

Figura V.14 Resposta d'un elèctrode preparat amb

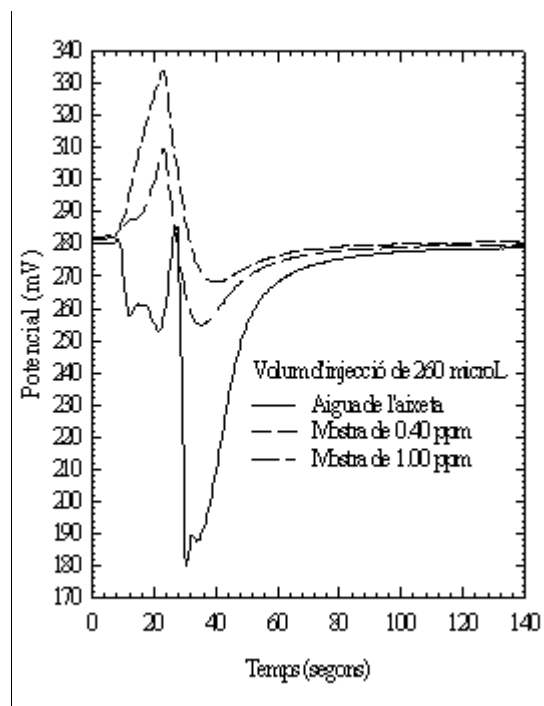


Figura V.15 Elèctrode de membrana amb el ionòfor

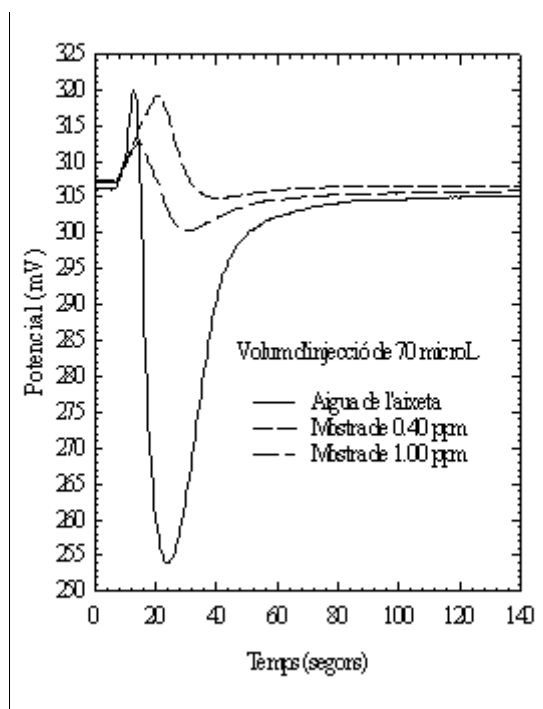


Figura V.16 Elèctrode de la família T8/NPOE en la configuració monocanal

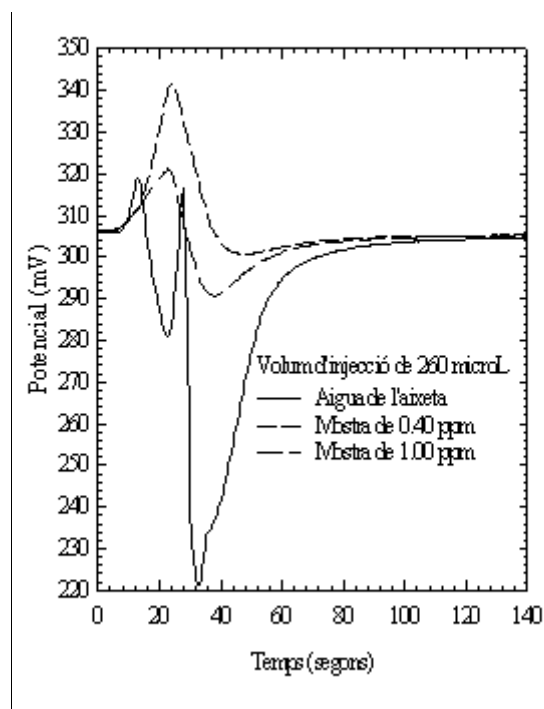


Figura V.17 Membrana de T8/NPOE i volum d'injecció de 260 L

5.6.2 Configuració bicanal

Tots aquests problemes (de força iònica/conductivitat) es poden solucionar passant a la denominada configuració bicanal, en la que al sensor li arriba la mescla de dos canals, un, a on es realitza la injecció, i un segon amb la dissolució condicionadora de la mostra. Per tant, el disseny del sistema varia (Figura III.5). Atès que l'únic problema observat en la configuració anterior és degut a la força iònica/conductivitat i el nou disseny ho soluciona, es procedeix a estudiar les variables del nou sistema.

El treball experimental realitzat en aquesta fase de l'estudi es fa indistintament amb el prototipus d'analitzador AQUANITRA 1.0 (Figura V.18) i el sistema de flux de laboratori (Figura III.2). En el cas de l'equip automàtic, cal destacar que s'ha construït en base a l'experiència obtinguda del primer analitzador (AQUAMONIA[®]) i el seu funcionament i disseny és molt similar. Així, el programa d'operació també inclou un temps comú d'omplir el bucle d'injecció i d'estabilització, un temps d'injecció i un temps de mesura (§4.2.2 i Figura IV.4). Disposa de dos patrons d'autocalibració (P1 i P2), un recipient de 5 litres d'aigua bidestil lada i un altre de 2'5 litres de capacitat per a la solució condicionadora. L'analitzador construït conté les principals millores descrites al capítol anterior: el model de resposta (IV-3 V-3), el sistema per eliminar les bombolles d'aire (§4.3.5 i Figura IV.20) i el joc de vàlvules de solenoide (§4.3.5 i Figura IV.23).

Per experiències inicials es fixa la condició que els cabals de la dissolució condicionadora i de l'aigua bidestil lada (canal portador) siguin iguals. Així s'eviten els inconvenients que poden sorgir per manca d'homogeneïtat en la mescla d'ambdues dissolucions. En conseqüència, la mostra inserida arriba al detector diluïda a la meitat. Inicialment, es munta el sistema amb uns cabals de dissolució condicionadora i d'aigua iguals a 1 mL/min, cosa que permet reduir el consum de reactius. El valor del cabal que permet omplir el bucle de mostra no és un paràmetre crític. Ha de ser prou elevat com per a què la renovació del bucle d'injecció es faci en pocs segons (§4.3.1). El volum d'injecció escollit inicialment és prou gran com per obtenir un senyal proper a l'estat d'equilibri, és a dir, un volum on la mostra resulta mínimament diluïda pel procés de dispersió que es genera en el sistema.

5.6.2.1 Calibració del sistema

Per comprovar el funcionament del sistema es realitza, amb l'equip AQUANITRA 1.0, un calibratge amb diferents patrons. La configuració utilitzada en la mesura és

Figura V.18 Fotografia del prototipus AQUANITRA[®], esquema a la Figura III.5

Cabals de l'aigua i de la solució
condicionadora= 1 mL/min; Cabal de mostra=
1'8 mL/min; Bucle de mescla= 25 cm; Volum
d'injecció= 1000 L; Solució
condicionadora= 0'1 M de K₂SO₄

Les dades obtingudes es representen a la Figura V.19 així com la mitjana i la desviació típica de les n injeccions efectuades de cada dissolució patró. L'ajust amb un model tipus (V-3) proporciona la següent equació

$$(33'1 \pm 0'3) + (51'3 \pm 0'3) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'25 \pm 0'01)]$$

on els valors són acompanyats dels respectius errors de cada paràmetre. L'error dels paràmetres a l'ajust és un bon indicatiu de la bondat de la calibració. A més a més, no s'observen importants diferències amb els autocalibratges automàtics de l'equip, realitzats abans i després del calibratge manual

$$\text{Calibratge anterior: } 37'570 + 48'825 \log (C_{\text{NO}_3^-} + 0'17)$$

$$\text{Calibratge posterior: } 31'669 + 51'824 \log (C_{\text{NO}_3^-} + 0'24)$$

Els dos patrons que utilitza l'equip en els autocalibratges són P1= 10 i P2= 50 ppm de nitrat.

Cal remarcar la reducció dels valors del pendent, respecte a la mateixa membrana en experiències en configuració convencional (§5.1.5). Aquesta variació s'atribueix a la realització de les mesures en condicions dinàmiques [15].

5.6.2.2 Interferència de clorur

En aquestes mateixes condicions es va realitzar un estudi sobre la influència de l'ió clorur en la resposta de l'elèctrode de nitrat. En funció dels resultats obtinguts, es decidirà la integració a l'equip d'un elèctrode selectiu d'ió clorur per obtenir un sistema biparamètric que permeti, mesurant la concentració de clorur, corregir la lectura de nitrat.

En primer lloc, es realitza un calibratge amb clorurs en l'interval de concentracions d'aquest ió que s'espera trobar posteriorment en les mostres reals, avaluant així la resposta de l'elèctrode de nitrat en front d'ió clorur. La Figura V.20 mostra la gràfica corresponent, on la línia contínua correspon a la corba ajustada, i els punts experimentals són representats amb les desviacions típiques corresponents. A partir del calibratge amb clorurs, s'observa el tipus de resposta provocat per la

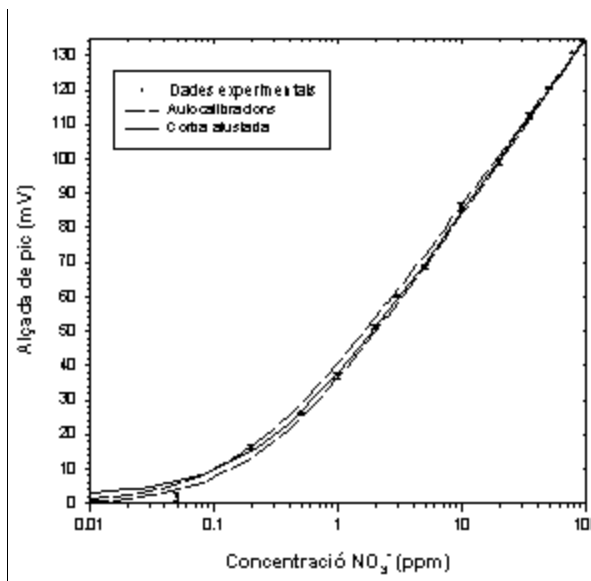


Figura V.19 Calibració del sistema de nitrat amb un elèctrode de la família T8/NPOE

interferència d'aquesta espècie. El resultat de l'ajust amb els corresponents errors dels paràmetres és

$$(-94 \pm 8) + (63'8 \pm 2'5) \log [C_{Cl^-} + (54 \pm 13)]$$

d'on a partir del valor del terme C es dedueix una interferència important de l'ió clorur, no menyspreable. L'elevat valor del terme C (= 54'24 ppm de Cl⁻) indica la minsa sensibilitat de l'elèctrode de nitrat a baixes concentracions de clorur. Amb un simple càlcul, es pot observar com una concentració de clorur de 1'0 ppm genera a l'elèctrode de nitrat un senyal de 0'5 mV, mentre que si el canvi fos de 1'0 ppm de nitrat l'increment de senyal seria proper als 36 mV (Figura V.19). La resposta nernstiana, reflectida en un pendent molt proper al valor teòric, és un fet predit per la teoria quan la concentració de l'ió interferent és prou elevada.

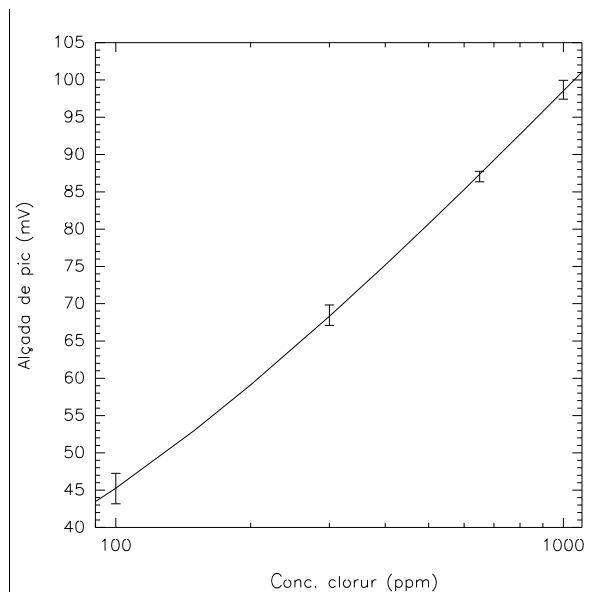


Figura V.20 Resposta a clorur d'un elèctrode selectiu d'ió nitrat (T8/NPOE)

A continuació es realitza un estudi sobre la influència de concentracions creixents d'ió clorur en la resposta de l'elèctrode de nitrat per a una concentració fixa de nitrats (5'0 ppm). Aquesta experiència correspondria a un estudi d'interferències segons el mètode de les dissolucions mesclades però en condicions de flux. Les Taules V.16-17 recullen les dades obtingudes per a dos elèctrodes corresponents a les dues membranes seleccionades, T8/NPOE i Ni-I. A partir de cada valor d'alçada de pic es pot calcular un coeficient de selectivitat potenciomètrica aparent per cadascun dels casos [16-17]. Es qualifica d'aparent ja que es treballa amb la concentració i no amb l'activitat dels corresponents ions. La següent taula mostra els resultats obtinguts per un elèctrode de la família T8/NPOE

[Cl ⁻] (ppm)	n=	Alçada de pic ± S _{n-1} (mV)	Desviació respecte patró pur (%)	K ^{pot} aparent
0	5	73'51 ± 1'48	0	--
100	4	78'56 ± 1'70	6'9	0'0178
200	5	81'62 ± 1'44	11'0	0'0153
300	5	85'69 ± 2'07	16'6	0'0169
400	5	88'19 ± 1'30	20'0	0'0161
500	6	90'45 ± 2'07	23'0	0'0157
600	6	93'67 ± 2'00	27'4	0'0168
800	6	96'41 ± 1'97	31'2	0'0153

Es realitza la mateixa experiència amb un sensor basat en el ionòfor de Ni-I per poder comparar els resultats amb l'anterior membrana,

Taula V.17 Elèctrode de Ni-I. Mostres: 5'0 ppm de NO₃⁻ i diferents quantitats de Cl⁻

[Cl ⁻] (ppm)	n=	Alçada de pic ± S _{n-1} (mV)	Desviació respecte al patró pur (%)	K ^{pot} aparent
0	5	77'13 ± 0'39	0	--
100	5	80'87 ± 0'31	4'9	0'0106
200	5	85'45 ± 1'08	10'8	0'0130
300	10	88'61 ± 0'66	14'9	0'0128
400	5	91'76 ± 0'90	18'9	0'0131
500	7	95'51 ± 1'11	23'8	0'0144
600	5	98'93 ± 1'19	28'3	0'0154
800	7	100'67 ± 1'35	30'5	0'0130

Els resultats (Taulas V.16-17) semblen no demostrar en la configuració FIA la ja observada variabilitat en la configuració convencional de la K^{pot} amb la concentració (activitat) (§5.4.2), i encara que l'interval de calibració és una mica estret, una dècada de concentracions, la minsa variabilitat de la interferència és major per a l'elèctrode de Ni-I:

$$K^{pot} (T8/NPOE) = 0'0163 \pm 0'0009; RSD(\%) = 5'5$$

$$K^{pot} (Ni-I) = 0'0132 \pm 0'0015; RSD(\%) = 11'4$$

coeficients calculats com a valor mig dels valors obtinguts.

