

Figura VI.13 Evolució en el temps de les alçades de pic dels diferents patrons durant l'experiència, per a l'elèctrode de clorur. També es representa la variació del pendent, i de la temperatura en el curt interval d'estudi.

dels diferents elèctrodes i, un funcionament global normal.

També cal fer referència a petites modificacions particulars, en el cas de la determinació d'ió

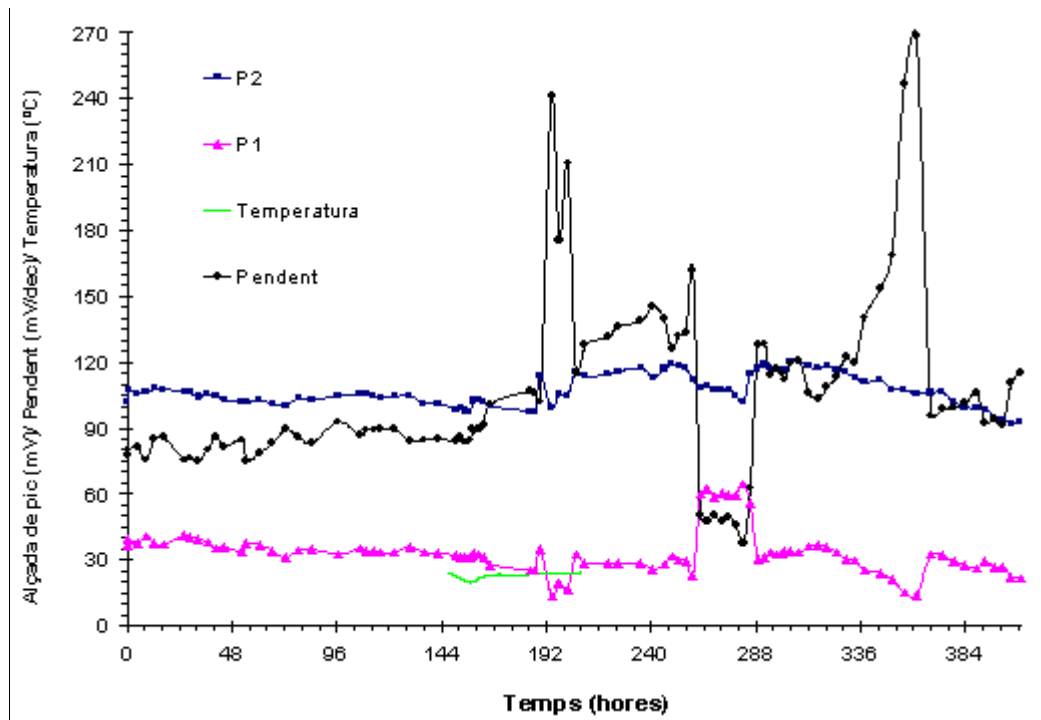


Figura VI.14 Evolució de les alçades de pic dels diferents patrons durant el període d'estudi, per a l'elèctrode d'amoni. També es representa la variació del pendent, i de la temperatura en un curt interval.

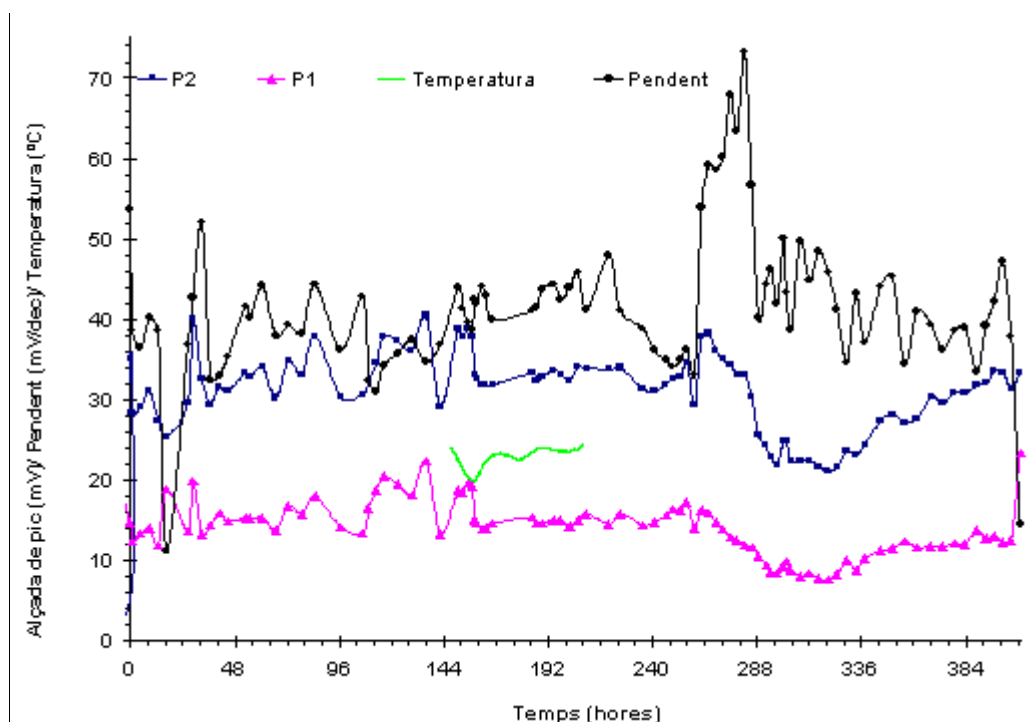


Figura VI.15 Evolució de les alçades de pic per als dos patrons durant l'experiència realitzada, per a l'electrode de fosfat. També es representa la variació del pendent, i de la temperatura en el curt interval d'estudi.

amoni, com poden ser les variacions del temps d'injecció, i que la Figura VI.14 reflecteix amb un descens de les alçades de pic dels patrons i un fort augment del pendent en el període de temps que va des de les 193 a les 203 hores (cal recordar que l'ajust és del tipus no lineal, IV-3); a més, dels canvis en el sentit relatiu del flux a la cel·la de difusió que no generen cap alteració important en els senyals dels patrons. Les altres dues fluctuacions més importants per a l'amoni (272 i 350 hores) són associades a l'anàlisi de mostres reals.

6.3.1.6 Anàlisi de diverses mostres

En aquests 17 dies d'experiència, l'AQUAMULTI ha realitzat l'anàlisi de diverses mostres, tal i com es detalla a la Taula VI.7 i, s'assenyala per ratlles verticals a les Figures VI.16-19.

Respecte a l'apartat anterior, cal esmentar que totes les anàlisis es fan relatives al procés d'autocalibratge utilitzant l'expressió ajustada en aquell interval de temps. En aquesta etapa de desenvolupament, si es produeix alguna fallada en l'obtenció de l'expressió d'autocalibració es generaran una sèrie de mesures errònies. Forma part del procés final d'optimització, dotar al programa de gestió i càlcul d'uns criteris de validació de l'autocalibració, dels quals no disposa fins al moment aquest prototipus.

En el cas de l'anàlisi de nitrat (Figura VI.16), les concentracions de les mostres (solucions estàndards) es troben en l'interval 5-25 ppm de NO_3^- . Les dues primeres mostres contenen la

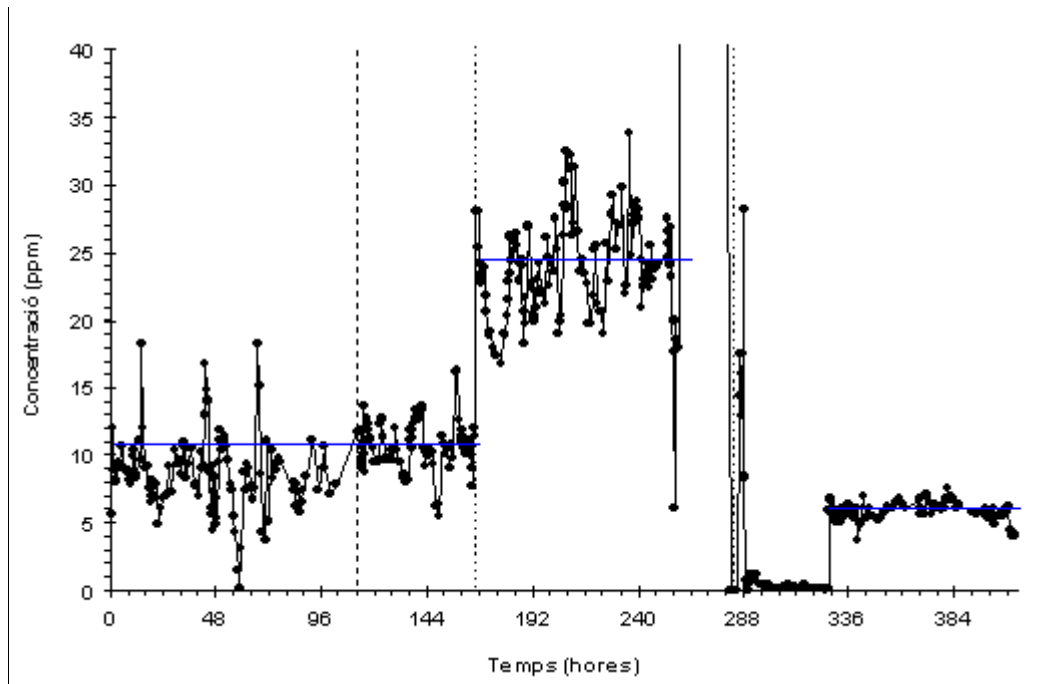


Figura VI.16 Resultats de l'anàlisi de les diverses mostres (determinació d'ió nítrat) durant l'experiència de funcionament del prototipus AQUAMULTI. Els valors nominals de les mostres s'assenyalen amb una línia contínua horitzontal, i els canvis de mostra per una línia vertical discontinua.

