

6. ANALITZADOR MULTIPARAMÈTRIC

Actualment, un dels problemes de major importància en relació amb els recursos hídrics és el procés d'eutrofització provocat per l'activitat humana (§1.1.2.1). Aquesta eclosió de vida a partir d'un excés de nutrients (nitrogen i fòsfor) en el medi té la seva vessant natural originada bàsicament per l'erosió, i és especialment crítica en aigües estanques. Però, ha estat l'home qui ha donat lloc a l'anomenada eutrofització cultural a l'accelerar aquest fenomen fins a convertir-lo en una greu dificultat afegida a l'hora de potabilitzar o utilitzar una aigua. La problemàtica neix de l'abús en la utilització a l'agricultura dels fertilitzants inorgànics (fosfat i nitrat) -excessos que són lixiviat posteriorment a la hidrosfera- i de l'abocament d'aigües residuals urbanes als cursos naturals.

El control del fenomen d'eutrofització requereix, des d'un punt de vista químic, el seguiment de les espècies químiques pertanyents als cicles biogeoquímics d'alguna manera limitants. En funció del medi, aquests cicles són típicament el del nitrogen (al mar) o el del fòsfor (als llacs i embassaments). La monitorització dels cicles naturals, i la important influència de l'home sobre aquests, pot contribuir a solucionar de forma definitiva el problema, no tan sols pel control exercit sinó també pels coneixements que aportaria.

Dins d'aquesta línia preventiva i d'investigació, el sistema d'anàlisi automàtic, que es denominarà comercialment AQUAMULTI (dintre de la sèrie AQUA/MCA), pretén realitzar de forma automatitzada la determinació en aigua de diversos ions d'interès medi ambiental (nitrat, amoni, clorur i fosfat). A l'igual que tots els seus antecessors, els requeriments de l'anàlitzador a desenvolupar són els fonamentals d'un equip automàtic que ha de dur a terme la seva tasca en camp, amb un règim autònom d'operació mínim d'entre una setmana i quinze dies, i unes especificacions tècniques òptimes per assolir el seu objectiu (ampli interval de mesura, robustesa, simplicitat, baix consum de reactius, ...). Així, es segueix la pauta ja definida en capítols anteriors, amb el disseny i la construcció d'un primer prototipus de l'equip que serà optimitzat als laboratoris de la Universitat. Un segon pas portarà a la seva validació inicial als mateixos laboratoris. Posteriorment, es validarà instal·lat en condicions de camp. Com a últim pas, es procedirà a la seva construcció en sèrie i comercialització final.

Paral·lelament a aquestes etapes es pretén iniciar un canvi en la filosofia en quant al disseny instrumental dels equips. Les modificacions són relacionades amb un canvi també en la filosofia d'utilització d'aquests equips: es tracta, no tan sols, d'apropar els analitzadors al procés que estan controlant, sinó, anar més enllà, i dotar-los de mobilitat. En definitiva, es pretén iniciar el desenvolupament d'un equip portàtil, autònom capaç de realitzar la mesura virtualment *in situ* i *in-line*. Amb aquest objectiu, el present capítol també conté uns primers estudis realitzats amb microconduïts [1-2], que a *grosso modo* es poden definir com un primer esglaió en la miniaturització dels sistemes FIA. En el nostre cas, la vessant de miniaturització d'aquests sistemes és tan important (de cara a un equip portàtil) com per ser-ho la simplificació instrumental que aquesta modificació implica (§6.4).

Aquest capítol descriu l'estat de desenvolupament actual d'aquest nou analitzador automàtic. S'han assolit les dues primeres fases de desenvolupament, existint ja un primer prototipus, a on s'ha iniciat l'escalat cap a un equip miniaturitzat, instal·lat als laboratoris del GSB (UAB, Bellaterra). En aquests moments es troba sotmès als estudis preliminars de cara a la resolució dels problemes emergents, el que podríem dir constitueix la primera fase d'optimització.

6.1 Disseny i avaluació de l'equip

Es va realitzar, a partir de l'experiència acumulada, un primer disseny de l'equip (Figura VI.1), a partir del qual l'empresa Adasa Sistemas, S.A. construï un prototipus inicial de l'anàlitzador AQUAMULTI. Aquest incorpora, com a bases fonamentals, els esquemes dels dos analitzadors ja desenvolupats i operatius: AQUANITRA[®] i AQUAMONIA[®]. Així mateix, el nou sistema integra també un sensor potenciomètric per a la determinació de l'anió fosfat (dihidrogenfosfat, H₂PO₄⁻).

complementarietat i/o compatibilitat entre el disseny de l'equip AQUANITRA[®] i el disseny del nou sistema a incorporar, corresponent a l'anàlisi d'ió fosfat. Globalment això simplifica la implementació de tots dos esquemes dintre de l'analitzador. Les tres determinacions (nitrat-clorur i fosfat) tot i fer-se amb sensors i moments diferents comparteixen una sèrie de línies de circulació de líquids, conformant un bloc diferenciat (bloc 2). També cal destacar que aquesta complementarietat i coexistència és parcial, ja que part dels reactius emprats en una i altra determinació distorsionen la següent.

Per tant, la descripció general del sistema seria: un sistema automàtic basat en la tècnica FIA amb detecció potenciomètrica, ús d'elèctrodes selectius d'ions (ESI en configuració tubular), divisible en tres subapartats (senyalats a la Figura VI.1) com són:

a) Bloc de mostreig i calibració. Element comú a la mesura de tots els paràmetres constituït pel sistema de distribució (H₂O bidestil lada, mostra i dissolucions patró, P_i). Tot seguit trobem un punt de confluència que en funció de quina de les dues bombes estigui en marxa determina a quin dels dos blocs de determinació es dirigeix el flux principal.

b) Subsistema del paràmetre amoni. Correspon al bloc 1 i inclou una bomba peristàltica pròpia. Replica el funcionament de l'analitzador AQUAMONIA[®]. Aquest és temporalment el primer ió analitzat. El punt final de sortida (residu o desguàs) s'uneix a l'altra bloc a fi de compartir un mateix senyal de referència (E_{ref}) proporcionat per un elèctrode de referència. Els valors dels paràmetres del sistema de gestió de fluids i la composició de les dissolucions són les següents:

Taula VI.1 Característiques del sistema d'anàlisi per a l'ió amoni de l'equip AQUAMULTI			
	Solució portadora I	Solució portadora II	Solució bàsica
Composició	0'01 M de TRIS pH= 7'4	H ₂ O bidestil lada	1 M d'hidròxid sòdic (NaOH)
Cabal (mL/min)	0'5	1'5	0'25
Altres	Volum de mostra/patró injectat= 1'0 mL (t _{inj} = 40 segons)		

c) La determinació dels altres tres ions es realitza després de la d'amoni. Llavors, es centra l'activitat de l'equip en el bloc 2, on s'analitza primer el parell nitrat-clorur i, posteriorment, el fosfat. Una vegada la bomba es posa en marxa, s'inicia l'anàlisi. En aquell mateix instant, la vàlvula (V₁) canvia de posició de forma que circuli la dissolució condicionadora (Taula VI.2-3) de l'anàlisi corresponent (primer el K₂SO₄ i després el KC₈H₅O₄). La posició de la següent vàlvula (V₂) condueix la dissolució resultant de la mescla, ja sense bombolles, cap al detector adient (primer els elèctrodes de NO₃⁻ i Cl⁻, després l'elèctrode de fosfat). Les característiques més importants per a l'anàlisi de nitrat-clorur són:

Taula VI.2 Característiques del sistema d'anàlisi per a nitrat-clorur de l'equip AQUAMULTI		
	Solució condicionadora I	Solució portadora
Composició	0'1 M de K_2SO_4 pH= 2'4	H ₂ O bidestil lada
Cabal (mL/min)	1'0	1'0
Altres	Volum de mostra/patró injectat= 0'33 mL (t_{inj} = 20 segons)	

Per al cas del fosfat, només variem la dissolució condicionadora:

Taula VI.3 Característiques del sistema d'anàlisi per a l'ió dihidrogenfosfat de l'equip AQUAMULTI		
	Solució condicionadora II	Solució portadora
Composició	0'025 M de biftalat potàssic (KHP)	H ₂ O bidestil lada
Cabal (mL/min)	1'0	1'0
Altres	Volum de mostra/patró injectat= 0'33 mL (t_{inj} = 20 segons)	

La utilització per part dels quatre sensors d'un mateix senyal de referència (elèctrode de referència) és un punt important de cara a la simplificació instrumental de l'analitzador, encara que no podem oblidar l'estalvi econòmic addicional que això suposa.

El prototipus de l'analitzador, a l'igual que la resta dels equips automàtics, és comandat per un microprocessador que a través del programa de control permet definir i fixar les variables de funcionament de l'analitzador: temps d'anàlisi (t_{est} , t_{mes} i t_{inj}), temps entre anàlisis de mostres i d'autocalibració, nivells d'alarma, ... i molts altres paràmetres que transfereixen el control total a l'usuari final. L'autocalibració es realitza amb dos patrons (amoni i fosfat) o tres patrons (nitrat-clorur), amb l'ajust d'un model de resposta tipus (V-3) (amoni i fosfat) i (V-4) (nitrat-clorur).

6.1.1 Construcció del prototipus

El primer prototipus construït per Adasa Sistemas, S.A. segueix el disseny inicialment proposat però, utilitzant elements instrumentals ja adaptats per a un funcionament autònom, a més de ser de fàcil accés i baix cost. L'equip es va instal·lar als laboratoris del Grup de Sensors i Biosensors per a la seva optimització.

Les primeres experiències van permetre detectar problemes associats amb l'electrònica de control de l'equip. L'EPROM (*Erasable Programmable Read-Only Memory*, memòria de només lectura programable i borbable) de l'analitzador, encarregada de controlar el seu funcionament mitjançant el software adient, es troba saturada degut a la gran demanda de memòria exigida pel sistema multiparamètric. Això es deriva d'un augment considerable de la complexitat instrumental respecte als anteriors analitzadors. Aquesta problemàtica es tradueix en un funcionament anòmal de l'equip

amb diversos errors (no emmagatzema les dades, càlculs erronis, ...). La solució donada fou la descongestió de l'EPROM sacrificant capacitat d'emmagatzematge de dades històriques d'anàlisi i d'autocalibració.

Un altre dels problemes detectats durant la primera presa de contacte va ser la necessitat d'individualitzar cadascuna de les línies de connexió a terra per evitar l'aparició de bucles de presa de terra que indueixen nivells de soroll molt elevats a la senyal, així com la interrelació entre senyals provinents de diferents elèctrodes.

6.1.2 Resultats previs

Una vegada solucionats els problemes més immediats i bàsics per poder posar en marxa l'equip s'observen dues anomalies en el funcionament de l'equip a l'analitzar una mostra que conté tots quatre ions en unes concentracions de: 300 ppm d'ió Cl^- , 10 ppm d'ió NO_3^- , 0,1 ppm d'ió NH_4^+ i 2 ppm d'ió H_2PO_4^- .

La primera d'aquestes anomalies és relacionada amb la resposta de l'elèctrode d'amoni. El senyal enregistrat, i visible a través de la gràfica proporcionada per l'analitzador, té la forma descrita per la Figura VI.2b on s'observa una evolució del potencial diferent al corresponent a un pic FIA típic (Figura VI.2a). El fet important, no és simplement la forma d'evolució del potencial, sinó el que això comporta: no és possible avaluar el veritable valor del senyal analític d'interès (H, alçada de pic) ja que s'obté erròniament una mesura inferior (H') a la real degut a la deriva del senyal de referència (LB', línia base). Aquesta aparença del pic enregistrat, fora del normal, és un indicatiu d'una problemàtica subjacent en l'anàlisi de l'ió amoni.

En aquest cas, la interpretació de la dada experimental es pot realitzar a partir de l'esquema de funcionament de la Figura VI.1. La utilització d'un mateix senyal de referència (elèctrode de referència) per totes les determinacions implica l'existència d'un punt de contacte físic dels diferents sistemes de gestió de fluids que componen l'analitzador. Aquest punt es troba just abans de l'elèctrode de referència. En ell conflueixen les dissolucions portadores/condicionadores (Tris 0'01

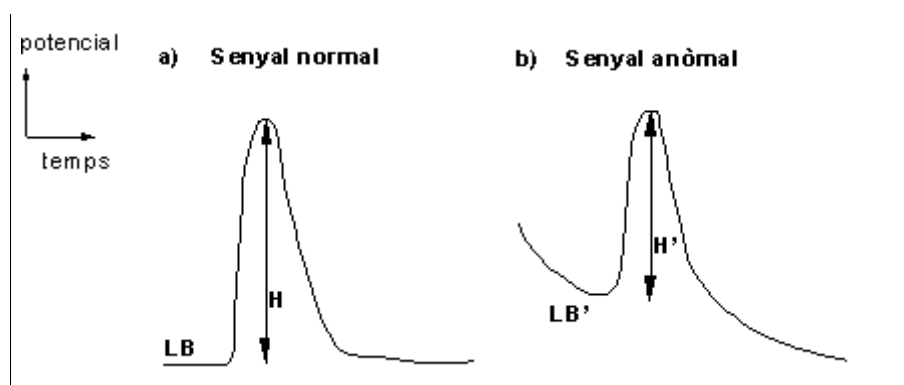


Figura VI.2 Problemes inicials de l'analitzador (LB, línia base; H, alçada de pic)

M a pH 7,4, K_2SO_4 0,1 M a pH 2,4 i $KC_8H_5O_4$ 0,025 M a pH 4) amb continguts iònics molt diferents. Aquest fet provoca moviments de convecció que tendeixen a fer desaparèixer els gradients de concentració. En el nostre cas concret, el relativament baix contingut iònic de la dissolució portadora que travessa l'elèctrode de NH_4^+ provoca la penetració en aquest canal d'ions provinents de les dissolucions condicionadores de les altres determinacions. Aquesta situació provoca que cations de gran mobilitat com ara el Na^+ , K^+ , H^+ arribin a l'elèctrode d'amoni. Tots aquests ions representen una interferència important en la determinació de NH_4^+ i generen un augment del potencial mesurat. Aquest procés només és verificat quan l'equip és aturat, en espera d'iniciar el següent cicle de mesura d'acord amb la programació fixada. El potencial augmenta en funció del temps durant el qual l'analitzador es troba aturat. En conseqüència, al posar-se en marxa l'equip, el temps inicial de l'anàlisi dedicat a l'estabilització del sensor en condicions normals no és suficient per obtenir un senyal estable. Això provoca que el potencial de referència (línia base), emprat en la mesura de l'alçada de pic (LB', la línia base) encara no s'hagi estabilitzat, tal com mostra la Figura VI.2b, i per tant, el senyal enregistrat (H') sigui inferior al real.