Aquest fet pot confirmar l'avantatge assumit generalment sobre l'existència d'una discriminació cinètica que es dona en la tècnica FIA [18]: major velocitat de resposta a l'ió principal en front de l'interferent, i que en el nostre cas facilita la mesura biparamètrica.

El següent pas és un calibratge combinat de totes dues espècies però, sotmetent el sistema a unes condicions més extremes en quant a la quantitat de clorur a cada patró. Es preparen sis patrons amb una concentració constant de 800 ppm de clorur de fons i amb concentracions creixents de nitrat (Taula V.18). Aquesta nova experiència podria correspondre a un estudi d'interferències segons el mètode de les dissolucions mesclades, però ara en les condicions normals, és a dir, mantenint fix el nivell d'interferent i variant la concentració de l'ió principal. Alhora es comparen (E_r%) les concentracions dels patrons amb la mesura de l'equip. Al tractament de dades s'aplica la metodologia habitual dels estudis amb ió interferent.

Taula V.18 Calibratge de nitrat sobre un fons de 800 ppm Cl⁻

[NO ₃ ⁻] ppm	n=	Alçada de pic (mV) ± S _{n-1}	Mesura de l'equip (ppm) ± S _{n-1}	E _r %
0'0	6	52'26 ± 0'22	5'73 ± 0'07	--

concentracions de NO_3^- , degut a l'important fons interferent en els patrons. A mesura que s'incrementa la concentració de nitrat la interferència relativa pels clorurs és menor i, la resposta tendeix a igualar-se (paral·lelisme entre les corbes de calibració) i també s'observa una disminució en l'error relatiu de mesura (Taula V.18).

Per intentar minimitzar la interferència provocada pels clorurs, i comptant amb un petit factor de discriminació cinètica a favor, s'assaja una reducció del volum de mostra injectada dels 1000 L actuals fins als 100 L, mantenint igual la resta de variables. En aquestes condicions, el calibratge intern de l'equip subministra els següents resultats

$$-3'322 + 42'923 \log (C_{\text{NO}_3^-} + 1'20)$$

De forma lògica, la disminució del volum d'injecció ha provocat una reducció d'alçades en els pics, i conseqüentment, un valor del paràmetre C més elevat (1'20 0'48). Un altre dels efectes observable és la disminució del pendent. Aquest baix valor es pot explicar per la zona que abraça la calibració. Ens trobem a la zona subnernstiana on el pendent és sempre menor al valor teòric de 58 mV/dècada a 20°C. L'adequat funcionament del sistema en aquestes condicions es comprova amb la mesura d'un patró de control de 1'0 ppm de NO_3^- que proporciona una mitjana de 1'09 ppm i desviació estàndard de 0'03 (n= 4), el que suposa $E_r(\%) = 8'5$ i $P^{95\%} = \pm 0'04$.

Tot seguit es manté aquest volum d'injecció (100 L) per calibrar l'equip sobre un fons de 800 ppm de Cl⁻. La següent Taula V.19 mostra les dades per aquest calibratge:

Taula V.19 Calibratge de nitrat sobre un fons de 800 ppm Cl⁻. $V_{inj} = 100$ L

[NO ₃ ⁻] ppm	n=	Alçada de pic (mV) ± S _{n-1}	Mesura de l'equip (ppm) ± S _{n-1}	E _r %
0'0	4	31'86 ± 0'11	5'42 ± 0'04	--
1'0	4	34'85 ± 0'46	6'46 ± 0'02	546
4'0	6	40'51 ± 0'22	9'31 ± 0'13	133
20'0	4	58'40 ± 0'08	26'27 ± 0'12	31'3
35'0	5	67'21 ± 0'19	42'85 ± 0'40	22'4
70'0	5	79'00 ± 0'25	81'58 ± 1'25	16'5

la resposta a clorurs respecte al volum d'injecció. Tot i això, el guany obtingut i reflectit en una petita disminució de l'error relatiu en la mesura (Taula V.19), encara que poc significatiu, es té en compte per futures experiències: una reducció del volum d'injecció provoca una petita disminució de la interferència.

La següent experiència, amb un volum d'injecció de 1000 L, consisteix en realitzar un calibratge amb una sèrie de patrons mixtos, compostats de diferents quantitats de nitrat i de clorur, a fi d'avaluar la capacitat de mesura de l'analitzador automàtic en condicions on la concentració de clorur variarà entre 400-800 ppm. Les dades de l'autocalibratge de mesura emprat per l'equip (quarta columna, Taula V.20) són

$$38'409 + 53'695 \log (C_{\text{NO}_3^-} + 0'19)$$

Els resultats obtinguts amb aquesta sèrie de calibració es mostren a la Taula V.20, a partir de la concentració de NO_3^- i de Cl^- , es calcula una $K_{\text{ap}}^{\text{pot}}$ com a mesura d'interferència.

Taula V.20 Calibratge combinat de nitrat-clorur d'un elèctrode T8/NPOE						
[NO ₃ ⁻] ppm	[Cl ⁻] ppm	n=	Mesura ± S _{n-1} (ppm)	K _{ap} ^{pot} (RSD%)	[Cl ⁻]/[NO ₃ ⁻]	E _r %
1'0	0'0	2	1'01 ± 0'01	--	--	1'0
2'0	800	3	8'80 ± 0'22	0'0085 (3'2)	400	34'0
4'0	400	3	7'63 ± 0'18	0'0091 (4'9)	100	90'8
8'0	400	3	12'49 ± 0'03	0'0113 (0'7)	50	56'1
12'0	400	3	16'32 ± 0'35	0'0109 (8'1)	33'3	36'0
20'0	800	3	29'69 ± 0'19	0'0122 (2'0)	40	48'5
35'0	600	3	46'45 ± 0'12	0'0192 (0'9)	17'1	32'7
50'0	600	3	65'22 ± 1'64	0'0256 (10'5)	12	30'4

Dels resultats és fàcil observar com la desviació respecte al valor real en les mesures de nitrat (E_r%) és major quan augmenta la relació de concentracions: [clorur]/[nitrat]. De forma contrària el paràmetre K^{pot} disminueix el seu valor, fet que indica una menor interferència proporcional per part del clorur. El valor del coeficient de selectivitat potenciomètrica sembla dependre d'alguna manera de la quantitat d'ió principal present, potser de forma més o menys explícita de la relació de concentracions present: [ió interferent]/[ió principal] [19]. Aquesta observació té explicació en el mecanisme de resposta: la presència d'ambdues espècies (potencial biiònic) [20] determina el mecanisme de resposta de l'altre, tenint sempre en compte el predomini de l'ió principal sobre l'interferent [21]. Es pot afirmar però, que aquesta dependència és mínima comparada amb la trobada en la configuració convencional respecte de la concentració d'ió interferent. Les dades següents ho corroboren, al mostrar una variació de la interferència respecte a la relació de concentracions clorur/nitrat que està dintre dels marges d'error.

Taula V.21 Dependència de K^{pot} respecte la concentració de nitrat				
[NO ₃ ⁻] ppm	[Cl ⁻] ppm	Relació	n=	log $K_{ap}^{pot} \pm S_{n-1}$
5'0	800	160	7	-2'164± 0'016
20'0	800	40	7	-2'149± 0'062

La variació és petita, difícil de discriminar en front l'error de la mesura, però la tendència encara és visible: l'augment de la relació de concentracions disminueix el coeficient de selectivitat potenciomètrica.

Per intentar solucionar el problema causat per la interferència de l'ió clorur i a partir de la informació obtinguda, es dissenya un nou experiment que consisteix en addicionar a la dissolució condicionadora una quantitat controlada de nitrat, esperant que l'efecte produït sigui una disminució **relativa** de la interferència dels clorurs, al disminuir la relació $[Cl^-]/[NO_3^-]$. El primer objectiu és optimitzar aquesta concentració, ja que un altre dels efectes secundaris observat és la reducció de l'alçada de pic. Les proves realitzades permeten fixar en 10 ppm la quantitat de nitrat a introduir, com a situació de compromís entre la pèrdua d'alçada i la disminució d'interferència. S'assajaren quantitats majors (100, 50 i 40 ppm) però la notable pèrdua de senyal fan inviable l'experiment.

Aquesta experiència es realitza amb un elèctrode de la família Ni-I. Primer es calibra l'equip manualment en condicions normals. Les dades dels autocalibratges del sistema sense fons de nitrat realitzats abans i després són

$$\text{Abans: } 25'864 + 49'147 \log (C_{NO_3^-} + 0'30)$$

$$\text{Després: } 26'992 + 49'405 \log (C_{NO_3^-} + 0'28)$$

Ajustant els punts del calibratge manual de 7 patrons s'obté l'expressió

$$(27'1 \pm 0'5) + (49'3 \pm 0'3) \log [C_{NO_3^-} + (0'28 \pm 0'03)]$$

representada juntament amb els punts a la Figura V.23.

Posteriorment es canvia la dissolució portadora per la que conté el fons de nitrat per realitzar un calibratge manual. Del sistema amb un fons de 10 ppm de nitrat es tenen el següents autocalibratges anterior i posterior respectivament

$$\text{Anterior: } -46'181 + 49'018 \log (C_{NO_3^-} + 8'75)$$

$$\text{Posterior: } -47'664 + 50'083 \log (C_{NO_3^-} + 8'94)$$

Altra vegada és observable com la pèrdua d'alçada als pics dels patrons provoca un increment del terme C de l'expressió (V-3), mantenint-se molt similar el pendent de resposta.

El resultat de l'ajust del calibratge manual amb els 6 punts disponibles és

En conseqüència, sembla evident que a fi de solucionar el problema creat per la interferència de l'espècie clorur, es fa necessari l'acoblament a l'equip d'un elèctrode selectiu d'ió Cl⁻ que permeti aplicar un factor de correcció a la mesura de nitrat. Es descarta l'opció d'eliminar químicament la interferència de l'ió clorur ja que aquesta opció no és l'adient per a un analitzador d'aplicació ambiental. S'ha de tenir en compte que aquesta solució química obliga, en qualsevol cas, a l'utilització de metalls pesants per emmascarar/precipitar el clorur [22].

5.6.3 Determinació de nitrat en presència de clorur

Encara que el coeficient de selectivitat potenciomètrica dels elèctrodes de nitrat indica una bona selectivitat vers clorurs, el problema deriva fonamentalment de la quantitat d'un i d'altre que són presents en condicions normals en les mostres a analitzar. En presència de quantitats petites de l'ió clorur, aquesta K^{pot} permet, fins i tot, despreciar la seva influència sobre la mesura de nitrats. No obstant això, la concentració de clorur acostuma a ser 30-700 vegades superior (dades històriques de la conca del riu Llobregat, SGAB). Per establir el límit de concentració de Cl⁻ a partir del qual l'error introduït a la mesura de nitrat és inacceptable es dissenya l'experiment que es descriu a continuació. Mantinent la configuració del sistema, es mesuren una sèrie de patrons de concentració variable de clorur i fixa de nitrat, amb els resultats de la taula següent

Taula V.23 Mesura de patrons mixtos per avaluar l'error relatiu comès en la mesura de nitrat Elèctrode Ni-I				
[NO ₃ ⁻] ppm	[Cl ⁻] ppm	n=	[NO ₃ ⁻] _{mes.} ± S _{n-1} (ppm)	E,%
1'0	0'0	10	1'02 ± 0'01	1'8
1'0	10'0	10	1'10 ± 0'03	9'5
1'0	20'0	14	1'20 ± 0'05	19'6
1'0	40'0	16	1'46 ± 0'02	45'6
4'0	10'0	11	3'98 ± 0'05	-0'6
1'0	0'0	9	1'15 ± 0'08	15

Si s'accepta un marge d'error relatiu igual o inferior al 20%, dintre d'aquests marges establerts només entraria fins al patró (1'0+ 20'0) ppm amb un error relatiu al límit. O sia, de forma general es pot dir que quan la concentració de clorur és 20 vegades (o superior) a la de nitrat, és totalment necessària la seva correcció en la mesura directa.

La intenció al passar el patró de 1'0 ppm de NO₃⁻ al principi i al final de la prova, és observar un possible efecte d'alteració de la membrana. I a la vista de les dades, hi ha una diferència significativa entre els valors mesurats al principi i al final de l'experiència, que en part cal atribuir a la diferència de temps transcorregut entre una i altra mostra, superior a les dues hores i mitja. Tot i així, sembla ser que hi ha un efecte sobre la membrana del sensor, encara més crític pel baix nivell

de concentracions i que, en cas de confirmar-se, podria obligar a una freqüent re-calibració del sensor de l'equip, amb el consum de reactius que això comporta.