mateixa quantitat de nítrat (10 ppm) però ha variat la de clorur, que passa de ser 300 ppm a 60 ppm, de la primera a la segona mostra. Aquesta experiència es va dissenyar a fi d'avaluar la influència de la determinació d'un ió sobre l'altra. De la primera mostra es realitzen 122 anàlisis que proporcionen una mitjana de 9 ppm ($s_{n-1} = 3$) amb una elevada desviació típica, tal i com reflexa la gràfica corresponent. Aquesta desviació també és molt elevada per al cas del clorur (Figura VI.17)

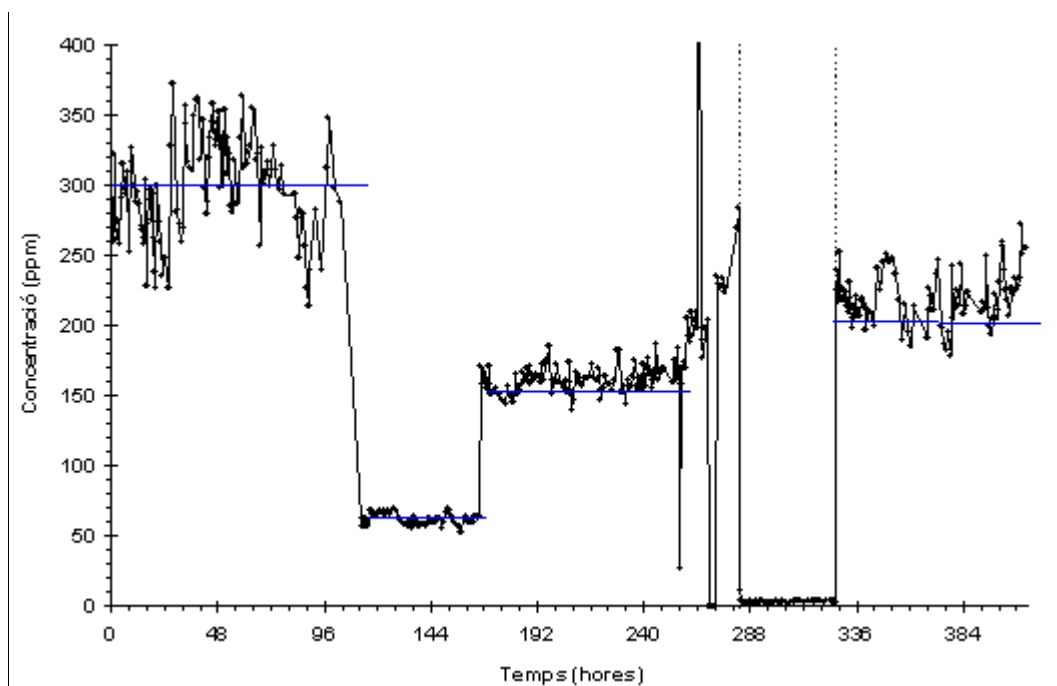


Figura VI.17 Resultats per a clorur de l'anàlisi de les diverses mostres durant l'experiència de funcionament del prototipus AQUAMULTI. Els valors nominals de les mostres s'assenyalen amb una línia contínua horitzontal, i els canvis de mostra per una línia vertical discontinua.

en aquesta primera mostra amb una mitjana de 300 ppm ($s_{n-1} = 40$). Cal recordar que la mesura de nitrat es veu afectada per totes dues, la seva pròpia i la de l'elèctrode de clorur. Així, en la segona mostra s'obtenen uns millors resultats (96 anàlisis), la concentració mitjana de clorur obtinguda és de 61 ppm ($s_{n-1} = 4$) i de 10'8 ppm per nitrat ($s_{n-1} = 1'9$). Els resultats mostren una notable disminució de la dispersió, molt probablement associada al nivell de concentracions. La tercera mostra pretén simular una matriu amb un elevat contingut en nutrients (nitrogen i fòsfor, 25 ppm de $H_2PO_4^-$, 25 ppm de NO_3^- i 4 ppm de NH_4^+) i un contingut salí mig (150 ppm de Cl). El resultat estadístic per a la doble determinació clorur-nitrat són: 161 ppm ($s_{n-1} = 9$) i 24 ppm ($s_{n-1} = 3$), respectivament, amb un total de 138 dades. El lleuger error per excés comès en la determinació de clorur es reflecteix en l'error per defecte en l'anàlisi de nitrat.

Les següents dues mostres, pertanyen al riu Guadarramilla (Taula VI.7), un riu que recull les aigües negres d'un petit poble (a prop de l'EAA 420, El Viso, 2^a fase del projecte SAICA al riu Guadiana), i el desguàs de varies granges ramaderes situades al voltant. Com s'observa a la Figura VI.16, aquestes dues mostres provoquen l'enverinament de l'elèctrode de nitrat -fortes fluctuacions i senyal zero que pot ser degut a l'elevada concentració en matèria orgànica. L'anàlisi d'una alíquota de la mostra per part dels laboratoris de SGAB ens indica que el contingut en clorur és de 200 ppm, i tot i que aquest és el valor que aproximadament proporciona l'analitzador, els seus resultats semblen poc fiables: 210 ppm ($s_{n-1} = 150$). Caldria remarcar, que el total desconeixement de la mostra fa difícil qualsevol interpretació dels resultats obtinguts.

Tot seguit a aquesta mostra, s'injecta en el sistema aigua bidestil lada diverses vegades, amb l'únic objectiu de netejar el circuit de mostra, i a la vegada, la superfície de l'elèctrode de nitrat, que torna a ser operatiu. En la última mostra (sintètica), es torna a unes condicions similars a les inicials per comprovar el funcionament de l'analitzador: la mitjana dels valors per al clorur i nitrat són 220 ppm ($s_{n-1} = 18$) i 5'8 ppm ($s_{n-1} = 0'6$) front als valors nominals del patró de 200 i 5 ppm, respectivament.

De forma general, en quant als resultats obtinguts per l'equip durant aquest experiment, la precisió en la mesura per aquests dos ions estaria en l'interval 5-10% per al clorur i lleugerament superior per a nitrat, 10-15%. Això és lògic si tenint en compte que l'oxoanió es determina a partir de la mesura de la concentració de l'halur, el que incrementa la seva dispersió inherent.

L'estudi de la determinació d'ió amoni es mou en uns nivells de concentració molt inferiors (Figura VI.18), d'acord amb el que és habitual en mostres naturals. La mostra inicial conté 0'1 ppm de NH_4^+ , i l'AQUAMULTI subministra una mitjana de 0'10 ppm ($s_{n-1} = 0'03$, $n = 122$), el que és molt bon resultat. Les dades enregistrades mostren una lleugera tendència a disminuir en la concentració trobada. En la següent mostra, es disminueix a la meitat la concentració del catió (0'05 ppm), i d'igual forma, els resultats són molt bons (0'040 ppm, $s_{n-1} = 0'014$, $n = 96$). Les majors diferències sorgeixen quan la concentració augmenta fins als 4 ppm en la tercera mostra, ja que l'analitzador proporciona un resultat de 3'0 ppm ($s_{n-1} = 0'4$, $n = 138$). Aquesta problemàtica és deguda a

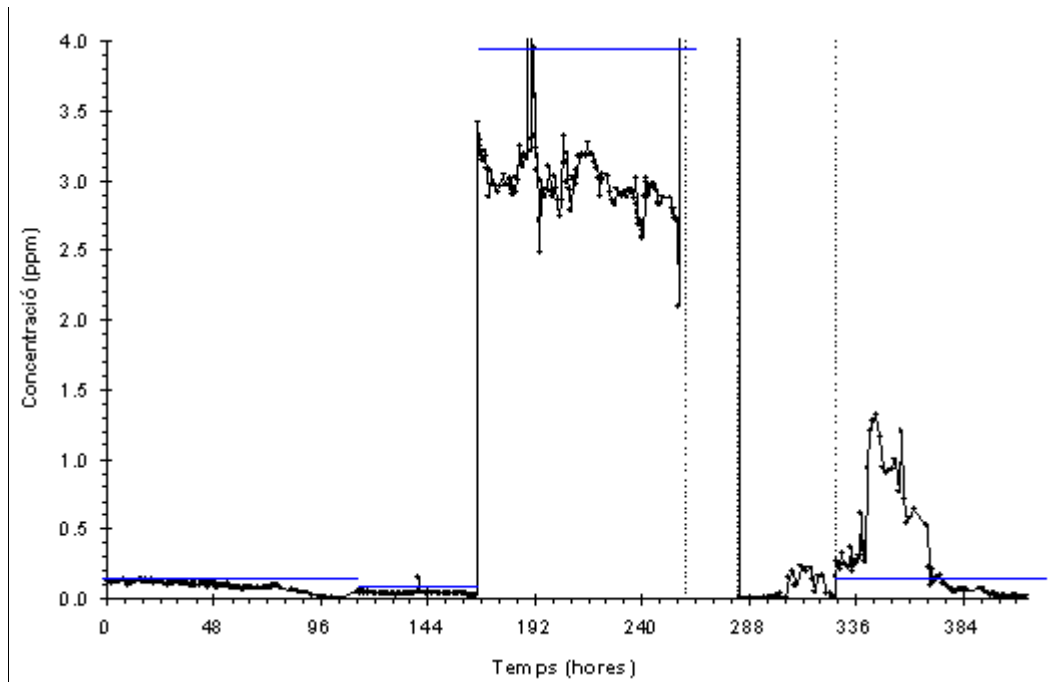


Figura VI.18 Resultats de la determinació d'ió amoni en l'anàlisi de les diverses mostres durant l'experiència de funcionament del prototipus AQUAMULTI. Els valors nominalment assignats a les mostres s'assenyalen amb una línia contínua horitzontal, i els canvis de mostra per una línia vertical discontinua.