Una de les possibles solucions consistiria en incrementar el temps inicial d'estabilització, introduint un temps addicional per rentar la membrana de l'elèctrode. El temps que seria necessari per aconseguir aquest objectiu és molt elevat, i com a contrapartida negativa s'allargaria el temps d'anàlisi amb el conseqüent consum de reactius. Aquesta qüestió és especialment crítica per al cas de l'amoni. A més a més, el temps a addicionar depèn del temps de parada entre anàlisis consecutives: com més gran és aquest, major és el temps d'estabilització necessari. Aquest és un fenomen molt similar al ja detectat per a l'equip AQUAMONIA® (§4.3.5).

L'altra mesura estudiada per resoldre el problema ha estat distanciar el sensor d'ió amoni d'aquest punt comú, intentant minimitzar el procés de migració dels ions interferents. Aquesta opció té una important contraindicació ja que, distanciar els elements que formen part del sistema de detecció (elèctrode selectiu d'ions/elèctrode de referència) genera una elevada relació soroll/senyal. Per altra banda, una separació entre elèctrodes de fins a dos metres no suposa una millora substancial del problema. Cal plantejar-se doncs, la separació de les línies de circulació de fluids dels dos blocs a fi de solucionar aquest problema. Això, impedeix la utilització d'un mateix senyal de referència en totes les determinacions.

La segona anomalia important observada durant els primers estudis realitzats amb el prototipus de l'AQUAMULTI, afecta a la determinació dels altres tres paràmetres (nitrat-clorur i fosfat). Aquesta es visualitza, a l'igual que en el cas anterior, en una forma dels pics per als corresponents anions similar a la mostrada en la Figura VI.2b. Un altre cop aquesta irregular evolució del senyal ens indica l'existència d'un problema químic. En aquest cas concret, el problema era fins a cert punt previsible.

En el disseny inicial del sistema (Figura VI.1) es pot veure com l'anàlisi de fosfat i nitrat-clorur

comparteixen un segment de la línia de flux per a les diferents dissolucions condicionadores (des de la vàlvula V_1 a V_2 , bloc 2). Durant breus instants les dissolucions condicionadores utilitzades en una i altra determinació travessen els elèctrodes als quals no són destinades. Això provoca una desestabilització dels senyals de la línia base que els corresponents temps programats d'estabilització no són capaços de neutralitzar. Encara que era un problema previsible, es va decidir comprovar-ho minimitzant aquest camí comú en pro d'incrementar la simplicitat i operativitat de l'analitzador. Tot i així, els resultats demostren la impossibilitat de realitzar aquesta simplificació. En els estudis previs s'havia observat la considerable interferència de la dissolució condicionadora II de biftalat potàssic sobre el sensor de nitrat, essent aquesta la raó dels senyals anòmals mesurats. La solució química al problema considerat seria el reestudi de les dissolucions portadores de totes dues determinacions (nitrat-clorur i fosfat) de cara a obtenir una dissolució condicionadora única i comuna, que acabi de simplificar encara més el sistema final. Aquesta és una solució que s'avaluarà de forma conjunta a l'optimització de l'analitzador. La solució més senzilla i viable, per ara, és la modificació del disseny del circuit de fluids inicial de l'analitzador.

6.1.3 Modificacions al disseny inicial

En aquest punt, i amb l'objectiu de resoldre els problemes observats, es redissenya el sistema per poder treballar en les noves condicions introduint les millores de *hardware* i *software* necessàries per aconseguir-ho.

Per a la resolució dels problemes senyalats cal, bàsicament, introduir dues modificacions respecte a la primera versió de l'equip automàtic (Figura VI.1):

- a) Separar les línies finals (que van cap al residu) dels dos blocs de gestió de fluids clarament diferenciats en l'analitzador, per incorporar un elèctrode de referència en cadascun d'ells, i
- b) Redissenyar el circuit de fluids que comparteixen l'anàlisi de nitrat-clorur i fosfat, separant ambdós en la línia de flux de les dissolucions condicionadores. Aquesta modificació també comporta un canvi químic ja que ha possibilitat que la composició de la dissolució condicionadora II, corresponent a l'anàlisi d'ió fosfat, passi a ser la següent:

*Solució condicionadora II= 0'025 M de biftalat potàssic (KHP)+ **800 ppm d'ió nitrat**

Com s'ha comentat amb anterioritat, paral·lelament a aquesta optimització de l'equip s'està duent a terme el desenvolupament del sensor de fosfat. En la fase actual d'aquests estudis (preconcentració de l'ió fosfat) s'està avaluant la possibilitat d'utilitzar aquesta nova dissolució com a solució condicionadora i a la vegada solució eluent, amb molt bons resultats. El fet de separar les línies de flux de les dues anàlisis ens permet introduir alhora aquesta modificació, per altra banda inviable en el disseny inicial degut a l'elevada concentració de nitrat en la solució condicionadora

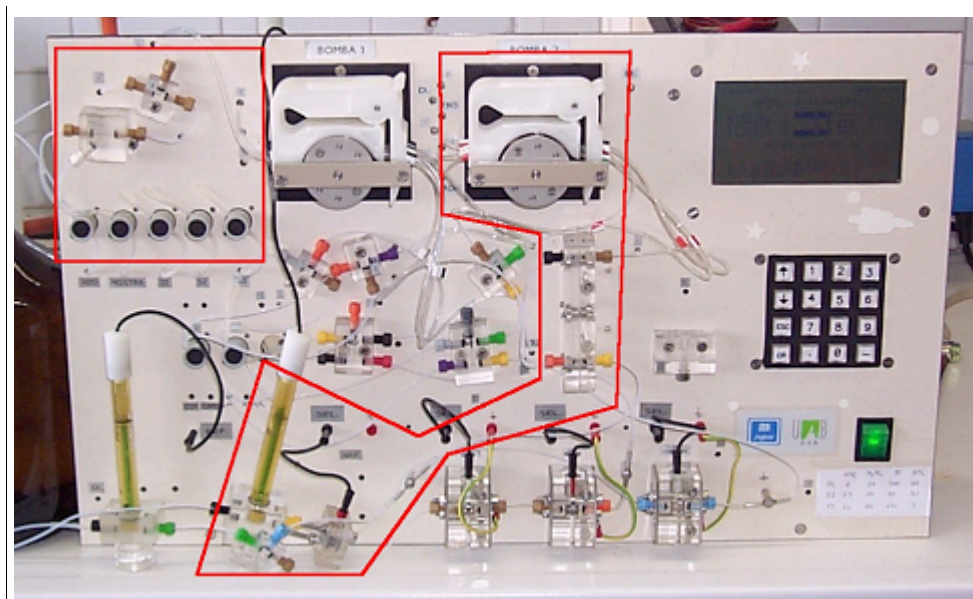


Figura VI.4 Fotografia de l'analitzador prototipus AQUAMULTI en la seva configuració actual ("petaca", versió més petita a la dels equips habituals) i instal·lat als laboratoris del Grup de Sensors i Biosensors (UAB, Bellaterra). Les línies sobre la imatge demarquen els sistemes de distribució (a dalt a l'esquerra) i la part principal del bloc 1 (amoni).