5.7 Sistema biparamètric

Una vegada definida la interferència de l'ió clorur en les condicions de treball prefixades per a l'aplicació final, i demostrada la dificultat de minimitzar aquest problema mitjançant solucions basades en una optimització del sistema de gestió de fluids, es decideix incorporar a l'equip un elèctrode addicional selectiu d'ió clorur. Aquest elèctrode permetrà conèixer la concentració d'ió clorur i, a partir d'aquesta dada, determinar amb exactitud i precisió la concentració de nitrat compensant la mesura interferida. El nou sistema de flux continu dissenyat es mostra amb tot detall a la Figura V.24 (AQUANITRA[®] 1.1). Els dos elèctrodes selectius d'ions nitrat i clorur, han estat

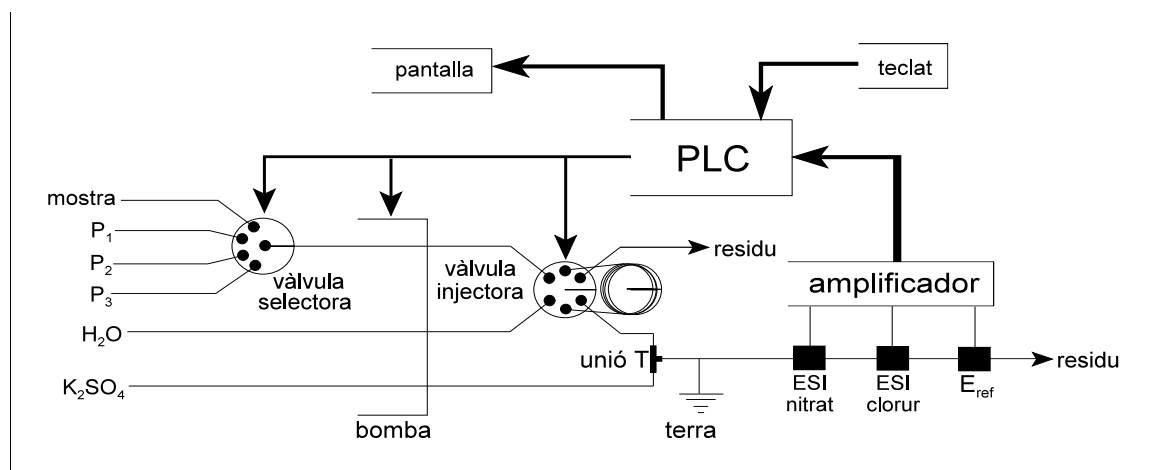


Figura V.24 Disseny bicanal del sistema automàtic d'anàlisi d'ions nitrat i clorur, prototipus AQUANITRA[®] 1.1

integrats en sèrie, referenciant tots dos la seva mesura a un únic elèctrode de referència. Una de les característiques més atractives dels elèctrodes selectius d'estat sòlid (*all solid state*) en configuració tubular és la seva fàcil implementació en sèrie [23] al causar una mínima distorsió de la porció de mostra injectada. Així, el nou disseny de l'equip proposat és un sistema bicanal i biparamètric per a la mesura simultània d'ions NO_3^- i Cl^- mitjançant dos ESIs.

El nou esquema de l'equip mostra a més les línies de comunicació externes indispensables per a un equip amb vocació de "policia" de riu, en continu contacte i interacció amb el centre de dades [24-25], preparat per activar un dispositiu d'alarma en el moment que detecti un episodi de contaminació, o en el seu defecte, accionar un altre equip per a una presa de mostra automàtica, una filosofia ja establerta als programes de monitorització mediambiental SAICA i XACQA (§4.4).

5.7.1 Elèctrode d'ió clorur

El primer pas consisteix en caracteritzar la resposta del nou elèctrode de clorur de membrana plàstica (Taula III.5). Es realitzen diversos calibratges de clorur fixant les variables del sistema, tenint en compte experiències prèvies, en els valors següents

Cabal de mostra= 1'6 mL/min; Cabals de l'aigua i de la dissolució condicionadora= 1'0 mL/min;
 Volum d'injecció= 500 L; Bucle de mescla= 35 cm; Solució condicionadora= 0'1 M de sulfat potàssic

Les dades d'aquest primer calibratge per a l'elèctrode de clorur es recullen a continuació i es representen a la Figura V.25. Es completa l'estudi per a l'elèctrode selectiu d'ió clorur amb el càlcul del límit de detecció (LD) i del límit inferior de resposta lineal (LIRL) obtenint

Corba: $(-89 \pm 6) + (68'4 \pm 2'1) \log [C_{Cl^-} + (21 \pm 3)]$

Recta: $(-71 \pm 3) + (62'5 \pm 1'3) \log C_{Cl^-}$; $r^2 = 0'9977$; LIRL= 60 ppm; LD= 12'3 ppm

Respecte als paràmetres es pot comentar que són dintre del marges desitjables, una mica elevats tant els valors de B_3 i C , però dintre dels valors normals per aquesta membrana, amb un pendent lleugerament supranemstia i una C elevada [26].

Per continuar l'avaluació de la membrana de clorur es fa una segona calibració de l'elèctrode en les mateixes condicions on s'obté una expressió del tipus V-3

$$(-93 \pm 6) + (67'4 \pm 2'3) \log [C_{Cl^-} + (30 \pm 3)]$$

El límit inferior de resposta lineal és de 60 ppm i el límit de detecció es situa en 13'9 ppm. Els valors dels paràmetres per a l'elèctrode són idèntics als del primer calibratge, inclús en els errors. La similitud en els resultats indica un correcte funcionament.

De forma addicional, s'avalua la resposta de dos elèctrodes de clorur de membrana cristal·lina (§3.3.3.1). Aquest és un tipus de sensor que compta amb una important bibliografia al darrera, ja que forma part dels primers elèctrodes selectius emprats, i així, s'ha descrit detalladament el seu funcionament i aplicació en diferents mostres [27-29]. Aquest tipus d'elèctrode implica una tecnologia de construcció diferent dels de membrana plàstica, i per aquesta important raó, en el present treball s'introdueix com una possible segona alternativa a l'anterior. En el cas de resultats

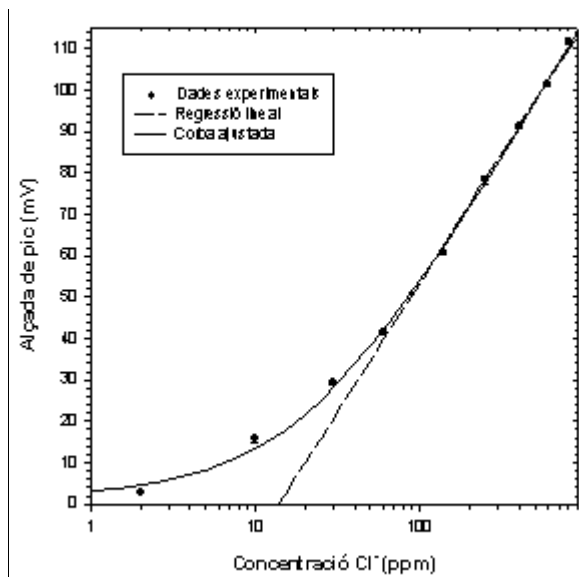


Figura V.25 Calibratge per a un sensor de clorur de membrana plàstica

similars i/o comparables entre tots dos, es seleccionarà el de membrana de PVC a fi de mantenir la tecnologia de construcció en els elèctrodes emprats pels analitzadors en desenvolupament. Des d'un punt de vista industrial aquest fet té una importància rellevant.

No obstant això, i a fi de determinar els principals paràmetres de resposta d'aquest tipus d'elèctrode, es realitza un calibratge amb diversos patrons (Figura V.26) en les mateixes condicions de flux exposades anteriorment. Els resultats dels càlculs són els següents, per als dos elèctrodes

Corba: $(-54'0 \pm 0'6) + (57'48 \pm 0'24) \log [C_{Cl^-} + (9'66 \pm 0'25)]$

Recta: $(-36'8 \pm 0'6) + (50'8 \pm 0'3) \log C_{Cl^-}$; $r^2 = 0'9985$; LIRL= 20 ppm; LD= 4'6 ppm

Corba: $(-61'1 \pm 0'7) + (57'7 \pm 0'3) \log [C_{Cl^-} + (12'2 \pm 0'3)]$

Recta: $(-40'8 \pm 0'7) + (49'6 \pm 0'4) \log C_{Cl^-}$; $r^2 = 0'9978$; LIRL= 20 ppm; LD= 5'5 ppm

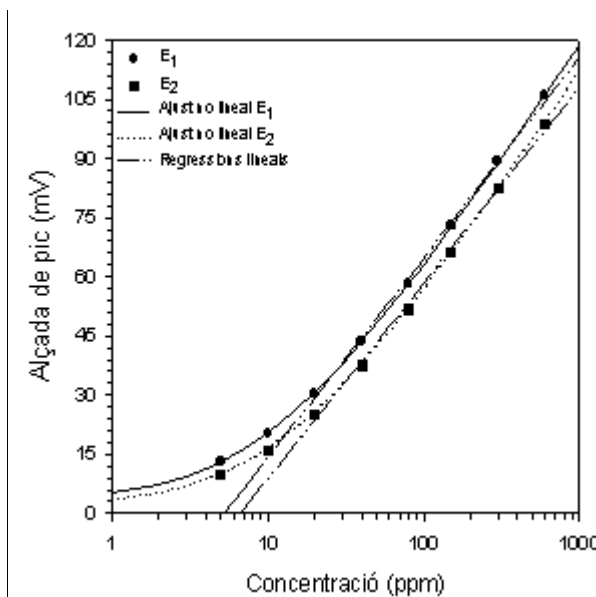


Figura V.26 Dades i ajustos de calibració per a dos elèctrodes (E_1 i E_2) de clorur de membrana cristal·lina

Com es pot observar, els resultats són lleugerament millors que els dels sensors de membrana plàstica en referència al límit de detecció i al límit inferior de resposta lineal. Pel contrari, el pendent a la zona lineal és subnormal. La comparació de les dades obtingudes amb d'altres de la bibliografia es fa difícil degut a la diferència entre les condicions de calibració, tot i així, aquestes estan dintre dels intervals habituals [27].

Com que la diferència entre un i altre tipus d'elèctrode, en principi, no sembla realment significativa a l'interval de concentracions d'interès, es continua treballant amb l'elèctrode de clorur basat en la membrana de PVC, mantenint present la possibilitat, una vegada s'ha demostrat la seva viabilitat, d'utilitzar els elèctrodes de clorur de membrana cristal·lina com una segona i bona opció.

5.7.2 Avaluació del sistema biparamètric

A partir d'aquest moment s'utilitzaran de forma alterna els dos analitzadors de flux continu disponibles (Figures III.2 i III.5 i V.24). El primer sistema és capaç de suportar més d'un elèctrode tubular col·locats en sèrie mentre que el prototipus AQUANITRA 1.0 només mesura un únic elèctrode. Les condicions d'operació del sistema de flux seran iguals a les descrites a §5.7.1. El

l'analitzador AQUANITRA[®] 1.1. Aquest nou ajust amb les mateixes dades i el punt addicional genera una expressió del tipus (V-3) on C és diferent de zero i permet el càlcul del límit de detecció segons la definició IUPAC. El nou ajust seria

$$\text{T8/NPOE:} \quad (41'8 \pm 0'9) + (56'1 \pm 0'9) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'178 \pm 0'013)]$$

$$\text{Ni-I:} \quad (31 \pm 4) + (58 \pm 5) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'3 \pm 0'1)]$$

Com mostra la Figura V.28 la resposta del sensor de clorurs a nitrats és pràcticament nul la, fet que s'ha d'interpretar com una mínima interferència del nitrat. En aquest cas seria més correcte donar per a les diferents concentracions de nitrat l'alçada de pic mitjana, $2'3 \text{ mV} \pm 0'6$.

En aquest punt es decideix incorporar al sistema un altre elèctrode de nitrat de la família T8/DBP per completar l'estudi de nitrats en flux.

5.7.2.3 Calibració de l'analitzador amb patrons combinats

Amb un sistema de tres elèctrodes de nitrat (Ni-I, T8/NPOE i T8/DBP) i un de clorur es realitza un calibratge de clorur-nitrat combinat. Les dades obtingudes s'ajusten ara amb una equació del tipus

$$E = A + B \log [C_X + K_{X,Y} C_Y + LD_{ap}] \quad (V-4)$$

on C_X i C_Y són les concentracions d'ió principal i ió interferent respectivament, $K_{X,Y}$ el coeficient de selectivitat potenciomètrica i LD_{ap} és el paràmetre que assimilem com el límit de detecció aparent del sensor. Cal remarcar que és diferent del LD establert d'acord amb la definició IUPAC i generalment presenta valors superiors a aquest. L'expressió (V-4) [30] és simplement un desenvolupament de l'expressió (V-3) tenint en compte el concepte i definició del paràmetre C. Existeix un perill important al desglossar el paràmetre C en els dos termes que el componen en presència d'un ió interferent, ja que l'elecció dels diferents patrons pot influenciar els resultats. Per això, cal assegurar-se mitjançant la **selecció** dels patrons, que els termes $K_{X,Y} C_Y$ i LD_{ap} tinguin els mateix pes en l'ajust. Si en tots els punts del calibratge es compleix que $K_{X,Y} C_Y \ll LD_{ap}$ serà pràcticament impossible determinar el valor de LD_{ap} amb un mínim d'exactitud, o a la inversa per $K_{X,Y}$ si el que succeeix és el contrari, $K_{X,Y} C_Y \gg LD_{ap}$. Les dades obtingudes en aquest procés de calibració es representen a les Figures V.29-32, que mostren les mesures obtingudes amb cadascun dels elèctrodes.

Com es pot observar en les gràfiques corresponents als elèctrodes de nitrat (Figures V.29-31), els punts amb una mateixa concentració de clorur i variable en nitrat es situen de forma paral·lela (zona corbada) amb tendència a unir-se en la zona de resposta lineal, quan la concentració de nitrat cobra importància davant de la de clorur. El fons de clorur provoca una retallada de la zona lineal que es veu reflexada, en aplicar l'ajust del tipus (V-3), en un increment del valor de C. Conseqüentment

s'incrementa el límit de detecció.