l'optimització de l'equip per treballar a molt baixes concentracions: forçant el procés de difusió a través de la membrana, mitjançant la introducció del terme c i utilitzant un gran volum d'injecció. A l'anàlisi de la mostra real (aigua riu Guadarramilla), succeeix que inicialment l'equip marca valors al voltant de 5'8 ppm ($s_{n-1} = 0'3$, $n = 10$) però, al realitzar una nova autocalibració (Figura VI.14), aquests valors augmenten desorbitadament degut a un fort augment en l'alçada de pic del patró 1 (P1) (veure §6.3.1.1). La següent mostra (aigua bidestil lada) pretén netejar el circuit que recorre la mostra i la membrana difusora, però no sembla aconseguir el seu objectiu, ja que en la última mostra (0'1 ppm) i inclús al final de l'anàlisi de l'aigua bidestil lada marca valors de concentració per sobre dels reals. Es planteja com a solució el canvi de la membrana difusora, i ràpidament s'observa un increment del senyal (i per tant, de la concentració) però de forma inexacte, el que ens indica un problema amb els patrons, i així, la renovació d'aquests provoca una millora en els resultats (367'2 hores), tot i que poc després s'observa un continu descens del seu valor, probablement associat a la degradació de la solució portadora (Tris).

En la determinació de l'altra espècie iònica considerada com a nutrient, el fòsfat, el nivell de concentracions estudiat és lleugerament superior al d'un curs fluvial sense contaminació. Com s'ha comentat amb anterioritat, la present configuració de l'analitzador només permet determinar aquests nivells de concentració, i per aquesta raó les mostres oscil·len entre 5 i 25 ppm de $H_2PO_4^-$ (Figura VI.19). La primera mostra amb 10 ppm, genera una mitjana de 12 ppm per part de l'equip amb una elevada dispersió ($s_{n-1} = 4$, $n = 122$). Les diferències observades en la mesura s'associen amb el contingut en clorur de la mostra (300 ppm), és conegut un lleuger efecte interferent d'aquest anió [3]. A fi de comprovar aquest efecte, la següent mostra conté menys quantitat de tots dos ions

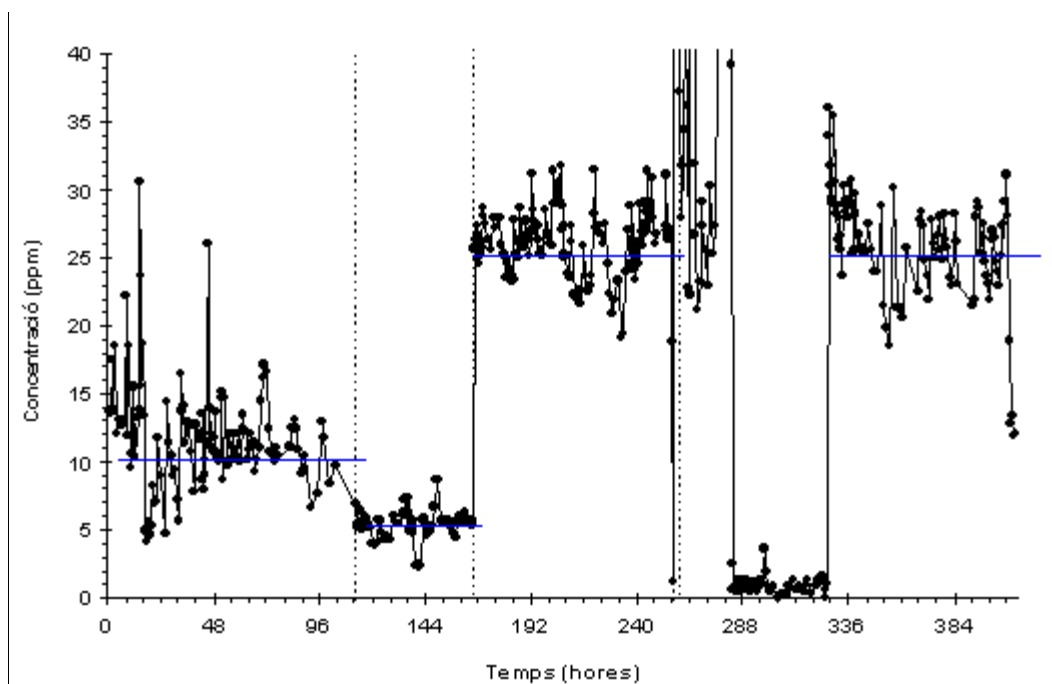


Figura VI.19 Resultats de l'anàlisi d'ió dihidrogenofosfat en les diverses mostres durant l'experiència de funcionament del prototipus AQUAMULTI. Els valors nominals de les mostres s'assenyalen amb una línia contínua horitzontal, i els canvis de mostra per una línia vertical discontinua.

(5 ppm de H_2PO_4^- i 60 ppm Cl^-), i els resultats milloren ostensiblement en precisió i exactitud: mitjana de 5'3 ppm ($s_{n-1} = 1'3$, $n = 96$). Però és important apuntar, que les condicions d'autocalibració (patrons mixtos, on són presents tots quatre ions) haurien d'esmoreir parcialment aquest efecte interferent, tot i que sempre, la seva eficàcia dependrà de la relació de concentracions de totes dues espècies. La següent mostra (alt nivell de nutrients) (25 ppm de H_2PO_4^- , 25 ppm de NO_3^- i 4 ppm de NH_4^+) presenta uns bons resultats amb una mitjana de 26'1 ppm ($s_{n-1} = 2'4$, $n = 138$) en presència d'una concentració d'ió clorur de 150 ppm. En el cas de la mostra real (aigua riu Guadarramilla), no s'obtenen valors de concentració congruents amb la primera alíquota (sense pretractament àcid, Taula VI.7), i en el segon cas en què la mostra del riu havia estat fortament acidificada per a la seva conservació i prèviament a l'anàlisi s'ha neutralitzat fins pH 7'8, els valors (mitjana= 31, $s_{n-1} = 8$, $n = 24$) tot i ser propers al contingut en fòsfor segons les anàlisis als laboratoris de la SGAB (27 ppm per a la primera mostra i de 29 ppm per a la segona) manquen de la fiabilitat necessària degut a la seva elevada dispersió i la presència de punts espuris. La concentració disminueix fins pràcticament zero (mitjana= 0'9, $s_{n-1} = 0'6$, $n = 48$) amb l'aigua bidestil·lada com a mostra, i en últim lloc, tornem a incrementar la concentració de la mostra fins als 25 ppm, obtenint una mitjana de 27 ppm ($s_{n-1} = 3$, $n = 97$). Totes les mesures presenten una dispersió que també és visible en el procés d'autocalibració (Figura VI.15).

En conseqüència, i vist els diversos resultats proporcionats per aquest primer prototipus, limitat a treballar en un interval de concentracions bastant elevat per a l'anió fòsfor, cal qualificar el seu funcionament com prou bo per encoratjar-nos a continuar solucionant els problemes emergents de cara a assolir el disseny i construcció d'un analitzador industrial de nutrients en medis aquàtics

(nitrogen en forma d'amoni i nitrat, i fòsfor en la seva forma de fosfat). La recerca s'encamina ara cap una vessant més innovadora i tècnica.