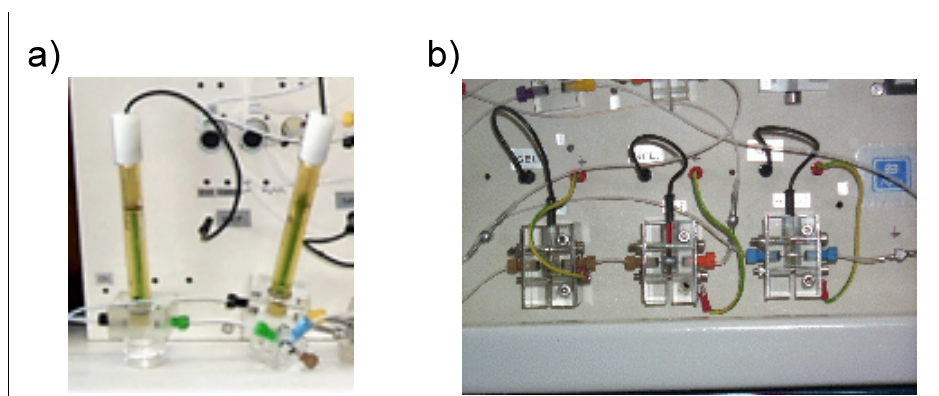


Figura VI.5 a) Detall dels dos elèctrodes de referència utilitzats per l'equip AQUAMULTI. b) Fotografia dels sensors de clorur, nitrat i fosfat (d'esquerra a dreta)

la vàlvula (V_2), que controla la segona línia de circulació del H_2O bidestil·lada, es troba en posició contrària a la primera. En aquesta posició es barreja l'aigua amb la dissolució condicionadora II de biftalat potàssic ($KHP = KC_8H_5O_4$), i s'aconsegueix, com efecte beneficiós, l'estabilització de l'elèctrode de fosfat mentre que s'està realitzant la determinació de nitrat-clorur. Aquesta situació s'inverteix a l'hora de realitzar la determinació de fosfat, és a dir, mentre aquesta es dur a terme, pels sensors de clorur i nitrat està circulant la corresponent dissolució condicionadora I barrejada amb l'aigua bidestil·lada provinent del nou canal. En el plantejament inicial, es determinaven les diferents espècies de manera seqüencial, el que comporta per cadascuna, un temps d'anàlisi que és la suma del temps d'estabilització (t_{est}) i el temps de mesura (t_{mes} , que inclou el temps d'injecció, t_{inj}).

El nou disseny permet disminuir el temps de mesura en la determinació nitrat-clorur i el temps

d'estabilització per al cas del fosfat. En conseqüència, la fita aconseguida permet solapar parcialment l'acabament d'una determinació (nitrat-clorur) amb l'inici de la següent (fosfat). Aquest fet es veu reflectit en uns temps d'anàlisi aproximadament un 20% inferiors respecte als obtinguts realitzant les determinacions de forma seqüencial.

El procés d'autocalibració també es realitza segons aquests temps però, sense poder gaudir d'aquest avantatge, i per tant, és una important limitació a l'hora de reduir els temps definits. Això és degut a que l'estabilització i recuperació de la línia base d'una i altra determinació només és possible de forma simultània quan es realitzen determinacions alternatives, primer uns ions i després altres, i durant un procés d'autocalibració s'analitzen els diferents patrons de forma consecutiva, varies determinacions seguides d'un mateix ió (veure §6.2.1).

6.2 Característiques del sistema

Una vegada s'ha obtingut una configuració de l'equip totalment funcional, o almenys, amb un elevat grau d'operativitat, mancant per resoldre completament els problemes de capacitat de memòria, es procedeix a l'optimització pròpiament dita del prototipus de l'analitzador AQUAMULTI.

6.2.1 Programació

En aquest sentit, i en base a l'experiència existent sobre els diferents equips automàtics desenvolupats, s'estableixen els diferents temps de programació per a l'anàlisi dels quatre paràmetres objectiu de la determinació. Com a criteri base per fixar els valors inicials d'aquests temps s'utilitzen els dels analitzadors AQUAMONIA® i l'AQUANITRA® ja desenvolupats, i per a l'últim ió, el dihidrogenfosfat, es fixen els temps en funció dels estudis duts a terme fins ara [3].

Per tant, i en consideració als criteris exposats, els temps establerts per cadascuna de les diferents etapes de funcionament de l'AQUAMULTI són els següents:

Taula VI.4 Programació del temps de les diferents anàlisis per a l'equip AQUAMULTI (indicat entre parèntesis el temps en minuts/segons") (Figura VI.6)			
	Anàlisi de:		
Temps (segons):	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻ /Cl ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
D'estabilització	150	120	60
D'injecció	40 (1 mL)	20 (0'33 mL)	20 (0'33 mL)
De mesura	195	120	175
D'anàlisi	345 (5' 45")	240 (4')	235 (3'55")

En el cas de l'autocalibració, cal tenir en compte que aquest procés porta implícit tot seguit, una vegada ha finalitzat, l'anàlisi d'una mostra. A més, es pot observar que el consum d'aigua bidestilada s'ha incrementat de forma important respecte al funcionament individualitzat d'altres analitzadors com a conseqüència d'ésser l'únic reactiu comú a totes les determinacions i per tant, pràcticament, en contínua circulació quan l'equip està en marxa. Aquest podria ser un dels factors que determinessin la freqüència de manteniment i/o limités la freqüència d'anàlisi. Cal recordar que, el procés d'autocalibratge és diferent en funció del sensor: l'amoni es calibra amb dos patrons (P1 i P2), a l'igual que el sensor de fosfat (de manera provisional), mentre que per a nitrat i clorur s'utilitzen els tres patrons, el que fa que el consum del tercer patró (P3) sigui diferent i inferior -un 80%- al dels altres dos. A més, en tots els casos, l'autocalibració té associada una posterior anàlisi de mostra.