Per al sensor de nitrat de la família Ni-I (Figura V.29), el resultat de l'ajust és

$$E = (43 \pm 5) + (58 \pm 3) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'0096 \pm 0'0011) C_{\text{Cl}^-} + 0'00]$$

Un punt a destacar, que crida molt l'atenció, apart del perfecte valor del pendent, és el valor de LD_{ap} . Aquest valor irreal no és un error de càlcul o del tipus d'ajust practicat, sinó del disseny del calibratge. Com s'ha comentat anteriorment, l'ajust del paràmetre LD_{ap} a l'equació (V-4) pretén buscar, de forma més o menys explícita, la concentració més baixa que poden detectar els sensors. Sembla raonable que

per determinar aquest paràmetre sigui necessari introduir patrons propers a aquest valor. En aquest cas no s'ha fet perquè el disseny de l'experiència s'ha realitzat amb l'objectiu primordial d'avaluar la capacitat de mesura del sistema en presència de clorur. Es dona més importància a la determinació del paràmetre $K_{X,Y}$ i la forma més correcta de fer-ho és mesurant un gran nombre de combinacions de concentracions $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$. Una solució al problema plantejat seria l'addició al calibratge d'un punt en coordenades de concentració proper a aquest LD. Aquest punt podria ser perfectament $[\text{Cl}^-] = 0 \text{ ppm}$ i $[\text{NO}_3^-] = 0 \text{ ppm}$, i una alçada de pic de 0 mV com semblaria lògic obtenir quan no hi ha cap espècie que generi una resposta. Aquest punt li correspondria l'anteriorment anomenat "punt teòric" però en aquesta ocasió per a un sistema biparamètric. En realitat és difícil que l'alçada de pic sigui de 0'0 mV, ja que sempre es produeix una petita alteració (unes dècimes de mil volt) de la línia base a l'injectar la mostra. En conseqüència, a les dades del calibratge s'afegeix l'anomenat **punt teòric** amb les coordenades de (0'0 ppm de Cl^- , 0'0 ppm de NO_3^- , 0'8 mV). L'alçada de pic s'ha pres de forma arbitrària. El resultat de refer tots els càlculs, per aquesta mateixa membrana, amb aquest nou punt són prou aclaridors

$$E = (39'4 \pm 2'2) + (59'9 \pm 1'5) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'0103 \pm 0'0009) C_{\text{Cl}^-} + (0'22 \pm 0'03)]$$

Es pot observar una millora dels resultats obtinguts inicialment i una major coherència en el valor de LD_{ap} , àdhuc els errors han disminuït considerablement. No és possible atribuir aquesta reducció en l'error d'ajust només al petit increment (+1) en el nombre de punts emprats en el càlcul. Per altra banda, la diferència més significativa entre un ajust i l'altre es troba en el valor del límit de detecció **aparent**. La resta de paràmetres mantenen bàsicament els valors però amb un error menor. Això indica que el patrons utilitzats en el calibratge són prou adients per determinar els valors dels paràmetres A, B i $K_{X,Y}^{pot}$, però no el de LD_{ap} de l'expressió (V-4). Serien necessaris una sèrie de

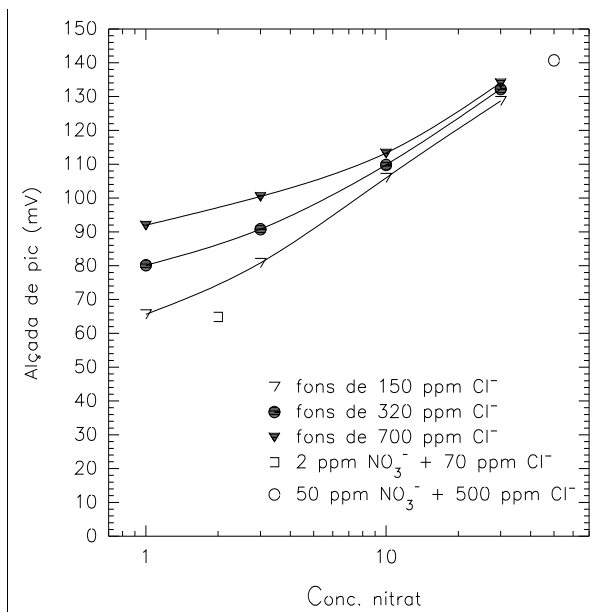


Figura V.29 Elèctrode de la família Ni-I per a un calibratge amb patrons mixtos

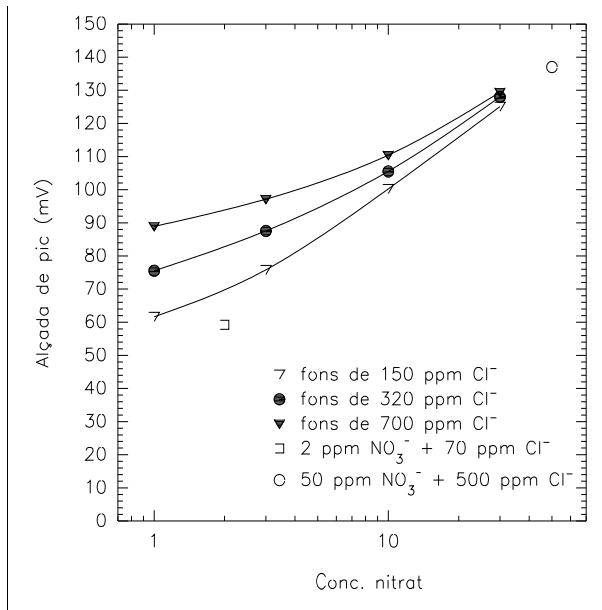


Figura V.30 Calibratge amb patrons mixtos nitrat/clorur per a un elèctrode de la família T8/NPOE

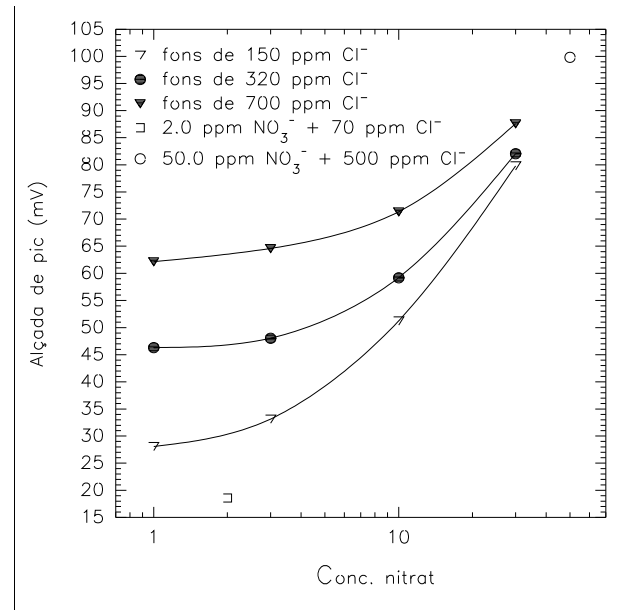


Figura V.31 Elèctrode de la família T8/DBP per a un calibratge combinat

patrons on la concentració de nitrat fos més baixa (sense clorurs), més propers al límit de detecció real per a la més correcta determinació d'aquest. A partir d'ara es pren com a valor real dels paràmetres els obtinguts en el segon ajust (amb el punt teòric), establint una comparació entre un i altre. Aquest fet ens adverteix sobre la importància d'una bona distribució dels punts al calibratge a l'hora d'ajustar l'equació tipus (V-4).

Per a l'elèctrode T8/NPOE (Figura V.30), el càlcul amb només les dades experimentals dóna

$$E = (33 \pm 5) + (62 \pm 3) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'0120 \pm 0'0014) C_{\text{Cl}^-} + 0'00]$$

i a l'afegir el punt teòric (0'0, 0'0, 0'8)

$$E = (27 \pm 4) + (64'9 \pm 2'3) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'0131 \pm 0'0014) C_{\text{Cl}^-} + (0'38 \pm 0'08)]$$

El pendent resultant és lleugerament supernernstia, i s'observa el mateix fenomen esmentat anteriorment: un límit de detecció aparent igual a zero i un valor molt més raonable de 0'38 ppm de nitrat en el segon ajust. En aquest cas la millora global també és visible, però no tan notable ja que hi ha una major diferència entre el valor dels paràmetres d'un càlcul i l'altre. Això pot ser degut a la posició del punt teòric escollit. La seva idoneïtat és funció de la sensibilitat del sensor degut a les característiques de l'ajust (§4.2.3). L'expressió del tipus (V-4) conté dintre del terme logarítmic una sèrie de paràmetres que a més de justificar la resposta no lineal de l'elèctrode, provoquen que la bondat de l'ajust depengui en gran mesura del senyal absolut (alçada de pic). Així, sensors amb variacions relatives de senyal idèntiques però un senyal absolut diferent generen valors en l'ajust diferents. Aquesta és una característica molt important de totes les regressions diferents de la lineal (V-1).

Per a l'elèctrode de nitrat pertanyent a la família T8/DBP, representat a la Figura V.31, el calibratge que s'obté inicialment és

$$E = (-45 \pm 9) + (78 \pm 5) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'0280 \pm 0'0024) C_{\text{Cl}^-} + (3'1 \pm 0'9)]$$

Mentre que incorporant el punt teòric (0'0, 0'0, 0'8), l'ajust es modifica de forma poc significativa

$$E = (-57 \pm 7) + (84 \pm 3) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'029 \pm 0'003) C_{\text{Cl}^-} + (4'5 \pm 0'9)]$$

Aquest sensor presenta unes característiques bastant diferents als dos anteriors que es poden derivar d'un important fet: les alçades de pic obtingudes amb els elèctrodes T8/DBP són sensiblement menors als de les dues famílies estudiades amb anterioritat. Quan es realitza el càlcul d'una recta amb dos patrons, l'ajust dels paràmetres A i B d'una equació tipus (V-1), presenta un valor del pendent B només funció de l'increment de senyal observat, essent el terme independent A funció del valor absolut d'aquest senyal. Però per al cas d'un ajust no lineal, tipus (V-2, V-3 i V-4), el terme B és funció de l'increment de senyal i del valor absolut d'aquest. Això és degut a l'existència de paràmetres dintre del terme logarítmic. Així, per a alçades de pic baixes, cal esperar que el valor dels termes tipus C i LD_{ap} siguin elevats, com és el cas que ens ocupa on el límit de detecció és de 4'49 ppm de NO_3^- i el coeficient de selectivitat és el més elevat de tots. El fet que el límit de detecció no sigui zero en el primer ajust, a diferència dels dos casos anteriors, està també causat per aquest fenomen. La posició dels diversos patrons per aquesta família és més escaient, ja que la distància en termes d'alçada de pic entre el patró de nitrat-clorur més petit (0'0 ppm Cl^- + 1'0 ppm NO_3^-) i el punt teòric seleccionat és menor per aquest elèctrode que per als de les famílies T8/NPOE i Ni-I. Per tant, cal esperar, com així succeeix, una millor aproximació de LD_{ap} en el primer ajust al valor real proporcionat pel segon càlcul. A més, els resultats confirmen fets ja establerts en l'estudi dels elèctrodes de configuració convencional com són: un major límit de detecció (Taula V.9) i una major interferència del clorur per aquesta família (Taula V.10-14). El pendent observat és clarament supranernstiana, però cal buscar la raó en l'elevat valor dels paràmetres continguts al logaritme. Si es prenen els dos punts de coordenades [150 ppm Cl^- , 10 ppm NO_3^- , 51'22 mV] i [150 ppm Cl^- , 30'0 ppm NO_3^- , 79'81 mV] la recta que els uneix té un pendent de 59'9 mV/dèc, valor pràcticament ideal. Aquest valor es veu incrementat al realitzar qualsevol tipus d'ajust no lineal per les raons ja esmentades.

Les conseqüències que es deriven de totes aquestes observacions són diverses:

- *les característiques de resposta del sensor determinen la distribució òptima dels patrons;
- *la distribució dels patrons modula la validesa dels paràmetres ajustats;
- *les coordenades exactes del punt teòric cobren importància en funció de les característiques de resposta del sensor, especialment quan s'obtenen alçades de pic reduïdes;
- *la interpretació dels resultats d'un ajust o regressió, que és una simple operació matemàtica,

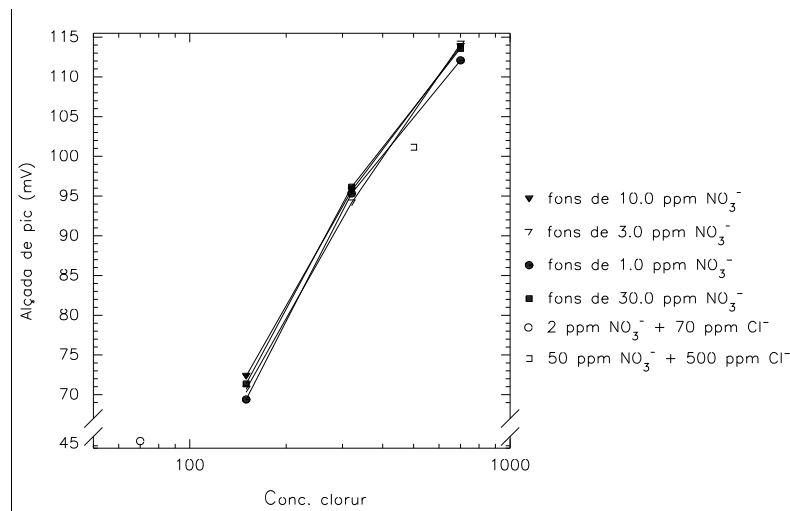


Figura V.32 Calibratge d'un elèctrode de clorur amb diferents concentracions de nitrat i clorur

requereix d'un criteri químic de validació.

Resta ara avaluar la resposta de l'elèctrode de clorur (Figura V.32) pel mateix procediment. Es realitza el càlcul de la corba amb els punts obtinguts experimentalment, i posteriorment es torna a realitzar l'ajust amb el punt teòric addicional. Per a l'elèctrode de clorur els resultats són

$$E = (-83 \pm 10) + (69 \pm 4) \log [C_{\text{Cl}^-} + (0'2 \pm 0'5) C_{\text{NO}_3^-} + (16 \pm 3)]$$

i amb el punt teòric (0'0, 0'0, 0'8)

$$E = (-83 \pm 9) + (69 \pm 3) \log [C_{\text{Cl}^-} + (0'2 \pm 0'5) C_{\text{NO}_3^-} + (16 \pm 3)]$$

Els valors dels paràmetres són idèntics en un i altre cas. L'única millora observable es troba en la disminució de l'error. La distribució dels patrons, des del punt de vista del sensor de clorur és òptima, però l'elevat error que acompanya a $K_{\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-}$ indica el contrari. Per reduir aquest error seria necessari un major nombre de patrons combinats i estendre el calibratge a una zona més àmplia. Per altra banda, aquest valor del coeficient de selectivitat potenciomètrica és relativament elevat, i la seva poca importància dintre del terme logarítmic és només deguda als baixos valors de $C_{\text{NO}_3^-}$ i els relativament més grans de C_{Cl^-} i LD_{ap} . En termes absoluts es pot pensar en un principi que aquest valor del coeficient de selectivitat potenciomètrica es mostra en contradicció amb resultats anteriors que assenyalen una molt baixa interferència de NO_3^- sobre l'elèctrode de clorur, però l'error que acompanya al coeficient també inclou el valor de zero. En última instància sembla que aquest valor és artificial, forçat pel model d'ajust imposat. És lògic suposar que un model del tipus (V-3) sense el coeficient de selectivitat potenciomètrica ajustaria prou bé les dades i així s'obté

$$E = (-82 \pm 9) + (69 \pm 4) \log [C_{\text{Cl}^-} + (16 \pm 3)]$$

L'error que acompanya als paràmetres, comparats amb els anteriors i, el valor d'aquests, corroboren la suposició plantejada: no és necessari l'ajust del terme $K_{\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-}$ per aquest elèctrode de clorur. El

terme $C(= 15'9)$ engloba LD_{ap} i la possible interferència de nitrats sense cap diferència significativa. D'aquesta forma es simplifica el model de resposta que tot indica que estava sobreparametritzat. El nombre de paràmetres ajustats estava per sobre dels que realment són necessaris, segons indiquen les dades per al cas del clorur. El pendent, com fins ara ha mostrat aquest sensor, és supernernstia.