6.4 Microconduïts

Els avantatges inherents a la miniaturització, demostrades de forma pràctica gràcies a la implantació de la tecnologia CI a la indústria microelectrònica, ha impulsat l'expansió d'aquest concepte a altres àmbits on ja s'ha començat a parlar de micromecanització, microfluídica o microinstrumentació. Si es pren com a base la tecnologia desenvolupada tant per la indústria electrònica com per la indústria de telecomunicacions, la instrumentació analítica ha començat a penetrar en aquest camp, i com exemple més emblemàtic caldria destacar els anomenats micro sistemes d'anàlisi total (TAS) [10]. Aquests sistemes pretenen integrar diferents elements de microfluídica obtinguts mitjançant micromecanització, microactuadors capaços de gestionar el moviment dels líquids, microsensors per a la mesura de les propietats físico-químiques del paràmetre a analitzar i processadors de senyal capaços de filtrar, amplificar i transformar aquesta, i subministrar informació analítica útil. Els avantatges propis a la reducció d'escala de la instrumentació analítica que aquests sistemes representen, encara no han pogut ser visualitzats d'una forma general per manca de sistemes veritablement operatius d'aplicació a situacions reals. Tanmateix, aquest tipus d'instruments es troben en una fase molt preliminar de desenvolupament, requerint-se encara un enorme esforç de recerca innovadora en molts camps, des de l'electrònica, nous materials, mecànica de fluids, microfabricació,... fins a la química i biologia, el que comporta un avanç constant, però molt lent en conjunt, degut als nombrosos problemes que resten per resoldre.

En aquest sentit, estan en una fase més avançada els sistemes integrats híbrids on és possible demostrar ja les potencialitats d'alguns dels elements bàsics dels micro sistemes d'anàlisi total, per exemple els microsensors. Aquesta integració gradual dels diferents elements constitutius d'un

TAS permet avançar en l'optimització dels elements existents, a l'espera dels avenços tecnològics que viabilitzin l'obtenció dels components més complexos com són les microvàlvules o elements d'impulsió de líquids a través dels microcircuitos. Una alternativa que pot aproximar ja els avantatges de la miniaturització a les aplicacions reals és l'escalat a un nivell lleugerament superior a l'obtingut amb els TAS. Aquests sistemes intermedis proporcionen alguns dels avantatges dels micro sistemes i permeten la utilització de vàlvules i sistemes d'impulsió estàndards.

Per tant, no es pretén traslladar de forma literal el disseny de l'equip AQUAMULTI al que seria un espai lleugerament més gran que el volum d'un paquet de cigarrets, ja que el mateix procés de reducció introdueix nous fenòmens que a una escala major (macro) són relativitzats o simplement no existeixen. La nova escala de treball porta nous avantatges i nous problemes, i segons aquest

grau de reducció, pot significar passar de les teories macroscòpiques als models microscòpics, o la teoria nuclear/atòmica en el cas més extrem de la nanotecnologia.

Aquesta filosofia ha arrelat a les tècniques FIA, i s'ha vist reflectida en diferents desenvolupaments com ara el disseny del que s'anomenà microconduïts [1-2] o els microsistemes d'injecció en flux [11-13]. Tampoc, com ja s'ha senyalat, han quedat fora d'aquesta tendència els sensors (elèctrodes) [14-18]. La implantació d'aquesta filosofia moltes vegades, ha vingut impulsada per la necessitat de disposar de sistemes d'anàlisi automàtics portàtils per a la seva aplicació en camp. Aquests equips portàtils, que haurien de permetre la realització de determinacions multiparamètriques, han estat un objectiu clar (*target*) dels conceptes de miniaturització i integració.

En el nostre cas, el plantejament de base té com a objectiu la simplificació del sistema mitjançant la incorporació d'un cert grau de miniaturització i integració. Com es pot observar a la fotografia de la Figura VI.4, el sistema multiparamètric ha assolit un grau de complexitat bastant elevat a l'integrar en un sol equip les funcions de dos analitzadors (AQUAMONIA[®], AQUANITRA[®]), més un quart sensor d'ió fosfat. Les diverses línies de circulació del diagrama de flux com les corresponents vàlvules i punts de confluència defineixen un entramat difícil de simplificar mantenint l'ús de components discrets. S'ha de tenir en compte que una fita marcada en el desenvolupament d'aquests analitzadors, atès el seu futur funcionament automàtic i autònom en estacions de alerta fixes o mòbils, és una relativa senzillesa en el disseny que contribueixi a fer-ho més amigable, de fàcil manipulació, robust i d'un manteniment més simple. Aquest objectiu de simplificació s'ha trobat en tot moment amb la dificultat de reduir el volum de molts dels elements necessaris (bombes, vàlvules, ...). Això a fet que, en aquesta fase inicial, s'hagi estudiat exclusivament la viabilitat de compactar el diagrama de flux eliminant els elements de fluídica discrets que l'integren. En aquest sentit, el estudis realitzats podrien deslligar-se dels treballs previs realitzats amb l'analitzador AQUAMULTI però, per avançar en aquesta direcció, es va optar per utilitzar-lo com a cas demostrador per la seva complexitat. En tot cas, cal senyalar que es pretén bàsicament validar un procediment de compactació i integració d'elements del sistema de gestió de fluids.

6.4.1 Disseny del diagrama de flux

Previ a la construcció del prototipus de l'equip multiparamètric (Figura VI.4) es realitzà el disseny i fabricació de dos plaques de microconduïts que integraven, en una primera aproximació, els sistemes AQUANITRA[®] més el sensor de fosfat (Figura VI.20) i el disseny multiparamètric (nitrat-clorur, fosfat i amoni) (Figura VI.21). Aquest últim no s'ajusta a l'obtingut finalment després de l'optimització realitzada (Figura VI.3) però permetrà abordar els problemes operatius d'aquest tipus d'elements d'integració. Aquestes plaques defineixen els circuits de fluids de dos configuracions multiparàmetre (per a tres i quatre ions).

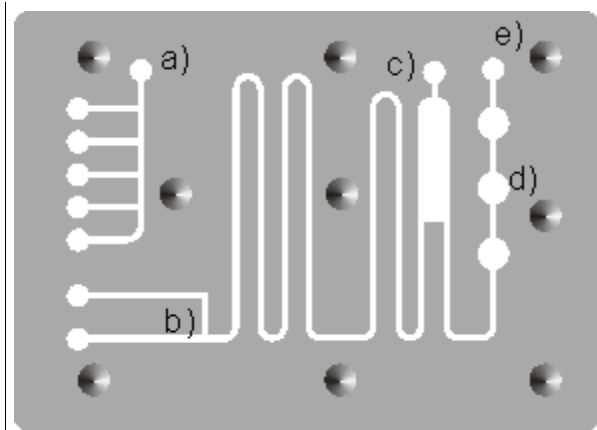


Figura VI.20 Disseny del diagrama de flux que incorpora tres sensors en sèrie (d). Els punts de fixació mitjançant cargols es marquen en tonalitat diferent.

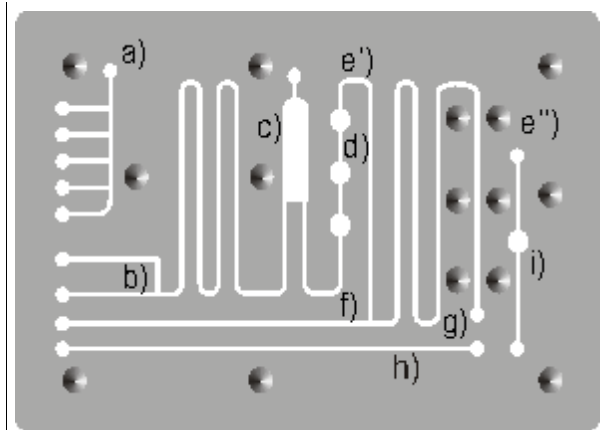


Figura VI.21 Disseny del diagrama de flux per al sistema multiparamètric ($\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, H_2PO_4^- i NH_4^+). Els punts de fixació es marquen en una tonalitat diferent.

El diagrama de flux corresponent a la primera placa, assimilable al sistema per a nitrat-clorur i fosfat (Figura VI.20), es pot descriure segons el següents punts:

- Sistema de distribució, equivalent al descrit a §5.10.1 (Figures V.64-65). Es troba a la part superior esquerra, amb cinc punts d'entrada i un de sortida cap a la bomba, que condueix aquest flux al següent punt (b).
- Punt de confluència de dos canals, situat sota l'anterior, on es barreja el flux del sistema de distribució (a) amb una solució condicionadora adient. Tot seguit, el camí serpentejant facilita la mescla abans d'arribar al punt (c).
- Sistema desbombollador, a on un eixamplament del canal defineix una cambra amb un punt de sortida situat a la part superior. Per aquest punt, la bomba aspira les bombolles d'aire (§5.10.1) i part de la dissolució provinent de (b).
- Una vegada s'ha condicionat la mostra i no conté bombolles, es du a la zona dels elèctrodes, tots tres en sèrie. Aquest primer disseny pretenia la integració seqüencial dels sensors de nitrat, clorur i fosfat. Els estudis realitzats amb el sistema convencional han demostrat la limitada operativitat d'aquest esquema, degut a la incompatibilitat de les solucions condicionadores de totes dues determinacions (§6.1.2).
- L'últim punt correspon a la sortida de la dissolució del microconduït cap a l'elèctrode de referència. Aquest elèctrode no s'ha integrat en aquesta fase en el disseny de la placa i es troba a l'exterior.