6.3 Funcionament i resultats

En el següent apartat es mostren els resultats obtinguts amb el prototipus de l'AQUAMULTI durant el seu funcionament en les diverses proves a les quals ha estat sotmès. L'objectiu fou avaluar el seu estat operatiu amb una sèrie de mostres sintètiques preparades al laboratori. Les dades subministrades per l'analitzador: línia base, potencial de pic, alçada de pic, càlcul dels paràmetres d'autocalibratge, ... van ser recopilades i emmagatzemades, per al seu posterior anàlisi, en un PC de manera automàtica a través del programa de comunicació ADACOM (desenvolupat a ADASA SISTEMAS, S.A.). Degut a què encara persisteixen certs problemes associats amb el funcionament de l'EPROM de l'equip, l'optimització s'ha vist en ocasions dificultada. Per exemple, no sempre ha estat possible disposar de les dades d'autocalibració.

6.3.1 Primeres proves de funcionament. Dades gràfiques

Al llarg de tota l'optimització i per obtenir una informació gràfica més detallada de l'evolució del senyal subministrat pels diferents sensors integrats al prototipus, els elèctrodes s'han connectat també a un equip de mesura extern. Aquest equip, dissenyat al GSB (Figura III.2), consta d'una unitat d'adquisició i amplificació de senyals connectats a un ordinador que incorpora una targeta PCLAB 812PG. Amb l'ajut d'aquest instrumental, es realitza la captura de dades dels senyals durant els períodes tant d'activitat com d'espera (*stand-by*) entre mostra i mostra. Les dades obtingudes s'estudien amb l'objectiu de monitoritzar l'evolució dels senyals contínuament al marge de les lectures que fa l'analitzador. D'aquesta forma es pot comparar ambdues senyals i a la vegada obtenir una informació no subministrada pel prototipus, imprescindible per entendre el seu funcionament.

6.3.1.1 Anàlisi d'ió amoni

La Figura VI.7 mostra un típic pic FIA subministrat per l'elèctrode d'amoni integrat en l'analitzador AQUAMULTI, corresponent a una mostra sintètica de laboratori de composició mixta: 2'0 ppm d'ió amoni, 10 ppm d'ió nitrat, 100 ppm d'ió cloruri i 50 ppm d'ió dihidrogenfosfat. Es pot observar l'evolució del potencial: abans, durant i després, de que l'equip realitzi la mesura analítica. El pic de línia contínua és el senyal mesurat per l'analitzador en el temps de mesura (t_{mes}). Durant els 195 segons fixats, el sensor no arriba a recuperar el valor inicial del potencial de línia base (LB) però, com demostra el senyal registrat més enllà dels 195 segons per l'equip extern, una vegada s'ha aturat la bomba del bloc 1, aquest evoluciona de forma natural cap a aquest valor. Per tant, no és necessari allargar aquest temps a fi d'assolir de nou el valor de la línia base. Aquest és un problema característic de mostres amb concentració elevada, com en aquest cas, i comú a tots els sensors.

Durant el temps anteriorals 0 segons, corresponent a l'estabilització del sensor (abans de la injecció de la mostra en el flux) s'aprecia el correcte funcionament de l'analitzador ja que el senyal observat és estable, i per tant, no és necessari allargar aquest temps. Ben al contrari, es podria amb tota probabilitat, escurçar lleugerament a fi de reduir el consum de dissolució portadora I (Tris) sense perdre estabilitat en la línia base.

6.3.1.2 Anàlisi d'ió nitrat i clorur

Les Figures VI.8-9 mostren els resultats obtinguts en aquest cas. Per tots dos elèctrodes cal fer les mateixes observacions, com són:

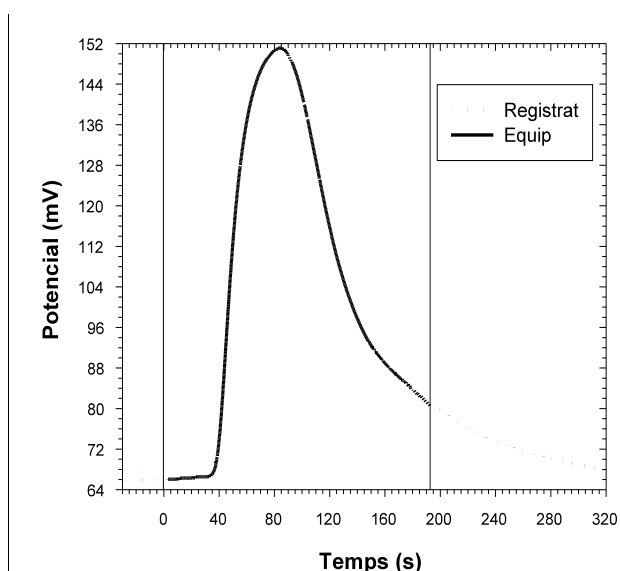


Figura VI.7 Variació del potencial en funció del temps per a l'elèctrode d'amoni i per dues anàlisis consecutives. Les línies verticals acoten el temps de mesura (t_{mes}) per aquesta anàlisi (195 segons).

1) es produeix un pre-pic al posar-se en marxa la bomba peristàtica del bloc 2, i té el seu màxim al voltant dels -110 segons (el que correspondria als 10 segons després d'iniciar-se el temps d'estabilització). Aquest efecte indesitjable, fa que els aproximadament 60 primers segons d'aquesta etapa es consumeixen sense obtenir un senyal estable. És a partir de llavors, quan el potencial és constant, definint-se la línia base;

2) al canviar les vàlvules del bloc 2 (V_1 i V_2) per iniciar l'anàlisi de fosfat, que coincideix amb el final dels 120 segons del

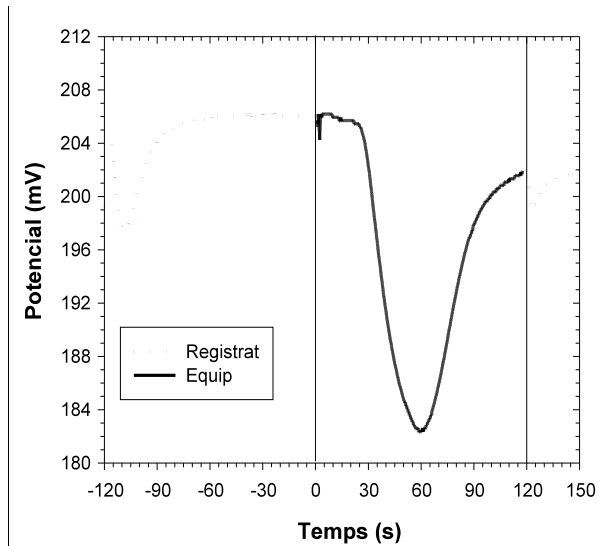


Figura VI.8 Variació del potencial en funció del temps per a l'electrode de nitrat. Les línies verticals delimiten el temps de mesura (t_{mes}) per aquesta anàlisi (120 segons).

temps de mesura en la determinació nitrat-clorur, apareix una alteració del senyal en tots dos casos en forma de petit pic. Aquest fet és degut a l'efecte del moviment de vàlvules que, durant breus instants, produeix una lleugera sobrepressió reflectida així pels dos sensors;

3) a l'igual que en cas de l'amoni, aquests elèctrodes no recuperen el valor inicial de potencial de línia base en acabar el temps de mesura. Aquest efecte és molt més notable en el cas del clorur ja que el senyal (la concentració) és molt superior. No obstant això, com s'ha comentat anteriorment, i degut al disseny de l'analitzador, es disposa d'un temps addicional que correspon al temps que dura la determinació de l'ió fosfat. Aquest període de temps és suficient per assolir el potencial inicial de línia base.