5.7.3 Calibratge combinat. Model de resposta en superfície (RSM)

Com s'ha comentat a l'apartat anterior, un dels principals problemes a l'hora de realitzar un calibratge consisteix en distribuir els patrons emprats de forma que permetin la determinació de les mostres reals mitjançant unes dades de calibratge precises i exactes. El coneixement de l'interval de concentracions habitual a les mostres reals ens permet preparar una sèrie de patrons dintre d'aquest marge. En el nostre cas, s'acota la concentració de clorur a les mostres entre 1'0 i 1000 ppm, i la de nitrat entre 0'1 i 100 ppm. Tots dos intervals comprenen tres dècades de concentració. Una vegada establerts els límits es distribueixen els patrons de forma aleatòria (Figura V.33). Aquest fet no es compleix a l'anterior calibració on majoritàriament els patrons eren regularment distribuïts. Ara s'ha tingut en compte l'ajust a realitzar, principalment, pel que fa referència a l'ajust de termes "creuats", o sigui, termes dependents d'alguna forma de les dues variables, com és el cas del coeficient de selectivitat. Aquest coeficient s'ha suposat en molts estudis com una constant. Com es va veure en §5.4.2, no succeeix així en el cas dels elèctrodes de nitrat i la interferència de l'ió clorur. El coeficient varia amb l'activitat de l'ió clorur. El següent estudi, comprova la validesa d'una i altra aproximació.

El primer tipus de regressió que es realitza sobre les dades obtingudes, considera $K_{X,Y}^{pot}$ com una constant, expressió (V-4). No s'addiciona cap punt teòric al considerar la distribució de patrons com a suficient per determinar LD_{ap} . El nou tipus d'expressió proposat considera $K_{X,Y}$ com una funció de la concentració/activitat de l'ió interferent (§5.4.2). En el model s'introdueix aquesta dependència trobada per al cas del nitrat, suposant un comportament lineal del tipus (Taula V.15)

$$\log K_{X,Y} = K'' + d \log C_Y$$

recta que es pot transformar en

$$K_{X,Y} = (K' C_Y)^d$$

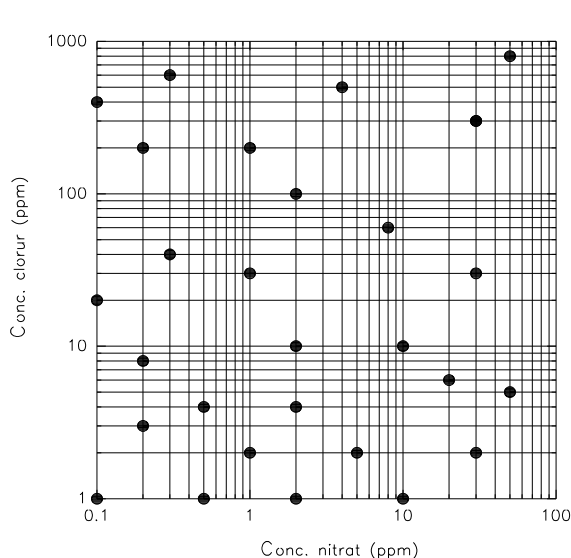


Figura V.33 Projecció sobre el pla i a escala logarítmica de la distribució dels patrons per al calibratge combinat

substituint en (V-4), s'obté

$$E = A + B \log [C_X + K^d (C_Y)^{d+1} + LD_{ap}]$$

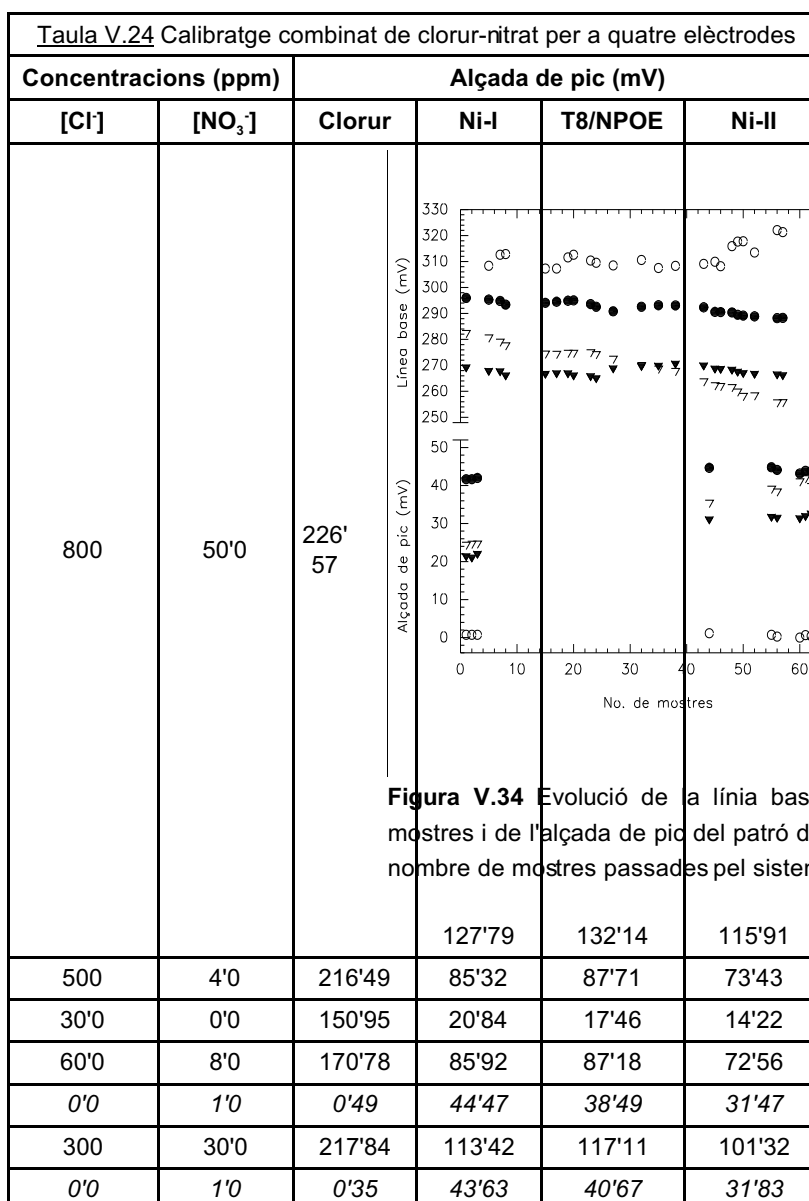
o el que és el mateix

$$E = A + B \log [C_X + K' (C_Y)^d + LD_{ap}] \quad (V-5)$$

Tots dos models de resposta, (V-4) i (V-5), s'apliquen d'igual forma als sensors de nitrat i clorur, indicant l'error de cadascun dels paràmetres junt al seu valor (Taula V.25). Per al cas del clorur, és arriscat l'aplicació dels models corresponents a V-4 i V-5, perquè les dades obtingudes fins al moment semblen indicar que no són aquests els models seguits (la interferència de nitrat sobre l'elèctrode de clorur no sembla significativa), però es comprova. A més, es comparen els resultats, a fi de seleccionar l'expressió més adient per incorporar-la al sistema automàtic d'autocalibració de l'equip final. Són clares les preferències pel model més senzill, amb un menor número de paràmetres, tant com per facilitar la calibració interna de l'equip com per simplificar el seu protocol de manteniment. La importància de l'elecció del tipus d'expressió que s'incorporarà al sistema, resideix en què el model seleccionat determinarà el nombre de patrons necessaris per al normal funcionament de l'equip automatitzat. Per aquesta experiència es manté la mateixa configuració però es substitueix l'elèctrode T8/DBP per un basat en la membrana de Ni-II. Les dades d'aquest calibratge es presenten en la Taula V.24. Totes les mesures són la mitjana de dos valors.

Taula V.24 Calibratge combinat de clorur-nitrat per a quatre elèctrodes

Concentracions (ppm)		Alçada de pic (mV)			
[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	Clorur	Ni-I	T8/NPOE	Ni-II
0'0	1'0	0'73	41'79	24'32	21'33
40'0	0'3	156'19	31'45	20'14	17'49
1'0	2'0	22'1	55'26	41'72	35'61
30'0	1'0	148'08	45'49	32'37	27'85
2'0	5'0	41'60	74'72	67'25	55'77
30'0	30'0	154'52	115'07	115'07	90'8
4'0	2'0	69'19	56'66	49'73	40'54
2'0	1'0	36'53	42'79	33'35	27'46
100	2'0	181'74	65'82	60'98	50'06
4'0	0'5	67'42	31'81	21'75	18'67
3'0	0'2	54'5	18'53	10'64	9'50
200	1'0	197'82	63'87	58'58	48'79
0'0	1'0	1'15	44'66	35'18	30'91
400	0'1	220'30	66'05	64'96	54'45
600	0'3	220'77	75'41	75'43	63'41
300	30'0	203'37	115'24	116'35	100'81
200	0'2	196'12	52'66	51'30	41'73



A la taula, i en cursiva, es troben també les dades per a un patró de 0'0 ppm clorur+ 1'0 ppm de nitrat que s'utilitza com a patró de control de l'evolució de la resposta dels elèctrodes amb el temps. La Figura V.34 mostra aquesta evolució en termes de la línia base i l'alçada de pic del patró de control. Com ja queda palès a la figura, sobretot a la línia base (part superior) durant aquest calibratge, l'elèctrode de clorur mostra oscil·lacions de la línia base, que també s'observen a les petites alçades de pic del patró. Aquest sensor, en pràcticament tots els patrons, proporciona senyals molt elevats creant problemes a l'hora de recuperar el potencial de la línia base.

L'elèctrode de la família T8/NPOE ressenya una clara tendència a incrementar l'alçada de pic i disminuir la línia base, indicant el que sembla ser una lenta estabilització del sensor. El sensor de Ni-I és el més estable en tots dos indicadors. La diferència en temps entre el primer i l'últim patró, és aproximadament de cinc hores i mitja. Aquesta dada ens pot servir per determinar el temps que ha de transcórrer entre els autocalibratges de l'equip quan estigui funcionant en règim autònom,

tenint en compte la deriva característica d'aquests dispositius en sistemes de flux (§1.3.2.1).

5.7.3.1 Resultats

*Elèctrode de clorur:

En representar les dades d'aquest sensor (Figura V.35) ja és apreciable la poca interferència provocada pel nitrat en l'interval de concentracions en què es calibra. Els punts són distribuïts entorn de la recta de fórmula

$$(26'7\pm 2'2) + (76'5\pm 1'6) \log C_{Cl^-}$$

i les dades de la regressió són: $n=30$; $r^2=0'978$; $S_{x/y}=9'94$. S'han exclòs del càlcul els punt de concentració zero de clorur, corresponents al patró de control. L'ajust és acceptable però, és més correcte el model basat en l'equació (V-3) que té en compte **tots** els punts

$$(21\pm 4) + (78'7\pm 2'5) \log [C_{Cl^-} + (0'47\pm 0'09)]$$

i en conseqüència el límit de detecció segons la definició IUPAC és de 0'7 ppm. Els resultats són molt diferents als obtinguts en els primers calibratges d'aquest elèctrode, on vàrem trobar límits de detecció superiors a 10 ppm. També observem que el pendent ha augmentat. La raó es pot tornar a buscar en les alçades de pic: al comparar les dades de les Figures V.25, V.27 i V.32 s'aprecia el fort increment d'alçada, que com s'ha explicat influeix decisivament en el valor, precisió i exactitud dels paràmetres ajustats. Aquesta major sensibilitat repercuteix en un menor límit de detecció. Un altre factor determinant és l'interval de concentracions abastat. Si s'utilitza el model de resposta del sensor basat en l'equació (V-4) obtenim que

$$E = (21\pm 4) + (79\pm 3) \log [C_{Cl^-} + (0'004\pm 0'017) C_{NO_3^-} + (0'46\pm 0'09)]$$

El valor dels paràmetres és molt semblant a l'anterior regressió. Això sembla lògic tenint en compte que el valor de K_{Cl^-,NO_3^-} és molt petit i que, en aquesta experiència, els patrons s'han distribuït millor que en la realitzada a §5.7.2.3. Quantitativament hi ha poca diferència entre un model i altre: (V-3) i (V-4). Aquesta petita diferència, el model (V-4) intenta explicar-la amb el terme del coeficient de selectivitat

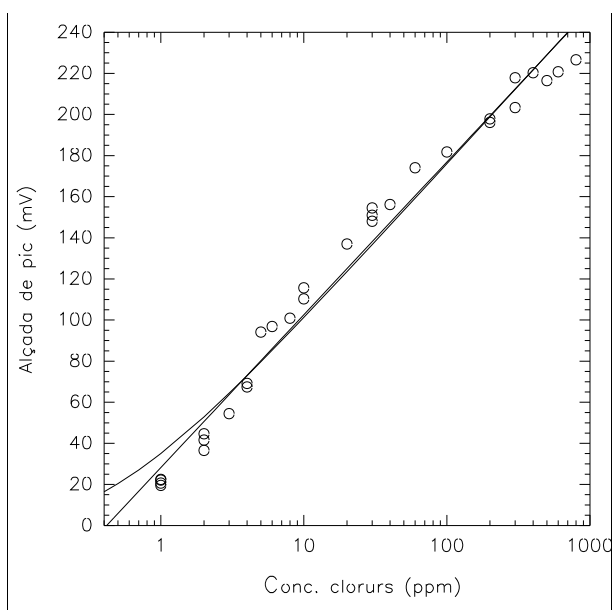


Figura V.35 Calibratge combinat de l'elèctrode de clorur. Es representen els punts, la recta i la corba tipus (V-3) ajustades.

potenciomètrica, però com ja indica l'error associat al coeficient, el model escollit sembla forçar l'ajust. S'ha afegit un terme més al model per explicar millor els resultats però, la informació que ens aporta és nul·la. Això comporta que el sensor de clorur en aquest interval de concentracions estudiat segueixi bàsicament el model descrit per l'equació (V-3) ja que el nitrat no interfereix el seu senyal. La semblança entre tots dos models queda palesa a partir del significat químic del paràmetre $C (= LD_{ap} + \sum K_{i,j} C_j)$. En el nostre cas el terme sumatori és molt petit i, l'ajust d'aquest serà molt imprecís, al contrari que si s'intenta ajustar un terme global C. Per tant, el model seleccionat per a l'elèctrode de clorurs és el més senzill, tres paràmetres A, B i C, corresponents al model (V-3).

