presenta en la dissolució condicionadora escollida. La Figura V.13 mostra un exemple de calibracions realitzades amb elèctrodes de les dues membranes seleccionades en la dissolució condicionadora escollida (medi iònic) i en aigua bidestil·lada (medi de referència).

5.5.3 Observacions

Després de realitzar sobre cadascun dels elèctrodes convencionals un nombre molt elevat de calibratges (al voltant de 100) i diverses proves: pH, temps de resposta, interferències, ... un dels aspectes que reflexa tota aquesta història prèvia, i a la que moltes vegades no se li concedeix la importància que realment té, és la morfologia de la membrana. Cal recordar que els processos més importants en un elèctrode selectiu d'ions succeeixen a la interfície [9].

Tot just després de la seva construcció la superfície de la membrana dels elèctrodes presentava un aspecte llis i lluent, amb un tacte més o menys relliscós en funció del plastificant, una duresa funció de la seva composició i una coloració nul·la (DBP) o pàl·lida (groga del NPOE). Després de tots els estudis, presenten una superfície amb petits forats, diverses i minúscules bombolles [10] i una coloració més fosca (degradació del plastificant) [11]. Aquestes irregularitats superficials que reflecteixen el desgast amb el temps i l'ús, són igualment responsables de la pèrdua de les característiques sensores dels elèctrodes [12].

5.6 Sistema de flux

Una vegada realitzada la caracterització de les diferents membranes i seleccionades les dues considerades millors després de la discussió feta a l'apartat anterior, es construeixen els corresponents elèctrodes de configuració tubular (Figura III.8). Aquests elèctrodes s'integren com a detectors en sistemes de flux continu on es procedirà a optimitzar les diferents variables de les quals depenen el funcionament i les característiques de resposta de l'analitzador [13-14].

5.6.1 Proves inicials

Seguint les premisses d'un equip senzill, inicialment es construeix un sistema de flux en configuració monocanal. La mostra és injectada (inserida) en una dissolució portadora que la

transporta cap al detector. En aquestes experiències inicials, el valor de les diferents variables que permeten caracteritzar un sistema de flux com ara cabals, volum d'injecció, longitud de tub de mescla, etc., es fixen de forma arbitrària.

Els resultats obtinguts (Figures V.14-17) mostren que el disseny monocanal escollit no és el més adient. En aquesta configuració la injecció de mostra en la dissolució portadora genera un senyal com a resultat del canvi de concentració de l'ió principal (nitrat), però també l'existència de variacions en la força iònica/conductivitat del medi provoca una resposta de sentit contrari al de l'analit. Així, el senyal observat quan la força iònica/conductivitat de la dissolució portadora i de la mostra són comparables és el corresponent a un pic FIA normal. Pel contrari, en el cas més normal d'una baixa concentració salina en la mostra respecte al fons iònic utilitzat en la dissolució portadora s'obtenen uns pics deformats, fins i tot globalment negatius. Aquest problema es podria solucionar ajustant la força iònica dels patrons per fer que desapareguin les variacions de conductivitat entre la dissolució portadora i les mostres. Tanmateix, aquesta solució no és vàlida quan amb mostres reals es desconeix la seva matriu. Aquesta problemàtica queda reflectida en els perfils d'una sèrie de pics obtinguts amb mostres sintètiques i reals (aigua de l'aixeta), Figures V.14-17. S'observa com el problema de força iònica és menys apreciable lògicament per a volums d'injecció petits, això és especialment visible en la mostra real. Per realitzar les proves es van utilitzar les següents condicions de mesura en el sistema:

Cabal de mostra= 1'8 ml/min; Cabal de dissolució portadora= 1'0 mL/min

Volum d'injecció= 70 L ó 260 L; Dissolució portadora (K_2SO_4)= 0'1 M; Mostres= 0'40 ppm
ó 1'0 ppm de NO_3^- o aigua de l'aixeta

El sistema utilitzat per aquesta experiència és l'AQUANITRA 1.0 (Figura V.18) adaptat a la configuració monocanal. Cal recordar que per als sensors aniònics, el pic FIA enregistrat és sempre decreixent, de potencials majors a menors, i així, tots els pics positius observats són deguts al problema de força iònica/conductivitat entre mostra i dissolució portadora.