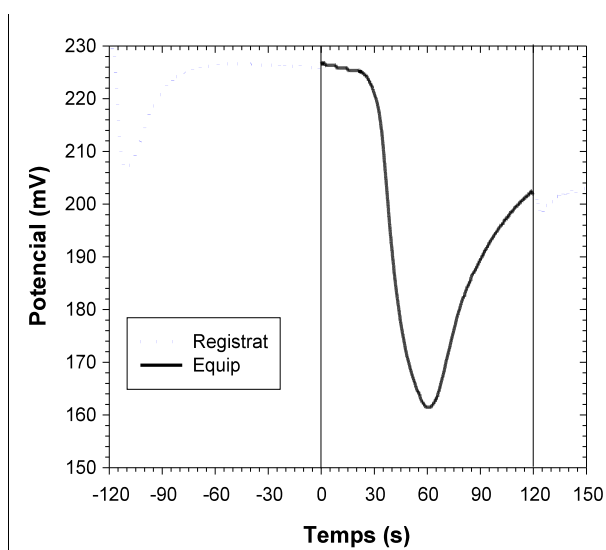


Figura VI.9 Variació del potencial en funció del temps per a l'electrode de clorur. Les línies verticals demarquen el temps de mesura (t_{mes}) per aquesta anàlisi (120 segons).

6.3.1.3 Anàlisi d'ió dihidrogenfosfat

Finalment, els registres corresponents a la determinació de fosfat es mostren en la Figura VI.10. Com al cas anterior, aquest elèctrode també mostra un petit pre-pic a l'iniciar-se l'anàlisi, però molt menys pronunciat. Tanmateix, el més destacable i important, és el salt de potencial tan brusc que es produeix a l'aturar-se la bomba, i en conseqüència, la circulació de líquids. Aquesta circumstància junt a la diferent constitució d'aquest sensor, respecte als altres tres, és la raó del senyal enregistrat.

L'elèctrode és construït mitjançant una placa circular de cobalt perforada centralment. El mecanisme de resposta d'aquest es fonamenta teòricament en la formació d'una capa superficial

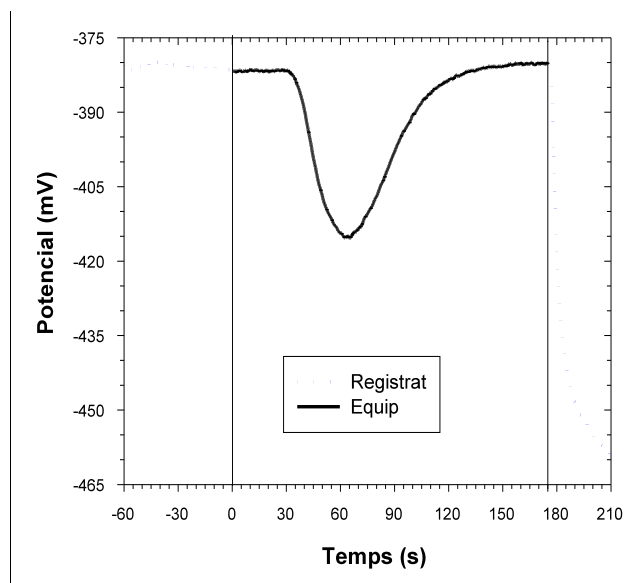


Figura VI.10 Variació del potencial en funció del temps per a l'elèctrode de fosfat. Les línies verticals demarquen el temps de mesura (t_{mes}) per aquesta anàlisi (175 segons).

d'òxid de cobalt sobre el metall que seria la responsable de la resposta selectiva. És conegut també, el major efecte dels fenòmens de doble capa iònica sobre aquest tipus de dispositius i la influència del flux sobre aquesta doble capa [7]. El sensor és molt sensible al potencial electrocinètic (*streaming potential*) que apareix quan es posa en moviment una dissolució iònica a través d'un tub. Aquest potencial s'afegeix al llegit per l'elèctrode quan la solució està en moviment i desapareix quan s'atura [8] (§1.3.2.1, SISTEMA DE DETECCIÓ). El senyal evoluciona amb un ràpid salt a potencials més negatius i lentament s'estabilitza en aquesta zona. Tot i no ser visible en els dos registres representats, la transició del senyal "estàtic" al senyal "dinàmic" és igualment ràpida, i el temps de 60 segons per estabilitzar l'elèctrode més el temps corresponent a la determinació de nitrat-clorur, es mostren suficients per obtenir una línia base prou definida i estable.

registres representats, la transició del senyal "estàtic" al senyal "dinàmic" és igualment ràpida, i el temps de 60 segons per estabilitzar l'elèctrode més el temps corresponent a la determinació de nitrat-clorur, es mostren suficients per obtenir una línia base prou definida i estable.

6.3.1.4 Dades numèriques

Les dades presentades en el següent apartat corresponen a les alçades de pic obtingudes per cadascun dels elèctrodes durant un període superior a 18 hores, durant les quals l'analitzador ha realitzat un anàlisi cada 25 minuts d'una mostra preparada al laboratori de composició: 0'1 ppm d'ió NH_4^+ , 10 ppm d'ió NO_3^- , 300 ppm d'ió Cl^- i 2 ppm d'ió H_2PO_4^- . Aquestes concentracions són similars a les que es poden trobar en aigües de riu, i en concret són representatives del riu Llobregat. Es treballa amb les dades de l'alçada de pic al considerar-la una dada absoluta sense conversió, com seria la concentració.

L'anàlisi estadística (Taula VI.6) mostra com la desviació estàndard relativa de les mesures es troba al voltant del 10%, exceptuant el cas del clorur a on és de l'ordre del 2%. Aquests són uns resultats acceptables i dintre de les especificacions exigibles a l'equip. Cal remarcar que en l'anàlisi de les dades també s'observa que existeix una diferència notable entre el valor màxim i el valor mínim. El fet es pot atribuir molt probablement al pas de bombolles d'aire a través dels sensors, que generen punts clarament espuris els quals no han estat eliminats de l'anàlisi ja que formen part del

funcionament de l'analitzador. Aquest problema podria ser minimitzat si s'introdueix un sistema desbombollador, del qual en l'actualitat no disposa al trobar-se en fase d'avaluació.

Taula VI.6 Dades de les anàlisis realitzades per l'AQUAMULTI d'una mostra sintètica durant 18 hores, en intervals de 25 minuts (S_{n-1} , desviació estàndard; RSD, desviació estàndard relativa; n, nombre de dades; $t_{n-1}^{95\%}$, paràmetre t de Student per n-1 graus de llibertat al 95% de confiança; $I^{95\%}$, interval de confiança calculat al 95% de confiança)

Dades estadístiques	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
Mitjana (mV)	54'7	22'2	89'0	18'0
s_{n-1} (mV)	4'7	2'1	2'4	1'6
RSD	8'6%	9'6%	2'7%	9'1%
n	43	43	43	43
$t_{n-1}^{95\%}$	2'017	2'017	2'017	2'017
$I^{95\%}$ (mV)	± 1'5	± 0'7	± 0'7	± 0'5

De forma addicional, la representació gràfica de les dades (Figura VI.11) també denota una tendència a disminuir l'alçada de pic amb el temps, de manera apreciable per l'amoni (0'6 mV/h) i pel fosfat (0'25 mV/h). Pels altres dos elèctrodes, la variació és d'un descens de 1-2 mV per dia, que continua essent apreciable, i més quan l'experiència és desenvolupa en menys d'un dia.