L'esquema de la Figura VI.21 es podria explicar a partir de la descripció ja feta del primer disseny més una sèrie de canals addicionals necessaris per a la determinació d'ió amoni. Incorpora un punt de confluència (f) que aprofita la dissolució provinent dels tres primers elèctrodes (d) per realitzar l'anàlisi d'ió amoni. En aquest segon punt, es barreja la sortida (e') de l'anàlisi anterior (nitrat-clorur

i fosfat) amb una solució bàsica (NaOH 1 M). Com es pot veure a la Figura VI.22, després de mesclar-se, la dissolució resultant es condueix fins al difusor de gasos (exterior al microconduït) pel punt (g). El canal independent (h) correspon a la dissolució receptora constituïda per Tris 0'01 M a pH 7'4 (part inferior del disseny), entra per un dels extrems de la placa sortint per la banda contrària fins al difusor, i torna a entrar una vegada ha recollit l'analit per un punt proper, i condueix aquest flux a l'elèctrode d'amoní (i) (perpendicular al flux) i continua fins a l'elèctrode de referència i el desguàs (e").

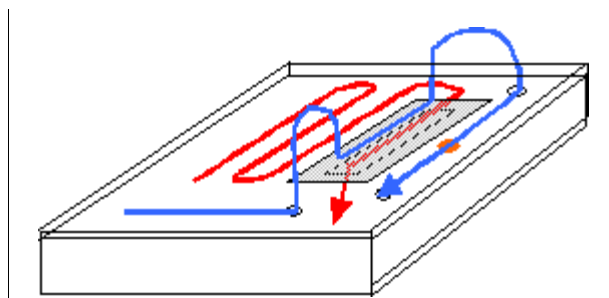


Figura VI.22 Detall del procés de difusió extern amb el microconduït multiparamètric, corresponent a l'anàlisi d'ió amoní

La construcció d'aquestes plaques es realitza per electro-erosió (Foto Corte, S.L. Legutiano, Araba) sobre unes planxes d'acer inoxidable de 0'35 mm de gruix, i els canals tenen una amplada de 0'55 mm. La seva fabricació comporta un llarg procés que fa difícil la immediata introducció de modificacions en el disseny inicial. No obstant això, una vegada optimitzat el disseny, el procés de fabricació permetrà la seva construcció massiva a baix cost. Aquesta limitació en la obtenció de prototipus és la raó per no haver introduït alteracions en els dissenys inicials, atès que l'objectiu bàsic es validar la viabilitat del concepte des d'un punt de vista de gestió de fluids i no d'operativitat pràctica de l'analitzador.

La integració total en un sistema FIA d'aquests diagrames de flux es realitza a partir del muntatge descrit a la Figura VI.23. Aquestes plaques construïdes en acer, es col·loquen entre dues làmines flexibles de PVC transparent, prèviament perforades pels punts de fixació (cargols), i una d'elles també conté els forats corresponents als elèctrodes i als punts d'entrada i sortida de dissolucions del microconduït (làmina de PVC superior, veure figura). Aquestes làmines asseguren l'estanquitat. El conjunt de tres capes es situa entre dues peces de metacrilat, que de forma similar a les làmines de PVC, han estat mecanitzades, una amb tots els forats necessaris (peça superior) i una altra que únicament conté els orificis dels punts de fixació. Les peces superiors, per sobre de la placa d'acer, tenen els punts d'entrada i sortida del flux.

A l'igual que en els sistemes de flux convencionals, les connexions externes entre els diferents elements (vàlvula, bomba, elèctrodes, ...) es realitzen amb tub de PTFE de diàmetre intern 0'8 mm. Les mesures es porten a terme amb la configuració descrita a la Figura III.2. La connexió a terra, típica dels sistemes FIP, es realitza mitjançant un dels cargols de fixació que està en contacte amb la placa d'acer o, amb un tub d'acer inoxidable (metodologia habitual). Els elèctrodes selectius d'ions s'integren en la placa de forma perpendicular al flux mentre que l'elèctrode de referència es situa en l'exterior. La resta d'elements del sistema són idèntics als emprats en la configuració convencional.

Els reactius utilitzats són els corresponents a cadascun de les anàlisis descrites anteriorment sense cap modificació.

6.4.1.1 Configuració dels sensors

Aquest nou disseny integrat del sistema de gestió de fluids implica també una modificació en la configuració dels elèctrodes emprats fins al moment. S'ha de deixar de banda els elèctrodes de configuració tubular i fer ús d'un disseny alternatiu molt similar al dels elèctrodes emprats en els estudis en batch (elèctrodes convencionals tipus llapis) (Figura III.7). Aquests elèctrodes s'incorporen a la peça de metacrilat en la posició reservada als sensors (peça de metacrilat superior, Figura VI.23 i Figures VI.20d i VI.21i). En la seva construcció (Figura VI.24) s'utilitza un connector idèntic al ja utilitzat en els sensors tubulars, un petit disc de coure i un cos cilíndric sòlid de PVC (2'5x1 cm²) que ha estat mecanitzat exteriorment amb una rosca de mètric 8 mm i interiorment amb una de mètric 5

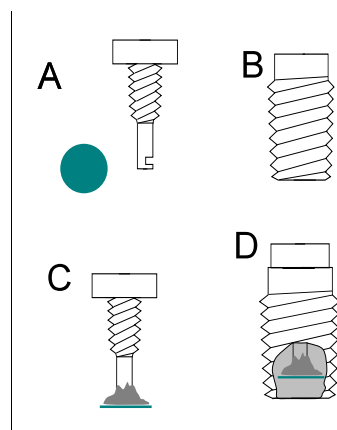


Figura VI.24 Etapes de construcció dels elèctrodes i connectors emprats en els microconduïts

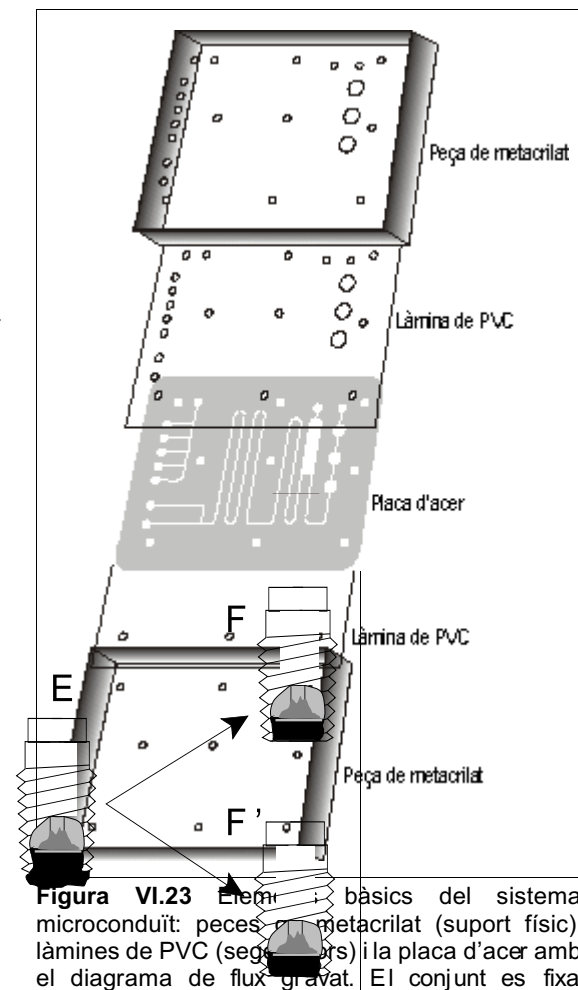


Figura VI.23 Elements bàsics del sistema microconduït: peces de metacrilat (suport físic), làmines de PVC (segells) i la placa d'acer amb el diagrama de flux gravat. El conjunt es fixa mitjançant nou cargols de mètric 8 mm.

mm, de forma que el connector vagi roscat al seu interior (Figura VI.24A i B). El primer pas consisteix en la soldadura de la placa de coure de forma perpendicular al connector (Figura VI.24C). Aquesta peça s'introdueix (roscant) en el cos de PVC (Figura VI.24D). El buit entre la placa de coure i el cos s'omple de la pasta grafit-epoxi (§3.4) i es cura a l'estufa (Figura VI.24E). El procés de poliment pot donar lloc a dos tipus de dispositius: Figura VI.24F i VI.24F'; si es practica un polit de la pasta curada amb una profunditat de 0'3 mm respecte el ras del cos, l'espai s'aprofita per dipositar la membrana plàstica sensora (Figura VI.24F); i, si es practica un polit de la pasta que generi un sortint de 1 mm (Figura VI.24F') dóna lloc a un segon dispositiu, la utilitat del qual es passa a explicar tot seguit.

Al construir l'elèctrode segons la Figura VI.24F, bàsicament el que s'està fent és un elèctrode convencional (*batch*) (Figura III.7) de dimensions més reduïdes (escalat): sobre un suport elèctric es diposita la membrana, i aquest es rosca a la peça de metacrilat (superior) de la Figura VI.23 fins entrar en contacte amb el flux que circula de forma tangencial a la membrana. En aquest treball, s'ha assajat una segona possibilitat que consisteix en dipositar la membrana selectiva (còctel sensor) en la làmina de PVC superior utilitzada com a segellant (Figura VI.23). La membrana selectiva ocupa el forat destinat originalment a permetre que el sensor entri en contacte amb la dissolució. El dispositiu de la Figura VI.24F' estableix el contacte elèctric amb aquesta. Això ens proporciona una forma ràpida i senzilla de canviar les diferents superfícies sensores quan la resposta d'aquestes es deteriori, i no caldria canviar la connexió/el cos del connector. Es simplificaria notòriament la fabricació dels sensors.