*Elèctrodes de nitrat:

A la Taula V.25 es presenten els resultats de tots tres elèctrodes i els càlculs obtinguts per als diferents models (V-3), (V-4) i (V-5) en estudi. El valor entre parèntesis indica l'error estàndard relatiu expressat en percentatge.

Taula V.25 Dades de les regressions no lineals per als sensors de nitrat						
Família	Model	Paràmetres (E,%)				
		A	B	LD_{ap} (C)	K^{pot} (K')	d'
Ni-I	V-3	36'21 (14'6)	52'65 (8'5)	0'53 (40'0)	--	--
	V-4	39'45 (1'3)	50'04 (0'9 _s)	0'15 (9'8)	0'0080 (3'5)	--
	V-5	39'44 (1'3)	50'04 (0'9 _s)	0'16 (10'5)	0'0076 (16'7)	1'008 (3'0)
NPOE	V-3	20'93 (42'1)	61'91 (11'2)	0'82 (46'6)	--	--
	V-4	25'47 (8'0)	58'37 (3'0)	0'29 (22'2)	0'0112 (9'3)	--
	V-5	25'38 (8'1)	58'33 (3'0)	0'32 (22)	0'0074 (49'0)	1'079 (8'0)
Ni-II	V-3	12'57 (67'1)	57'41 (11'1)	1'08 (42'3)	--	--
	V-4	17'65 (9'5)	53'60 (2'5)	0'47 (15)	0'0108 (7'5)	--
	V-5	17'51 (9'7)	53'62 (2'5)	0'50 (15'1)	0'0069 (44'3)	1'082 (7'2)

Per tots els elèctrodes, els dos últims models presenten una millora en l'ajust dels paràmetres reflectit en una notable disminució de l'error associat a cadascun d'ells. Després de tot caldria esperar que el model més parametritzat proporcionés els millors resultats. Tanmateix, no existeix diferència apreciable entre els valors obtinguts per les expressions (V-4) i (V-5) en tots els seus termes comparables. Àdhuc els errors són pràcticament iguals. A fi de trobar discrepàncies és necessari analitzar l'única gran diferència entre ambdós models: l'explicació de la interferència provocada pel clorur, $K^{pot} C_Y - K' (C_Y)^{d'}$. A mesura que d' s'allunya del valor 1, la diferència entre models és major, o el que és el mateix, la membrana mostra una major dependència respecte la quantitat d'ió interferent en el coeficient de selectivitat potenciomètrica.

Per altra banda, l'error en un i altre cas són diferents, en favor de l'expressió (V-4). Però el fet fonamental es troba en l'interval d'aplicació d'un i altre. Si l'equació (V-5) és l'expressió del model més complet d'aplicació general, en tot el calibratge, el segon model ajustat correspon a una aproximació que es complirà en un interval d'aquest calibratge. Com els resultats no mostren una clara diferència entre ambdós ens decantem pel model més senzill sense una pèrdua significativa d'exactitud i precisió.

Llavors, dels resultats és factible deduir

- 1.- El model (V-3) és insuficient per descriure la resposta d'un elèctrode de nítrat quan hi és present una segona espècie clarament interferent. Contràriament, el sensor de clorur segueix un model de resposta d'aquest tipus ja que el nítrat no interfereix apreciablement en el seu senyal.
- 2.- L'expressió (V-5) és idònia per aplicar-la als elèctrodes de nítrats en una calibració combinada. És, en teoria i de fet, el model més complet.
- 3.- El model descrit per l'equació (V-4) pot ser considerat com una bona aproximació del model (V-5) al proporcionar resultats comparables.
- 4.- De forma addicional a l'item anterior, la major simplicitat de càlcul i menors requeriment de patrons del model (V-4) el fan ser més escaient, des d'un punt de vista pràctic, per a la seva implantació en el sistema final de mesura.

Cal destacar, des d'un principi, la perfecta concordança dels resultats obtinguts en l'avaluació dels elèctrodes tant en sistemes de flux com en configuració convencional (*batch*). Com exemple, i a partir de les diverses regressions realitzades en aquest experiment es confirmen observacions ja realitzades en §5.4.2:

-l'aproximació realitzada, assumint una relació lineal entre el valor del K^{pot} i la concentració d'ió interferent, per obtenir l'expressió (V-5), es compleix més estrictament per a les diverses famílies seguint el següent ordre: Ni-I > NPOE > Ni-II. Això es dedueix de l'error associat a cadascun dels paràmetres.

-a partir del valor del terme d' es pot fer una classificació segons la sensibilitat del coeficient de selectivitat potenciomètrica a la concentració de l'espècie interferent. El resultat és el mateix que vàrem observar a l'avaluació convencional: Ni-II > NPOE > Ni-I.

5.7.3.2 Model de resposta en superfície (RSM)

En el següent apartat es pretén fer una anàlisi diferent de les mateixes dades de la Taula V.24. A partir d'una anàlisi gràfica, pretenem obtenir una visió tridimensional de les expressions fins ara emprades (V-4) i (V-5). Mitjançant l'ajut del programa GRAPHER s'ajusta, a les dades experimentals la millor superfície d'acord amb aquestes. Els resultats no són més que la representació gràfica del ajustos descrits a la Taula V.25 per a les expressions tridimensionals tipus (V-4) i (V-5). Es pren com a exemple l'elèctrode T8/NPOE (Figura V.36). Aquesta gràfica no correspon a una expressió matemàtica i valors concrets, sinó que són simples ajustos gràfics. A més a més, proporcionen un suport de fàcil comprensió per visualitzar la resposta dels elèctrodes. De cadascun dels sensors es podria obtenir una representació similar.

D'una forma molt directa i simple (Figura V.36) es pot veure que la resposta dels elèctrodes de nitrat a l'espècie clorur té clarament un pendent (sensibilitat) inferior a la corresponent a l'ió principal (talls paral·lels a l'eix de concentració de Cl⁻).

Per acabar, cal comentar la distorsió observable en certes zones de la superfície ajustada. Fonamentalment, aquesta és deguda a la manca d'un nombre suficient de punts experimentals per definir exactament la superfície (Figura V.33). Es creen uns forats a on el programa es veu obligat a extrapolar. Els extrems de concentració són zones crítiques en aquest sentit. La conclusió que es pot extreure és la perfecta reconstrucció de la resposta del sistema en funció de les dues variables considerades, les concentracions de nitrat i clorur, i la concordança dels talls paral·lels als eixos de concentració amb el model suposat, l'expressió (V-4). Les equacions aproximades d'aquesta gràfica

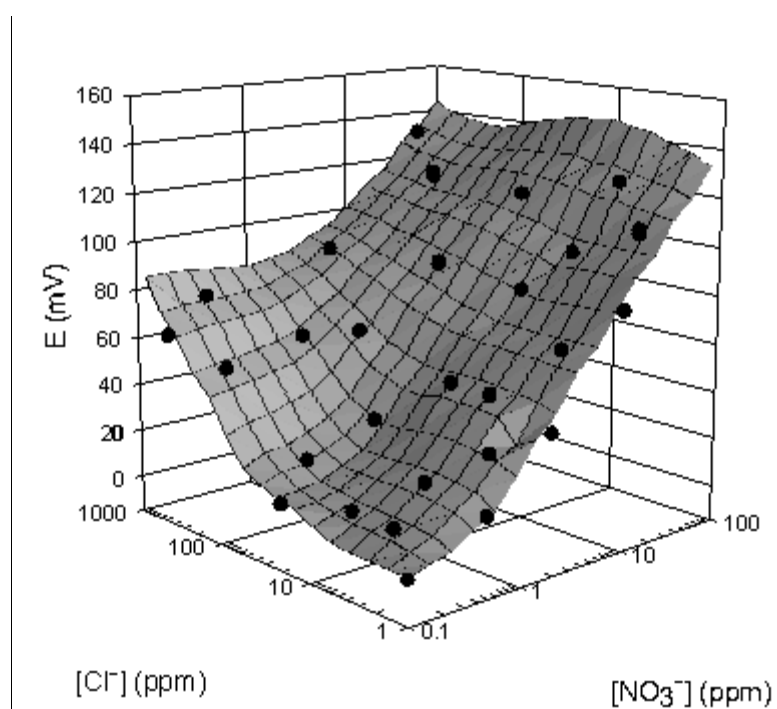


Figura V.36 Superfície de resposta en potencial per a un elèctrode T8/NPOE en funció de la resposta a clorur i nitrat

correspondrien als models

$$E = (25'5 \pm 2'0) + (58'4 \pm 1'8) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'0112 \pm 0'0010) C_{\text{Cl}^-} + (0'29 \pm 0'07)]$$

o de forma més estricta

$$E = (25'4 \pm 2'1) + (58'3 \pm 1'7) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'007 \pm 0'004) (C_{\text{Cl}^-})^{(1'08 \pm 0'09)} + (0'32 \pm 0'07)]$$

5.8 Avaluació amb mostres sintètiques

En aquest apartat es pretén estudiar, bàsicament, el comportament del sistema d'anàlisi proposat amb mostres pseudoreals, de composició parcialment controlada, que permetin identificar i solucionar problemes d'interferències de matriu diferents als ja observats.

5.8.1 Aigua de la xarxa

Com a mostra exemple, per realitzar aquest estudi, s'escull l'aigua de la xarxa de proveïment que arriba al laboratori. Atès que és una aigua apta pel consum humà, el contingut d'ions possible és restringit per unes estrictes normes de salubritat i potabilitat (§1.1.1.2). Així doncs, s'injecta aigua de la xarxa de distribució en el sistema biparamètric, obtenint-se els pics de la Figura V.37.

Els pics per a les diferents famílies d'elèctrodes de nitrat i per al clorur, denoten una distorsió que dificulta el càlcul d'alçada de pic. Aquest problema només és observable amb l'aigua de xarxa, ja que els pics són normals amb els patrons. En diluir aquestes mostres amb aigua bidestil·lada, els dobles pics sorgits als quatre elèctrodes tendeixen a desaparèixer. En augmentar, per addició, la concentració del nitrat en la mostra, la forma bàsica dels senyals es manté però s'incrementa l'alçada dels pics. En acidificar la mostra s'observa una reducció/desaparició de la defomació dels pics enregistrats. Aquestes observacions permeten concloure que l'aigua de la mostra conté una espècie que, excepte per a l'elèctrode de la família T8/DBP, interfereix relativament poc. Aquesta interferència distorsiona, tanmateix, la forma dels pics. També s'observa que la distorsió dels senyals no és constant, varia dia a dia. Totes aquestes observacions porten a la conclusió que l'espècie interferent té propietats àcid-base i/o modifica la seva concentració en contacte amb l'atmosfera. Un altre aspecte a tenir en compte és la interferència causada, ja que aquesta depèn de

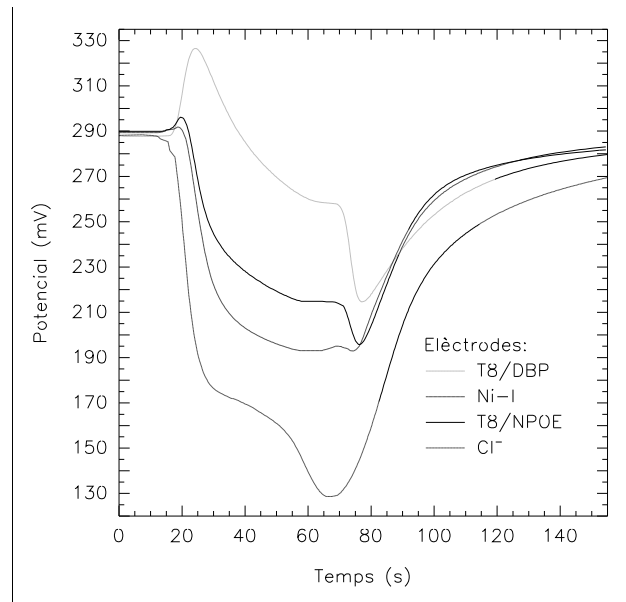


Figura V.37 Pics normalitzats per a una mostra d'aigua de la xarxa dels quatre sensors: Cl⁻, T8/DBP, T8/NPOE i Ni-I

dos termes multiplicats $K_{X,Y} C_Y$ i qualsevol dels dos pot ser el responsable del senyal interferent. És a dir, l'espècie pot ser poc interferent i trobar-se en gran concentració o a l'inrevés, ser molt interferent i ser-hi present en molt petita quantitat. Amb tot això i amb la llista d'espècies que es poden trobar en l'aigua potable troben un parell de potencials candidats: el bicarbonat (HCO_3^-) i el dihidrogenfosfat (H_2PO_4^-). De la primera es tenen dades quantitatives (Taules V.10-14) referents al petit coeficient d'interferència. Respecte de la segona i per similitud amb el monohidrogenfosfat (HPO_4^{2-} , anió estudiat com a component de la dissolució condicionadora) es suposa també una interferència poc important [31]. Totes dues espècies presenten una coneguda i forta dependència amb el pH del medi: ambdues es transformen en espècies divalents a pH elevat i neutres a pH baix. Tanmateix, és només el bicarbonat qui pot variar la seva concentració en funció del grau de saturació entre les fases aire-aigua mitjançant la dissolució de l'anhidrid carbònic (CO_2) atmosfèric a l'aigua. Per aclarir la situació es dissenya una experiència en la que s'injecten en el sistema patrons amb diferents quantitats de HCO_3^- .

5.8.2 Interferència del bicarbonat

En un primer assaig es comparen els pics dels quatre elèctrodes diferents (T8/DBP, T8/NPOE, clorur i Ni-I) a l'injectar tres mostres: aigua de la xarxa i patrons de 85 i 850 ppm de bicarbonat (Figures V.38-41).