Aquests resultats milloraren després amb les operacions de manteniment oportunes (canvi de reactius i dels tubs de bomba, neteja del sistema, ...). En el protocol de manteniment dels equips, els tubs de bomba es canvien cada mes. En el nostre cas, ha de ser una mica més sovint (15-20 dies) degut a l'intens ritme de funcionament al qual és sotmès l'equip durant les diverses experiències d'avaluació, i que provoca un desgast més ràpid i acusat de tot el material fungible corresponent.

En una segona avaluació, i una vegada solucionats els problemes de saturació de l'EPRM es va realitzar un estudi similar de més llarga durada a on l'equip ja disposa dels autocalibratges i dels corresponents càlculs.

Durant aquesta prova es realitz en simultàniament diverses experiències sense aturar en cap moment l'equip. Les operacions de manteniment (canvi de tubs de bomba o la membrana difusora, re-omplir

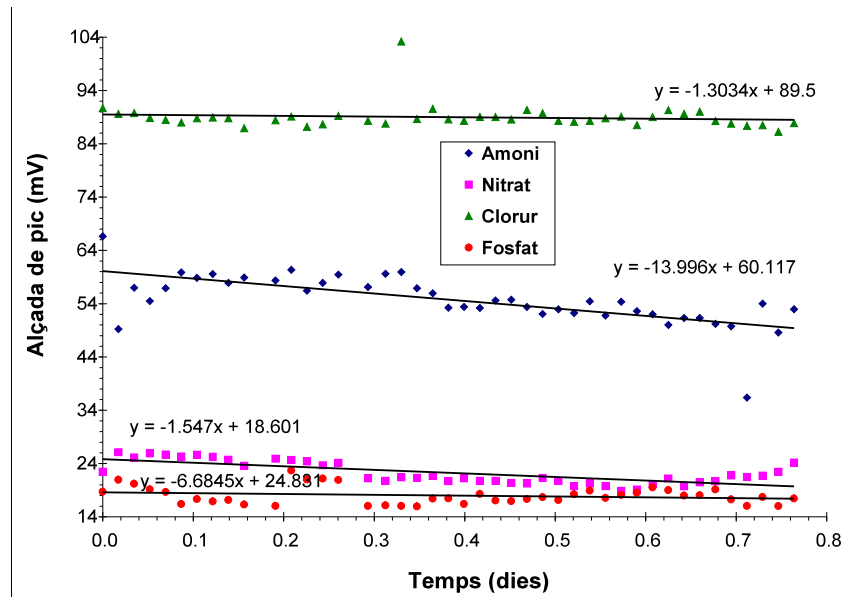


Figura VI.11 Representació gràfica de les dades de la Taula VI.6. Les rectes corresponen a les línies de tendència dels valors, indicant la fórmula d'aquesta mateixa recta.

les ampolles de reactius, neteja i manteniment dels elèctrodes de referència, ..., etc) es duen a terme mentre l'anàlitzador es troba en espera entre la realització de dues operacions programades. Les diverses experiències avaluen l'efecte de: la variació de la freqüència d'anàlisi i d'autocalibració, la variació de la mostra analitzada, la variació de la temperatura, ... i d'altres estudis que es recullen a la següent taula, on es detalla el temps transcorregut des de l'inici de l'estudi i la part afectada.

Taula VI.7 Operacions i modificacions introduïdes durant l'estudi de funcionament del prototipus de l'anàlitzador AQUAMULTI al llarg d'un període de 17 dies (totes les files amb la marca * tenen un explicació més detallada al text; i les cel·les amb fons gris, demarquen la durada de l'estudi de l'efecte de la temperatura).

Temps (hores)	Operació/Modificació	Afecta a:
0	Mostra de composició: 10 ppm NO ₃ ⁻ + 300 ppm Cl ⁻ + 10 ppm H ₂ PO ₄ ⁻ + 0'1 ppm NH ₄ ⁺	Tot l'equip
48'4	Operació de manteniment: canvi de tubs de bomba, canvi dels líquids dels elèctrodes de referència i canvi de la membrana difusora.	Tot l'equip
112'7	Mostra de composició: 10 ppm NO ₃ ⁻ + 60 ppm Cl ⁻ + 5 ppm H ₂ PO ₄ ⁻ + 0'05 ppm NH ₄ ⁺	Tot l'equip
138'8	El flux relatiu entre una banda i altra del difusor, passa a ser contracorrent. Inicialment era concurrent.	Determinació d'ió amoni
147'2	Inici de l'estudi de l'efecte de la temperatura.	Tot l'equip
165'9	Mostra de composició: 25 ppm NO ₃ ⁻ + 150 ppm Cl ⁻ + 25 ppm H ₂ PO ₄ ⁻ + 4'0 ppm NH ₄ ⁺	Tot l'equip
188'3	Canvi de la dissolució de Tris.	Determinació d'ió amoni
193'7	El temps d'injecció per al bloc 1 (amoni) passa a ser de 25 s (V _{inj} 625 L). Inicialment és de 40 s (1000 L).	Determinació d'ió amoni
194'2*	El temps d'injecció per a l'amoni passa a ser de 20 s (V _{inj} 500 L).	Determinació d'ió amoni
204'0*	El temps d'injecció per a l'amoni torna a ser de 40 s (V _{inj} 1000 L).	Determinació d'ió amoni
207'3	El flux relatiu entre una banda i altra del difusor, passa a ser concurrent.	Determinació d'ió amoni

Taula VI.7 Operacions i modificacions introduïdes durant l'estudi de funcionament del prototipus de l'analitzador AQUAMULTI al llarg d'un període de 17 dies (totes les files amb la marca * tenen un explicació més detallada al text; i les cel·les amb fons gris, demarquen la durada de l'estudi de l'efecte de la temperatura).