6.4.2 Resultats

Es realitzaren diverses proves inicials per tal de verificar l'estanquitat proporcionada per les làmines segellants, el material del que estan constituïdes i el gruix necessari per dotar-les de la flexibilitat adequada, la mètrica òptima del cargols utilitzats per fixar els diferents elements, el procediment de connexió a terra del sistema, etc. En aquestes proves preliminars es va decidir deixar de banda per a estudis posteriors la placa que incorpora la determinació d'ió amoni (Figura VI.21) ja que, degut a la seva complexitat no permetia extreure conclusions sobre el funcionament intrínsec de la gestió de líquids en aquest tipus de dispositius.

Tots els resultats presents en aquest apartat s'han obtingut, doncs, amb el disseny de la Figura VI.20 que incorpora l'espai per a la integració de tres sensors en sèrie.

6.4.2.1 Estudis hidrodinàmics

A fi d'avaluar el grau de dispersió que genera el microconduït fabricat, així com d'altres possibles

fenòmens hidrodinàmics, es du a terme la següent experiència. Es munta el sistema FIA “convencional” de la Figura V.64 (bicanal, biparamètric) i la instrumentació detallada a la Figura III.2 amb dos elèctrodes tubulars (nitrat i clorur) i els reactius emprats per aquest sistema (AQUANITRA®). Es registren els pics (duplicats) corresponents a una solució estàndard amb tots dos ions (10 ppm d’ió nitrat i 100 ppm d’ió clorur). Tot seguit, es substitueix la part de circuit de fluids (tubs de tefló, unió en T, desbombollador, ...) pel microconduït de la Figura VI.20, però mantenint el mateix sistema de detecció. Del microconduït, s’inutilitza l’espai destinat als sensors, de forma que només funciona com a diagrama de flux. En aquesta nova configuració, es registren els pics a l’injectar la mateixa solució anterior, i es comparen els senyals registrats amb un i altre muntatge FIA (Figures VI.25-26).

Com podem observar a partir de totes dues gràfiques, el microconduït com a diagrama de flux no provoca una resposta diferent per part dels elèctrodes tubulars. La forma dels pics és pràcticament idèntica. Només s’observa un lleuger augment en el temps de residència ($t \approx 4$ s) del bol de mostra

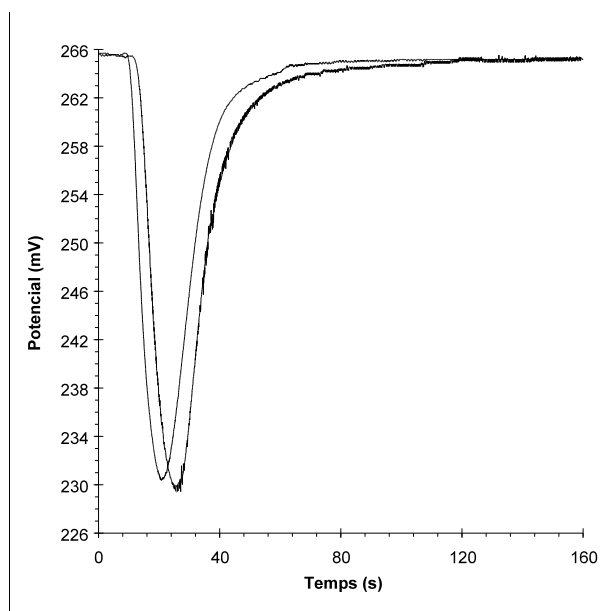


Figura VI.25 Diferències, per a l'electrode de nitrat, entre els pics obtinguts amb el microconduït o amb el sistema FIA convencional. Tots els pics són mitjanes de dos registres.

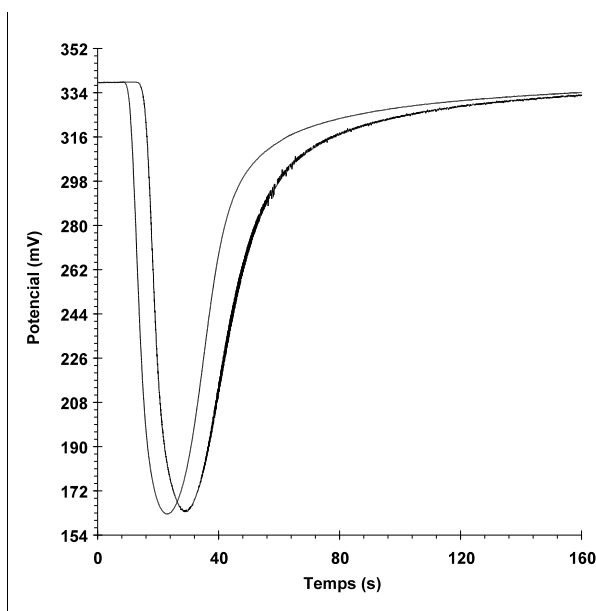


Figura VI.26 Diferències, per a l'electrode de clorur, entre els pics obtinguts amb el microconduït o amb el sistema FIA convencional. Tots els pics són mitjanes de dos registres.

al microconduït, i més aviat, això és degut a les necessàries connexions externes a base de tub de tefló entre els elements: bomba, vàlvula, microconduït i sistema d'electrodes (selectiu, de referència i terra). És també visible un major soroll en el senyal enregistrat amb el microconduït, el qual s'atribueix a una major sobrepressió en el circuit de fluids de la placa com a conseqüència de la menor secció d'aquest respecte al constituït pels tubs de tefló i punts de confluència discrets. Cal per tant concloure que, el microconduït no provoca cap modificació en las condicions hidrodinàmiques bàsiques del bol de mostra, reflectint-se això, en una resposta dels electrodes en la forma i l'alçada de pic molt similar a les del sistema convencional.

La següent experiència, relacionada amb l'anterior, fa referència al sistema de mesura. Es va avaluar la possibilitat de substituir el tub d'acer inoxidable (Figura III.2h) emprat com a connexió a terra en l'experiència anterior per una connexió a terra realitzada utilitzant la mateixa placa d'acer que defineix el circuit. L'objectiu d'aquest dispositiu és eliminar el soroll del senyal. Aquest soroll apareix com a resultat de les variacions del potencial de corrent induït per la impulsió polsant característica de les bombes peristàltiques (§1.3.2.1 SISTEMA DE PROPULSIÓ I SISTEMA DE DETECCIÓ).

Les Figures VI.27-28 mostren els resultats per tots dos ions. La comparació dels pics obtinguts amb el microconduït i la presa de terra "externa" (tub d'acer) són molt similars als de la connexió de terra "interna" (placa del microconduït). Per tant, el microconduït permet de forma senzilla integrar l'electrode de terra (presa de terra) i eliminar la necessitat d'afegir aquest element extern.

L'última experiència desenvolupada, avalua la influència del cabal en la forma i alçada de pic, sempre amb el microconduït com a circuit de fluids i els electrodes tubulars com a sensors del

significativa (36'5 mV/36'2 mV/37'3 mV). Aquesta diferent tendència per tots dos sensors estriba, probablement, en la major sensibilitat general de l'elèctrode de clorur, ja manifestada en d'altres assaigs.

La conclusió general, òbvia, és que el microconduït proporciona unes condicions hidrodinàmiques idèntiques a les del circuit de fluids muntat amb tub de tefló i elements discrets de confluència de canals, però amb avantatges addicionals: un petit volum, una major senzillesa (alt nivell d'integració-compactació), una fàcil integració de l'elèctrode de terra, imprescindible en qualsevol sistema FIP, i també, una fàcil implementació d'un sistema desbombollador.

6.4.2.2 Resultats amb els elèctrodes tipus F

Verificat el manteniment de les condicions hidrodinàmiques del flux a l'interior del microconduït es va procedir a integrar un sensor de clorur i un de nitrat construïts en la configuració tipus F (§6.4.1.1, Figura VI.24). La tercera posició disponible en el microconduït per a un altre sensor es va anul·lar introduint un capçal no sensor. Les primeres proves van consistir en la realització d'un calibratge del sistema. La mesura es du a terme amb el muntatge instrumental de la Figura III.2. Com a presa de terra s'utilitza ja la placa d'acer del microconduït. Els reactius i demés condicions experimentals corresponen a les de l'anàlitzador AQUANITRA®.