Les dades confirmen la influència del bicarbonat sobre el senyal. Els dos patrons de HCO_3^- proporcionen una referència quantitativa del grau d'interferència que s'està avaluant. L'efecte del bicarbonat sobre les diferents membranes no és el mateix. En general, s'observa l'aparició d'un senyal transitori amb un component inicial negatiu i positiu al final respecte del senyal obtingut amb analit. La distorsió és especialment apreciable, tant quantitativament com qualitativa, per a l'elèctrode de nitrat amb el plastificant ftalat de dibutil (DBP). La raó es pot buscar en la interacció del bicarbonat amb els compostos del tipus $-\text{CO}-\text{R}$ [32]. Aquests han estat emprats, d'altra banda, com a ionòfors d'aquesta mateixa espècie i presenten certa similitud estructural amb el plastificant utilitzat per una de les famílies, el DBP, de fórmula $-(\text{COO}-\text{R})_2$. Així, segons aquesta hipòtesi els sensors basats en *o*-NPOE, tal i com succeeix, haurien de mostrar una menor interferència (T8/NPOE i Ni-I). D'aquestes dues famílies, és la basada en el ionòfor de Ni-I la que es veu menys afectada pel bicarbonat. El cas del sensor de clorur és totalment anàleg al de la família T8/DBP, el

concentració màxima habitual en aigua). A partir del doble gràfic es pot veure com per aconseguir una transformació quantitativa del bicarbonat en $\text{CO}_{2(g)}$, el pH ha d'ésser inferior a 4. La primera idea que sorgeix és assolir aquest pH tamponant la solució portadora emprada (dissolució 0'1 M de K_2SO_4). Tenint en compte el pH desitjat, la sal i que les possibilitats són limitades, es pensa en el tampó format per $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a = 1'99$) [34].

En aquest punt de l'experiència cal reflexionar sobre l'efecte d'un pH tant àcid sobre el sensor. L'estudi de la resposta en funció del pH (§5.3) aconsella de forma general no treballar per sota de 3 unitats de pH, però es desconeix totalment els efectes que això provocaria sobre la membrana de l'elèctrode. En aquest cas, les condicions en les quals es realitzà l'estudi de l'interval de pH útil, metodologia convencional, i la configuració FIA amb la dissolució portadora àcida presenten gran similitud. En tots dos casos existeix un contacte continu del medi amb l'elèctrode. A l'estudi esmentat, s'aprecia com el potencial del sensor a la zona àcida és inferior al potencial d'equilibri (que és màxim) per la qual cosa el primer efecte esperat seria una variació dels potencials absoluts (no de l'alçada de pic). Ara bé, de la resta de paràmetres com són: temps de vida, límit de detecció, límit inferior de resposta lineal i sensibilitat, ..., etc., es desconeixen el sentit de la variació en el cas que hi hagi.

5.8.2.2 Avaluació de la dissolució condicionadora tampó

El sistema tampó bisulfat/sulfat que s'utilitza continuarà realitzant a la vegada les funcions de dissolució condicionadora, de forma que no sigui necessari complicar el sistema amb la incorporació d'un nou reactiu. La dissolució condicionadora es prepara a partir de K_2SO_4 sòlid, i mitjançant àcid sulfúric concentrat es modifica el pH fins al valor desitjat. S'assagen una sèrie de valors de pH, sempre al voltant d'un valor no inferior a 2'5 per evitar un medi massa agressiu tant per a la membrana del sensor com per al sistema de gestió de fluids. Degut al pK_a de la sal només existeix un veritable efecte tamponant en un marge de pH entre 1'4 i 2'6 unitats.

S'enregistren els pics per a una mostra d'aigua de xarxa per als quatre elèctrodes (T8/DBP, T8/NPOE, Ni-I i clorur) a tres pH diferents: 3'8, 2'9 i 2'5 (Figures V.47-50). També es representa, per a un pH de 3'8, el pic que sorgeix quan s'atura la bomba a l'arribar la mostra al sensor amb la intenció d'observar com evoluciona el potencial. Els pics enregistrats per tots quatre casos, aturant la bomba, mostren una evolució exponencial totalment normal. Aquest fet ens explica, en base a una explicació cinètica, perquè no es detectà la interferència a l'hora de fer l'estudi amb la metodologia convencional. Només és observable al principi de cada pic (0-15 s inicials) i cal recordar que en configuració convencional la mesura es realitzava als aproximadament tres minuts de trobar-se en contacte mostra i sensor. La parada de flux permet simular les condicions estàtiques de mesura del procediment convencional.

en bicarbonat serà elevat, i les altres dues espècies en una concentració dintre de l'interval normal. Es comparen els resultats per dissolucions condicionadores de dos pH: 3'8 i 2'5 (Figures V.51-54), una on es pugui observar de forma clara la distorsió de la interferència i l'altra que l'elimini totalment. Les diferents figures mostren clarament la desaparició de la interferència que deforma els pics, i pertant, es fixa la composició de la solució condicionadora en 0'1 M de K₂SO₄ i ajustada a pH 2'5.

5.8.3 Elèctrode de nitrat (T8/NPOE) i la nova dissolució condicionadora

Com a conseqüència dels canvis introduïts a la composició de la dissolució condicionadora, per eliminar la interferència del bicarbonat, es realitza un petit reestudi de les característiques de resposta de l'elèctrode de nitrat. Es treballarà en unes condicions diferents a les establertes prèviament i es desconeix l'efecte que un medi tan àcid pot tenir sobre la membrana dels elèctrodes. En primer lloc es calibra un elèctrode de la família T8/NPOE amb la dissolució condicionadora a pH 2'5, utilitzant en aquest cas l'equip AQUANITRA[®] adaptat a les mateixes condicions que es descriuen a §5.7.1 exceptuant el bucle de mescla que és de 25 cm. En aquest experiment els reactius emprats per l'equip, patrons, aigua i dissolució condicionadora es prepararan amb aigua destil·lada. Tot seguit es proporcionen i representen (Figura V.55) les dades del calibratge manual on tots els patrons es mesuren per triplicat

Taula V.26 Calibratge amb dissolució condicionadora àcida (T8/NPOE)			
[NO ₃] (ppm)	Alçada de pic ± S _{n-1} (mV)	Mesura ± S _{n-1} (ppm)	E _r (%)
0'4	5'14 ± 0'23	0'44 ± 0'02	10'0
1'0	10'73 ± 0'12	1'08 ± 0'01	8'0
2'0	16'41 ± 0'52	1'98 ± 0'09	-1'0
5'0	28'13 ± 0'11	5'08 ± 0'04	1'6
10'0	38'04 ± 1'20	9'90 ± 0'77	-1'0
30'0	53'88 ± 0'39	26'17 ± 0'60	-12'8
50'0	63'89 ± 0'34	47'17 ± 0'93	-5'7
100'0	76'27 ± 0'77	96'54 ± 4'27	-3'5

L'equació que utilitza la màquina per subministrar els resultats en unitats de concentració corresponen a un autocalibratge anterior a la calibració manual, i els seus paràmetres són

$$-4'442 + 40'555 \log (C_{\text{NO}_3} + 1'29)$$

Es va realitzar una autocalibració després de l'experiència obtenint-se per aquest la següent expressió

$$-2'929 + 40'813 \log (C_{\text{NO}_3^-} + 1'18)$$

Recordar que els patrons utilitzats per l'equip en la seva autocalibració són P1= 10 ppm i P2= 50 ppm de nitrat. Tots dos autocalibratges (corbes contínua i discontinua, anterior i posterior, respectivament) són representats junt amb els punts experimentals a la Figura V.55. L'ajust del calibratge manual és

$$(-4'6 \pm 1'0) + (40'1 \pm 0'6) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (1'38 \pm 0'11)]$$

Els resultats obtinguts indiquen que el canvi de pH introduït no afecta al funcionament del sistema. Així mateix, l'ús d'aigua destil·lada tampoc sembla afectar a la qualitat de la resposta. Sí que és notable el baix valor del pendent observat, però sembla no afectar a la capacitat de mesura del sensor. Aquest podria ser un dels efectes de treballar en la zona àcida, tot i que hi han altres factors com la disminució de les alçades de pic a la concentració de P2 que podrien provocar el mateix resultat. En definitiva, sembla lògic pensar que existeix un fenomen multicausal que afecta al càlcul dels temes ajustats.

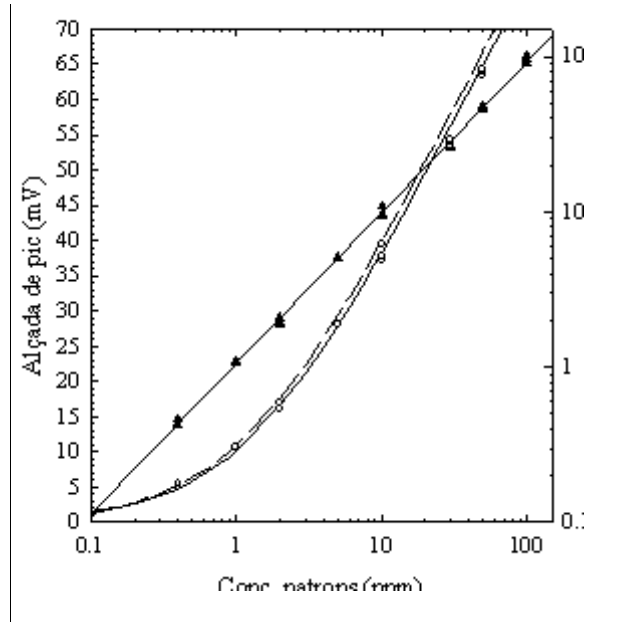


Figura V.55 Ordenada esquerra: calibratge d'un elèctrode de T8/NPOE en dissolució condicionadora ajustada a pH 2'5. Es representen els punts experimentals i les autocalibracions anterior i posterior de l'equip. Ordenada dreta: log conc. mesurada en front del log conc. patrons (recta i triangles).

És important remarcar la rellevància de substituir com a reactiu l'aigua bidestil·lada, d'ús freqüent en treballs de recerca i laboratoris, per simple aigua destil·lada de més fàcil proveïment i d'un preu molt més econòmic, el que permet abaratir notablement les despeses de manteniment de l'equip.

La recta representada en la Figura V.55 és la regressió dels valors dels patrons i dels valors interpolats a partir de l'autocalibratge. Idealment a aquesta recta li correspondrien uns valors de 0 pel terme independent, i de 1 per al pendent. En el cas que ens ocupa s'obté que

$$\log C_{\text{interpolada}} = (0'0 \pm 1'2) + (0'97 \pm 0'03) \log C_{\text{patró}}; r^2 = 0'9991$$

Aquest resultat confirma un adequat funcionament del sistema en les noves condicions assajades.

Una de les característiques més importants dels sensors en la seva aplicació pràctica és el seu temps de vida. Treballant en el nou medi, bastant agressiu pel seu baix pH, aquest temps es pot veure reduït. Per verificar-ho, s'estudia la resposta al llarg del temps d'un elèctrode **nou** de la família T8/NPOE. Durant l'experiència es controla en tot moment el seu estat, mitjançant la determinació

de diferents paràmetres de qualitat de la resposta. Es pretén així observar els possibles efectes que la nova dissolució condicionadora provoca sobre la membrana. El paràmetre que més interessa controlar, per la informació que subministra, és el pendent. Un dels indicadors de la pèrdua de característiques de resposta per part de la membrana és el descens progressiu del valor d'aquest.

L'equip AQUANITRA® es calibra automàticament ajustant una expressió tipus (IV-3) amb les dades d'alçada de pic de P1 i P2. Es programa per realitzar un autocalibratge cada 8 hores durant un període d'un mes. A partir dels valors del pendent obtinguts durant l'experiència es va obtenir la mitjana de $56'38 \text{ mV/dec} \pm 0'25$ ($n=77$; $I^{95\%}_{n-1} = 0'49$; [màx., mín.] = [60'96, 51'58]). És remarcable la constància del seu valor (Figura V.56), i és també apreciable una lleugera tendència a decreïxer, per altra banda totalment lògica. Aquest pendent calculat per l'equip a partir dels dos patrons d'autocalibració, es manté inclús per una relació de patrons diferent. L'abrupte salt a l'alçada de pic pel patró P1, observable amb data 03/06 correspon a un canvi en la concentració de P1, de 10'0 ppm inicialment a 1'0 ppm. A tot l'interval de temps, la concentració de P2 va ser de 50'0 ppm de NO_3^- . En aquesta experiència, es fa palesa un dels grans avantatges de les tècniques FIA com és la compensació de qualsevol deriva del potencial gràcies a la mesura relativa respecta al potencial de línia base [35].

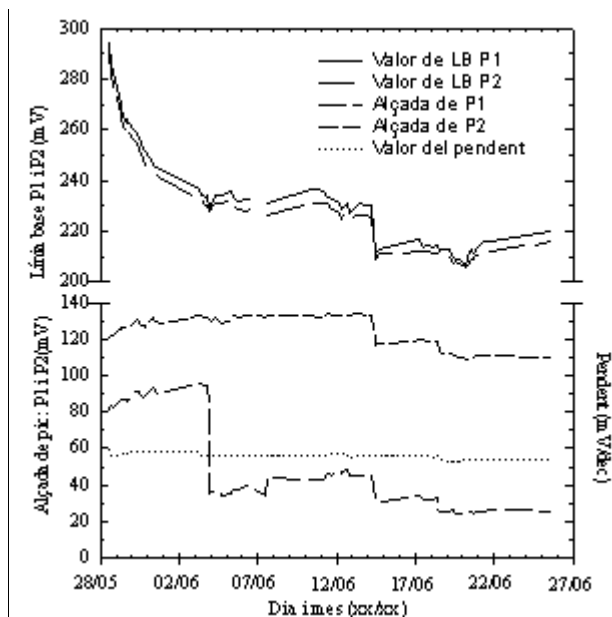


Figura V.56 Evolució de diversos paràmetres per a un elèctrode nou de nitrat (T8/NPOE), treballant amb la solució condicionadora ajustada a pH 2'5 durant un període de temps de 28 dies. LB PX és la línia base del patró PX, i l'alçada de pic d'aquests patrons es representa com PX.