Temps (hores)	Operació/Modificació	Afecta a:
208'1	Fi de l'estudi de l'efecte de la temperatura.	Tot l'equip
241'4	Canvi de la posició dels tubs de bomba.	Tot l'equip
256'5	L'equip es queda sense mostra. Injecta aire.	Tot l'equip
256'9*	Mostra real (riu Guadarramilla), de pH neutre.	Tot l'equip
259'7*	Mostra real (riu Guadarramilla) de pH àcid, neutralitzat a pH 7'8.	Tot l'equip
289'9*	Canvi de l'elèctrode de nitrat per un de nou, però només es fa per una única anàlisi, just després es torna a introduir l'elèctrode extret.	Determinació de nitrat
283'4	Mostra: Aigua bidestil·lada per netejar el circuit de la mostra.	Tot l'equip
326'9	Mostra de composició: 5 ppm NO ₃ ⁻ + 200 ppm Cl ⁻ + 25 ppm H ₂ PO ₄ ⁻ + 0'1 ppm NH ₄ ⁺	Tot l'equip
339'3*	Canvi de la membrana difusora.	Determinació d'ió amoni
367'2	Substitució de les solucions patrons per unes de noves (mateixa composició).	Tot l'equip

6.3.1.5 Procés d'autocalibració

Moltes de les manipulacions descrites a la Taula VI.7 es veuen reflectides en major o menor grau en el procés d'autocalibració de l'equip. Durant el període de 17 dies que abarca l'experiència duta a terme, l'analitzador ha realitzat 91 autocalibracions de tots quatre elèctrodes selectius. Com ja s'ha comentat anteriorment, els sensors de nitrat i clorur utilitzen en el procés d'autocalibratge tres patrons (P1, P2 i P3) i els de fosfat i amoni, només els dos primers (P1 i P2). La composició d'aquests al llarg de l'experiment es manté constant i només es canvien un cop

Taula VI.8 Composició de les tres solucions estàndards emprades en l'autocalibració de l'equip AQUAMULTI

Patró/ló	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
P1	0'2 ppm	8 ppm	100 ppm	20 ppm
P2	2'0 ppm	40 ppm	300 ppm	40 ppm
P3	--	5 ppm	600 ppm	--

Les Figures VI.12-VI.15 mostren com han variat al llarg de l'experiència les alçades de pic dels diferents patrons per cadascun dels elèctrodes. A la mateixa gràfica s'inclouen les representacions dels pendents i el tram d'estudi de l'efecte de la temperatura sobre els sensors. En referència a aquest últim aspecte, sembla ser que l'únic elèctrode que es veu afectat de forma apreciable per la temperatura, tant en les alçades de pic com en el pendent, és l'ESI de nitrat. L'efecte és molt més lleuger per als altres dos ESIs (clorur i fosfat) que es troben en contacte amb l'aigua de forma directa. Cal recordar que es segueix la variació natural de temperatura de la dissolució portadora constituïda per l'aigua. Per al cas de l'amoni, no és apreciable cap variació important, tot i el que

podríem esperar per estudis anteriors (§4.3.4), però en realitat no existeix cap discrepància en els resultats ja que en aquella experiència es controlava la temperatura de la solució portadora (Tris), que és en contacte directe amb l'elèctrode.

En el període de 260 a 280 hores es pot observar una alteració significativa del senyal de tots quatre sensors. Durant aquest temps l'equip es troba realitzant l'anàlisi d'una mostra real d'un riu molt contaminat (riu Guadarramilla, afluent del riu Guadiana) (veure §6.3.1.6) amb un alt contingut en fosfat, matèria orgànica i sòlids en suspensió. Existeixen dues alíquotes d'aquesta mateixa mostra que han rebut un pretractament diferent (cap d'elles ha estat filtrada): una està acidificada (pH 0'6) per assegurar la seva conservació i l'altra no es va acidificar. Aquestes dues mostres provoquen que l'elèctrode de nitrat deixi de respondre en aquest interval de temps (resposta nul·la) (Figura VI.12), mentre que el sensor de clorur no es veu afectat. L'ESI d'ió amoni (Figura VI.14) reflexa una interferència en l'anàlisi del patró de menor concentració (P1) al duplicar pràcticament la seva alçada durant aquest període, i provocar el corresponent descens del pendent. Aquests dos importants efectes enregistrats per al nitrat i l'amoni, són associats a l'elevat contingut en matèria orgànica de la mostra que embrutaria -per afinitat amb la membrana plàstica- l'elèctrode de nitrat i, en el cas de l'amoni, facilitaria el procés de difusió a baixes concentracions a l'humectar la membrana difusora [9]. El sensor de fosfat, molt similar de forma conceptual al de clorur (membrana sòlida), només perd una mica de sensibilitat en aquest període (descens de les alçades de pic) (Figura VI.15) tot i augmentar dràsticament el seu pendent. Posteriorment a aquest interval

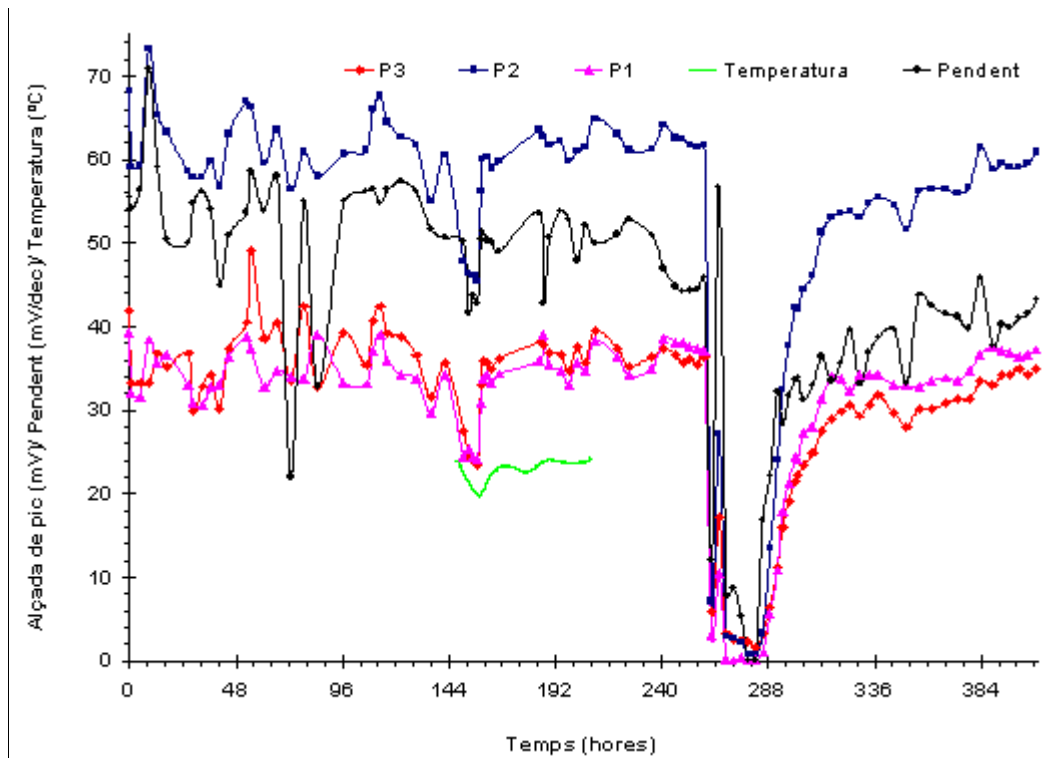


Figura VI.12 Evolució de les alçades de pic dels diferents patrons durant l'experiència per a l'elèctrode de nitrat. També es representa la variació del pendent, i de la temperatura en el curt interval d'estudi.

de temps, s'introdueix com a mostra aigua bidestil·lada amb la intenció de netejar el circuit de fluids i inclús la superfície sensora dels diferents elèctrodes (o la membrana difusora). Les successives autocalibracions posteriors mostren la recuperació de les característiques de resposta