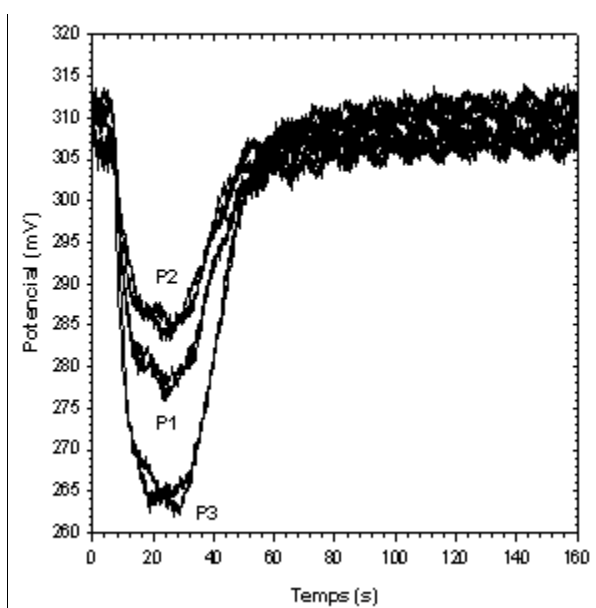


Figura VI.31 Primer procés de calibratge per a un sensor de nitrat (configuració tipus F) amb el sistema del microconduït. Les diverses solucions estàndard (Pi) es mesuren per duplicat. El nivell de soroll en tots els registres és de l'ordre de 1-3 mV.

Un dels primers problemes sorgits és la necessitat de segellar la rosca dels elèctrodes amb cinta de tefló a fi d'assegurar l'estanquitat, d'altra forma es produeixen petites pèrdues de líquid.

Els resultats d'aquest calibratge, per a l'elèctrode de nitrat, són representats a la Figura VI.31. La concentració dels patrons mixtos de nitrat i clorur són: P1= 8 ppm NO₃⁻ + 280 ppm Cl⁻, P2= 15 ppm NO₃⁻ + 100 ppm Cl⁻ i P3= 35 ppm NO₃⁻ + 500 ppm Cl⁻. Els senyals obtinguts mostren un elevat nivell de soroll durant tot el procés. Aquest fet és degut, probablement, a l'existència de fortes sobrepressions en el sistema que es tradueixen en un flux molt polsant que provoca inclús distorsions importants del senyal enregistrat. Com ja s'ha senyalat anteriorment, aquest problema és generat, en part, per la petita secció transversal del canal de flux (valor nominal: 0'35x0'55 mm², que representa menys del 40% de la mateixa secció per a un tub de tefló de diàmetre intern 0'8

mm). No obstant això, l'important increment del soroll respecte a experiències prèvies cal atribuir-lo a la pressió exercida pels elèctrodes sobre el canal fluent. Aquesta pressió pot, en un cas extrem, arribar a obturar el canal de dissolució o estrènyer-ho de forma considerable i generar els consegüents problemes de sobrepressions. Tot i la minsa qualitat del senyal, les dades del calibratge condueixen a una expressió del tipus (V-4) acceptable des del punt de vista quantitatiu (per realitzar els càlculs s'ha addicionat als punts experimentals el punt teòric 0,0,0):

$$(-77 \pm 5) + (63'8 \pm 2'4) \log [C_{\text{NO}_3^-} + (0'088 \pm 0'006) C_{\text{Cl}^-} + (16'1 \pm 1'3)]$$

Després d'ajustar el grau de penetració dels elèctrodes, per reduir les estrangulacions dels canals fluents, els resultats milloren sensiblement com mostren les Figures VI.32-33 corresponents a l'elèctrode de nitrat i clorur, respectivament. Com a quarta mostra, s'injecta en el sistema aigua destil·lada (teòric punt de concentració zero), sense obtenir un clar senyal (pic) però sí, una deriva constant del potencial. A més, els càlculs dels paràmetres de resposta segons els models (V-4) per a nitrat i (V-3) per a clorur condueixen a uns valors anòmals d'aquests amb un error molt elevat, molt probablement associats a les baixes alçades de pic obtingudes.

Aquesta mateixa configuració s'utilitza per avaluar la resposta d'un elèctrode (tipus F) d'ió amoni (Figura VI.34) sense difusió, la mesura és directa sobre un flux de Tris 0'01 M a pH 74. Igualment, els resultats són molt pobres, a l'obtenir una sensibilitat (alçada de pic i pendent) gairebé menyspreables. El patró d'ió amoni de concentració més elevada (180 ppm d'ió amoni) proporciona un senyal de 9'3 mV, i l'alçada de pic per a un patró de 4 ppm és 0'5 mV, equivalent al senyal del soroll de fons.

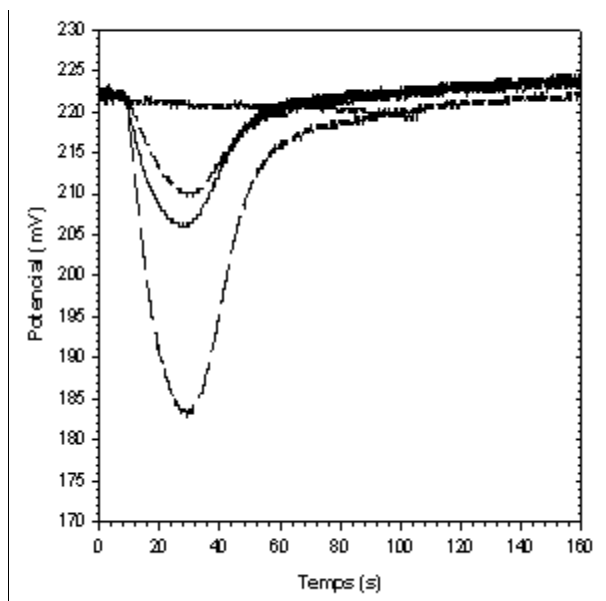


Figura VI.32 Procés de calibració per a un sensor de nitrat (configuració tipus F) amb el sistema del microconduït. Les diverses solucions estàndard (Pi) es mesuren una única vegada i afegim com a mostra aigua destil·lada (concentració nul·la). El soroll és <1 mV.

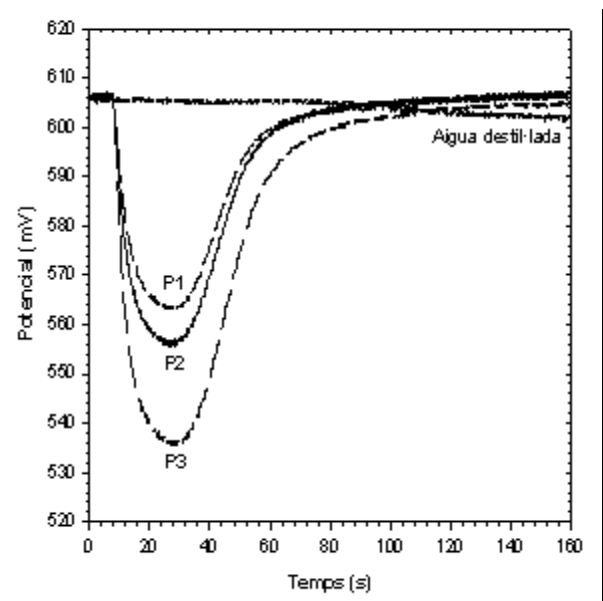


Figura VI.33 Procés de calibració per a un sensor de clorur (configuració tipus F) amb el sistema del microconduït. Les diverses solucions estàndard (Pi) es mesuren una única vegada i afegim com a mostra aigua destil·lada (concentració nul·la). El soroll és <1 mV.

Aquests resultats globals ens duen a la conclusió que la configuració dels sensors no és la més adient, tot i que, els grans esforços realitzats han permet aconseguir un primer sistema que proporciona uns resultats reproduïbles (Figures VI.32-33), però que a la vegada resulta poc pràctic de cara a una possible aplicació amb mostres reals i del qual, cal dubtar del seu correcte funcionament electroquímic a partir de les dades numèriques obtingudes. Momentàniament, aquest disseny només forma part d'un estudi d'àmbit acadèmic que es troba molt lluny d'una potencial aplicació pràctica.

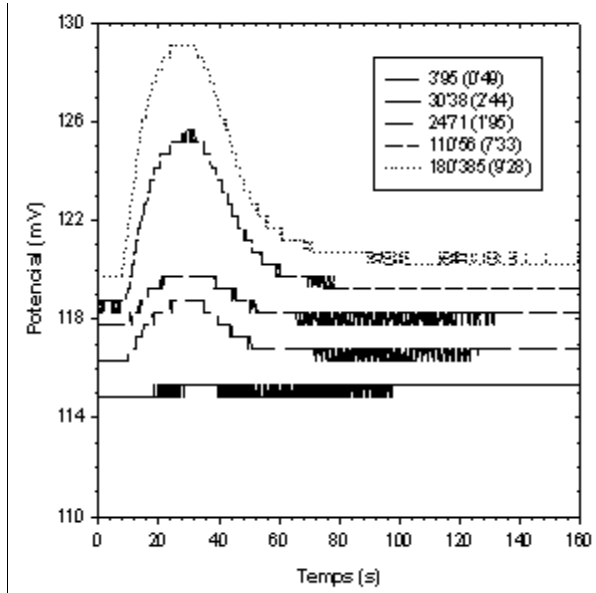


Figura VI.34 Procés de calibració per a un sensor d'ió amoni (configuració tipus F) amb el sistema del microconduït. Les diverses solucions estàndard (Pi) es mesuren una única vegada, indicant la concentració en ppm, i l'alçada del pic en mV entre parèntesis.