Del valor del pendent obtingut a l'experiència, també s'extreu la conclusió que els baixos valors del pendent fins ara obtingut, semblen derivats del desgast, no deteriorament, dels elèctrodes. També es torna a comprovar el correcte funcionament del sistema en les noves condicions assajades. En conseqüència, i a partir d'aquest experiment, la dissolució condicionadora es prepara seguint les indicacions de §5.8.2.2, sobretot en el que fa referència al pH d'aquesta.

5.9 Validació de l'analitzador

Amb el següent apartat es dona pas a l'últim estudi a què es sotmet el sistema abans de les proves de camp. Es tracta de comprovar el seu estat funcional però amb mostres totalment reals. Aquestes

van ser subministrades pel laboratori de la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí, pertanyent a la Societat General d'Aigües de Barcelona (SGAB). Aquestes mostres corresponen a diferents punts de mostreig distribuïts al llarg del riu Llobregat i els seus afluents (Cardener, Anoia, riera de Rubí,...). Posteriorment a la determinació dels dos paràmetres en estudi: clorur i nitrat, es farà una

patrons (P1, P2 i P3) i la regió on s'espera trobar totes les mostres d'aigua del riu Llobregat. La distribució dels patrons de calibració permet definir una superfície (ajust del model V-4) que conté la regió de la mostra. Amb els tres punts seleccionats, més el punt teòric (0, 0, 0), s'intenta definir tota la superfície de potencials per al sensor de nitrat a l'igual que es va fer a §5.7.3.2. En aquell experiment però, es van utilitzar molts més punts. A fi de simular el màxim possible el que serà el funcionament del sistema final, els patrons de calibració s'injecten només una vegada, sense replicats. Durant la mesura de les mostres es van fer tres calibratges (un a l'inici, un al mig i un al final) a fi de comptabilitzar l'efecte temps/mostres sobre els sensors. Les mostres no van ser sotmeses a cap mena de pretractament ni químic ni físic, i a l'igual que amb els patrons es realitza una única mesura. La següent taula conté les dades referents a les mostres reals

Taula V.28 Dades de les alçades de pic per a les mostres reals				
Mostra	Alçada de pic (mV)			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ 1	NO ₃ ⁻ 2	NO ₃ ⁻ 3
1	109'38	9'73	34'85	40'25
1 Bis	129'70	12'18	38'78	44'06
2	111'53	18'52	49'20	55'75
3	159'34	33'41	63'40	71'98
4	100'23	21'72	51'51	58'07
5	166'49	37'19	67'72	74'19
6	169'46	38'61	73'79	79'70
7	160'51	35'36	66'32	72'82
8	160'17	31'67	61'85	68'27
9	137'86	38'76	73'04	80'22
10	156'00	43'39	79'82	87'15
11	132'02	37'55	72'06	78'97
12	154'70	34'40	66'69	73'21
13	173'55	60'34	103'34	118'80
14	147'60	62'37	62'37	63'49
15	150'87	36'00	67'10	69'82

L'única observació destacable durant l'anàlisi de les mostres fa referència a la mostra marcada amb el número 13, concretament presa a la Riera de Rubí. Aquesta mostra genera pics distorsionats i d'alçada molt elevada en els quatre elèctrodes, fet que dificulta la recuperació de la línia base durant el temps assignat al sistema per aquesta funció. Les característiques d'aquesta mostra, en particular, són la seva terbolesa amb partícules visibles en suspensió, a més d'una coloració grisenca.

Les dades corresponents als tres calibratges realitzats durant l'anàlisi de les mostres es resumeixen a la Taula V.29

Taula V.29 Dades de les tres calibracions realitzades. Alçades de pic (mV)

Calibratge	Patró	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ 1	NO ₃ ⁻ 2	NO ₃ ⁻ 3
1er	P1	129'56	15'04	43'73	48'88
	P2	153'97	11'46	32'31	36'21
	P3	176'76	42'42	75'98	82'69
2on	P1	128'85	14'53	40'81	44'85
	P2	145'15	10'73	29'85	33'81
	P3	174'31	39'25	71'33	76'79
3er	P1	110'92	14'63	39'09	39'91
	P2	128'85	10'73	27'90	28'17
	P3	161'61	38'03	69'62	71'31

Com es pot observar les alçades de pic dels diferents patrons per als quatre sensors tendeixen a disminuir lleugerament amb el temps. Aquest efecte és més significatiu per a l'elèctrode de nitrat de la família Ni-I (NO₃⁻ 3).

Com ja s'ha comentat anteriorment a l'hora de realitzar els càlculs de les expressions de calibració s'afegeix a les dades experimentals el punt teòric de coordenades (0 ppm de clorur, 0 ppm de nitrat, 0 mV) per obtenir els resultats que es presenten a la Taula V.30.

Taula V.30 Expressions ajustades als diferents calibratges i per als diferents sensors

Calibratge:	Sensor:	Expressions ajustades:
1er	Cl ⁻	$47'91 + 50'23 \log (C_{Cl^-} + 0'111)$
	NO ₃ ⁻ 1	$-24'51 + 52'27 \log (C_{NO_3^-} + 0'0153 C_{Cl^-} + 2'944)$
	NO ₃ ⁻ 2	$23'68 + 46'09 \log (C_{NO_3^-} + 0'00833 C_{Cl^-} + 0'306)$
	NO ₃ ⁻ 3	$28'58 + 48'00 \log (C_{NO_3^-} + 0'00788 C_{Cl^-} + 0'254)$
2on	Cl ⁻	$44'15 + 50'12 \log (C_{Cl^-} + 0'132)$
	NO ₃ ⁻ 1	$-18'10 + 45'64 \log (C_{NO_3^-} + 0'0139 C_{Cl^-} + 2'492)$
	NO ₃ ⁻ 2	$21'75 + 43'77 \log (C_{NO_3^-} + 0'00812 C_{Cl^-} + 0'318)$
	NO ₃ ⁻ 3	$25'32 + 45'24 \log (C_{NO_3^-} + 0'00865 C_{Cl^-} + 0'276)$
3er	Cl ⁻	$15'81 + 56'11 \log (C_{Cl^-} + 0'523)$
	NO ₃ ⁻ 1	$-13'93 + 41'81 \log (C_{NO_3^-} + 0'0134 C_{Cl^-} + 2'154)$
	NO ₃ ⁻ 2	$19'68 + 44'23 \log (C_{NO_3^-} + 0'00749 C_{Cl^-} + 0'359)$
	NO ₃ ⁻ 3	$19'93 + 45'63 \log (C_{NO_3^-} + 0'00750 C_{Cl^-} + 0'366)$

Els valors dels diferents paràmetres es poden qualificar de normals, exceptuant els baixos pendents obtinguts en tots els casos. D'altra banda, existeix una major diferència entre els valors del primer i segon calibratge per als nitrats i, entre el segon i tercer calibratge per al clorur. Cal tenir present la major proximitat en temps entre el segon i tercer calibratge.

Només cal aplicar les fórmules de la Taula V.30 a les dades d'alçada de pic (Taula V.28) a fi d'obtenir les concentracions de clorur i nitrat de les diverses mostres analitzades. La forma de procedir és: 1) es calcula la concentració de clorur i 2) a partir del primer pas, es determina la concentració de nitrat compensant la interferència.

En disposar de tres calibratges diferents s'aplica cadascun d'ells a les mostres més pròximes en temps, i s'obté finalment els resultats de la taula següent

Taula V.31 Resultat de les mesures per a les mostres reals				
Mostra	CONCENTRACIONS (ppm)			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ 1	NO ₃ ⁻ 2	NO ₃ ⁻ 3
1	16'8	1'3	1'3	1'3
1 Bis	42'6	1'4	1'5	1'5
2	18'6	3'5	3'2	3'4
3	167	7'3	5'6	6'5
4	13'0	4'8	4'4	4'9
5	232	8'7	6'8	6'8
6	264	9'1	9'7	9'3
7	213	9'4	8'4	9'1
8	207	7'0	6'3	6'8
9	74'0	14'1	13'9	15'4
10	170	17'4	19'5	21'5
11	56'5	13'3	13'3	14'6
12	160	9'4	9'0	9'8
13	452	42'6	64'4	110'2
14	116	10'4	7'2	5'7
15	171	10'2	8'9	8'3

Es marquen en negreta els resultats de la mostra número 13 degut al seu comportament anòmal, que es tradueix en una enorme disparitat en els resultats de nitrat. Aquest fet ens fa dubtar de la seva validesa. Les mostres van ser analitzades el mateix dia, seguint els procediments habituals al laboratori de la Planta de Tractament de la SGAB a Sant Joan Despí. La Taula V.32 presenta de forma comparativa els resultats obtinguts, adjuntant també l'error relatiu en percentatge.

Taula V.32 Comparació dels resultats per a les mostres reals										
Mostra	Concentracions (ppm)						Desviació relativa (%)			
	GSB(UAB).ISE				SGAB Laboratori SJD		Fórmula emprada: [(UAB-SGAB)* 100]/SGAB			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ 1	NO ₃ ⁻ 2	NO ₃ ⁻ 3	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻		
1	16'8	1'3	1'3	1'3	26	--	-35	--	--	--

Taula V.32 Comparació dels resultats per a les mostres reals

Mostra	Concentracions (ppm)						Desviació relativa (%)			
	GSB(UAB).ISE				SGAB Laboratori SJD		Fórmula emprada: [(UAB-SGAB)* 100]/SGAB			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ 1	NO ₃ ⁻ 2	NO ₃ ⁻ 3	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻		
1 Bis	42'6	1'4	1'5	1'5	54	--	-21	--	--	--
2	18'6	3'5	3'2	3'4	31	--	-40	--	--	--
3	167	7'3	5'6	6'5	202	5'6	-17	30	0	16
4	13	4'8	4'4	4'9	26	--	-50	--	--	--
5	232	8'7	6'8	6'8	408	--	-43	--	--	--
6	264	9'1	9'7	9'3	376	7'7	-30	18	26	21
7	213	9'4	8'4	9'1	274	7	-22	34	20	30
8	207	7	6'3	6'8	209	6'7	-1	4	-6	2
9	74	14'1	13'9	15'4	72	--	3	--	--	--
10	170	17'4	19'5	21'5	170	15	0	16	30	43
11	56'5	13'3	13'3	14'6	80	12'1	-29	10	10	21
12	160	9'4	9	9'8	182	8'3	-12	13	8	18
13	452	42'6	64'4	110'2	456	1'5	-1	2740	4193	7247
14	116	10'4	7'2	5'7	190	--	-39	--	--	--
15	171	10'2	8'9	8'3	187	10	-9	2	-11	-17

Desafortunadament, només es disposen de nou valors de comparació per al nitrat en les mostres analitzades. Els protocols d'anàlisi al laboratori de la planta defineixen una cadència menor per al cas del nitrat que per al clorur. Això és degut a la problemàtica particular del riu Llobregat, derivada de l'existència de les mines de sal en explotació, i a la complexitat i lentitud de l'anàlisi cromatogràfic de nitrat.

Com es pot observar, el major error comès en la determinació de nitrat es troba a la mostra número 13 (riera de Rubí), la qual mostrava un comportament atípic durant la seva mesura. No és així per al clorur, per tant, cal pensar en una espècie interferent per a l'elèctrode de nitrat, tot i que la reconeguda complexitat de les mostres d'aquest punt número 13 fan difícil qualsevol tipus d'hipòtesi. Per aquest punt en concret són necessaris estudis específics per donar validesa als resultats. No obstant això, donada la gran variabilitat potencial a les mostres (l'aigua d'aquest punt està constituïda per abocaments industrials i urbans) no es consideren significatives les desviacions observades.

5.9.2 Anàlisi estadística dels resultats

L'objectiu del següent estudi és la comparació dels resultats a fi d'establir el grau de rellevància de les seves diferències. Amb aquesta finalitat s'utilitzen els criteris estadístics comuns com són: el

test t de Student per a mostres aparellades i la comparació de mètodes per regressió lineal [36]. En el primer criteri estadístic, es planteja la hipòtesi de si les diferències aparellades són significativament diferents de 0 per a un nivell de confiança del 95%. Si l'estadístic calculat resulta inferior al valor crític tabulat es rebutja la hipòtesi nul·la, i no és possible establir diferències significatives entre les dues sèries de dades comparades. Mitjançant la regressió lineal es calculen el pendent i l'ordenada per regressió **directa** dels valors obtinguts front als de referència, així com els seus intervals amb el 95% de confiança. La comparació és satisfactòria quan el pendent s'equipara al valor teòric de 1 i l'ordenada a l'origen al valor teòric de 0. És necessari recordar certes suposicions implícites en tota regressió lineal com són: la independència dels residuals i la seva distribució normal, l'existència d'una relació lineal entre les variables, l'error de la variable independent (abscissa) és insignificant en front de l'error de la variable en ordenades, condició d'homocedasticitat (la precisió del mètode no varia), i que totes les dades provenen d'una mateixa població.

5.9.2.1 Sensor de clorur

Els 16 resultats obtinguts en la determinació d'ió clorur, mostrats a la Figura V.58 (regressió directa), subministren uns valors de comparació resumits a la Taula V.33. Respecte al primer test estadístic aplicat, cal comentar que no és el més idoni per a la comparació de dades on l'interval de concentracions sigui massa ampli [36]. En el cas dels clorurs, no així per nitrats, aquest interval abasta més d'una dècada de concentracions, el que podria explicar el resultat positiu del test.

Taula V.33 Comparació estadística dels resultats per a l'ió clorur			
Mètode estadístic	Valor dels paràmetres (al 95%)	Diferències significatives al 95% de confiança?	Diferències significatives al 99% de confiança?
Prova t per a mostres aparellades	$t_{\text{calc}} = -2'93$, $t_{\text{tab}} = 2'13$; $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$.	SÍ	NO
Regressió directa $[\text{Cl}]_{\text{UAB}}$ vs $[\text{Cl}]_{\text{SGAB}}$	ordenada= 17 ± 43 pendent= $1'12 \pm 0'23$ $r = 0'941$	NO	NO

Per la regressió directa, tot i que els resultats són acceptables per un grau de significació del 95% cal ser crítics amb l'elevat valor dels errors. Dels resultats se'n desprèn que els mètodes només són comparables a l'assumir que el major error es troba en la determinació realitzada amb els elèctrodes selectius d'ions. L'origen d'aquests errors pot provenir dels tres calibratges utilitzats en la mesura de clorur. En ajustar una equació del tipus (V-3) utilitzant les concentracions obtingudes pel mètode de referència (volumetria) i les alçades de pic per a les mostres de la Taula V.28, s'obté un calibratge del sensor de clorur que es pot prendre com de referència i representat a la Figura V.59