6.4.2.3 Resultats amb els elèctrodes tipus F'

En vista dels resultats obtinguts amb l'anterior configuració es presenten com una possible alternativa els elèctrodes tipus F' (§6.4.1.1, Figura VI.24). Per tal d'avaluar la resposta en aquesta configuració, es diposita la membrana sensora de nitrat, clorur i amoni en una de les làmines segelladores de PVC del microconduït (Figura VI.23) amb l'esquema corresponent a la Figura VI.20. El procés és molt senzill i ràpid. El típic i necessari condicionament de les membranes es realitza mitjançant la deposició d'una gota de solució de l'ió corresponent sobre aquestes membranes. El posterior muntatge del microconduït no presenta cap diferència amb l'anterior configuració de l'elèctrode.

Les Figures VI.35-36 corresponent als registres d'una mostra (8 ppm d'ió nitrat+ 60 ppm d'ió clorur) per a una membrana de nitrat i una altra de clorur, respectivament, i on s'ha variat el tipus de connexió elèctrica. Les condicions normals es refereixen a un connector segons la descripció de la Figura VI.24F': el connector es rosca a la peça de metacrilat superior fins que fa contacte amb la membrana, el que permet "extreure" el senyal del sistema. Aquesta connexió depèn del grau de "contacte físic" entre la membrana i el connector elèctric, i així, a l'afluïxar la connexió s'obté un registre lleugerament diferent (connexió feble). En el tercer cas, es varia el material del connector, de forma que amb una barra de grafit mecanitzada (rosca exterior) es construeix un connector tipus F', el que origina un tercer senyal diferent, una mica més alt.

Però, d'igual forma al sistema de detecció anterior (configuració F) els resultats obtinguts en tots els casos són insuficients i caldria millorar el procés d'integració dels sensors en aquest tipus de microconduïts. Cal introduir una sèrie de modificacions no tant en el diagrama de flux com en el

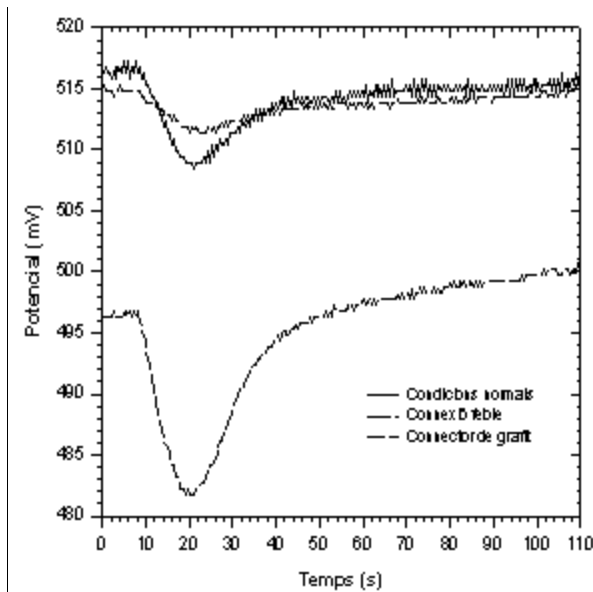


Figura VI.35 Anàlisi d'una solució estàndard per un sensor de nitrat (configuració tipus F') amb diferents variants en la connexió elèctrica (sistema microconduït). El nivell de soroll és de l'ordre de 1-2 mV.

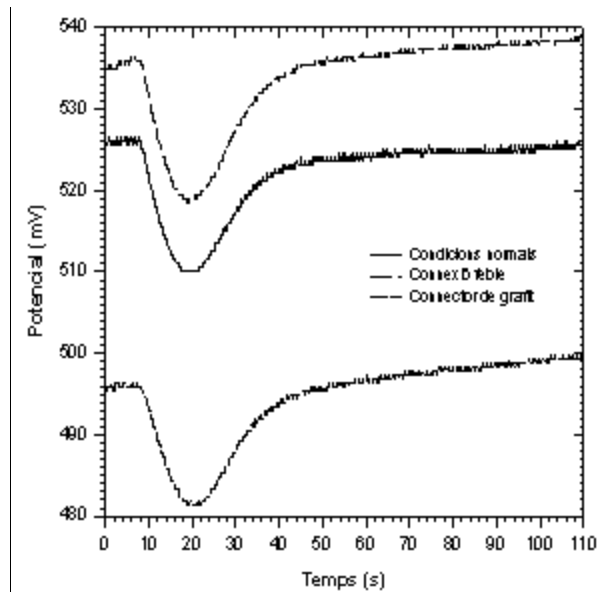


Figura VI.36 Anàlisi d'una solució estàndard per un sensor de clorur (configuració tipus F') amb diferents variants en la connexió elèctrica (sistema microconduït). El nivell de soroll és de l'ordre de 1-2 mV.

disseny global del microconduït, que permeti una integració efectiva dels sensors en aquest. Així es plantegen futurs estudis com són: 1) la incorporació de l'elèctrode de referència al microconduït, com a tercer elèctrode en un disseny tipus Figura VI.20; aquest podria ser un ESI en funcions d'elèctrode de referència [19-20]; 2) un major grau d'integració amb els demés elements del muntatge FIA, eliminant les interconnexions amb tub de tefló; 3) disseny del diagrama de flux sobre unes plaques d'acer en un gruix major que redueixin els problemes de sobreprensions sorgits. En aquest punt es fa necessari disposar de l'equipament idoni per gravar les plaques amb l'objectiu d'introduir les modificacions generades al llarg del procés d'optimització del sistema de flux.

Finalment, caldrà centrar gran part dels esforços en la millora del procés d'integració dels sensors, ja que és, actualment, el responsable dels fins ara limitats resultats obtinguts.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Ruzicka, E.H. Hansen. "Integrated microconduits for flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **161** (1984): 1-25.
- [2] J. Ruzicka. "Flow-injection analysis. From test tube to integrated microconduits". *Anal. Chem.*, **55** (1983): 1040A-1053A.
- [3] M. Ramón. "Desenvolupament d'un sensor potenciomètric selectiu d'ió fosfat". **Treball de recerca**, UAB, Bellaterra, març 1999.
- [4] Z. Chen, P. Grierson, M.A. Adams. "Direct determination of phosphate in soil extracts by potentiometric flow injection using a cobalt wire electrode". *Anal. Chim. Acta*, **363** (1998): 191-197.
- [5] R. De Marco, B. Pejic, Z. Chen. "Flow injection potentiometric determination of phosphate in waste waters and fertilisers using a cobalt wire ion-selective electrode". *Analyst*, **123** (1998): 1635-1640.
- [6] R.K. Meruva, M.E. Meyerhoff. "Mixed potential response mechanism of cobalt electrodes toward inorganic phosphate". *Anal. Chem.*, **68** (1996): 2022-2026.
- [7] Specialist Periodic Reports. Electrochemistry. Volume 7. A review of recent literature. S.K. Rangarajan. Chapter 4 "The electrical double layer". p. 203-256.
- [8] P. van der Winkel, J. Mertens, D.L. Massart. "Streaming potentials in automatic potentiometric systems".

- Anal. Chem.*, **46** (1974): 1765-1768.
- [9] R. Tryzell, B. Kalberg. "Efficiency and response studies on gas diffusion manifolds in flow-injection systems". *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995): 206-213.
- [10] <http://www.nanocentral.com/IASE/home.html>
- [11] <http://www.zyvex.com/nano/>
- [12] R. Tantra, A. Manz. "Integrated potentiometric detector for use in chip-based flow cells". *Anal. Chem.*, **72** (2000): 2875-2878.
- [13] R.N.C. Daykin, S.J. Haswell. "Development of a micro flow-injection manifold for the determination of orthophosphate". *Anal. Chim. Acta*, **313** (1995): 155-159.
- [14] E.B. van Akker, M. Bos, W.E. van der Linden. "Convection and diffusion in a micro-flow injection system". *Anal. Chim. Acta*, **373** (1998): 227-239.
- [15] F. Bianchi, R. Ferrigno, H.H. Girault. "Finite element simulation of an electroosmotic-driven flow division at a T-junction of microscale dimensions". *Anal. Chem.*, **72** (2000): 1987-1993.
- [16] H. Wohltjen. "Chemical microsensors and microinstrumentation". *Anal. Chem.*, **56** (1984): 87A-103A.
- [17] E. Pungor, E. Lindner, K. Tóth. "General survey and microanalytical aspects of ISEs". *Fresenius'J. Anal. Chem.*, **337** (1990): 503-507.
- [18] I. Karube, E. Tamiya, K. Sode, K. Yokoyama, Y. Kitagawa, H. Suzuki, Y. Asano. "Application of microbiological sensors in fermentation processes". *Anal. Chim. Acta*, **213** (1988): 69-77.
- [19] V.V. Cosofret, M. Erdösy, R.P. Buck, W.J. Kao, J.M. Anderson, E. Lindner, M.R. Neuman. "Electroanalytical and biocompatibility studies on carboxylated PVC membranes for microfabricated array sensors". *Analyst*, **119** (1994): 2283-2292.
- [20] R. Feeny, S.P. Kounaves. "On-site analysis of arsenic in groundwater using a microfabricated gold ultramicroelectrode array". *Anal. Chem.*, **72** (2000): 2222-2228.
- [21] R.M. Liu, D.J. Liu, A.L. Sun. "Potentiometric detection in flow injection without use of a conventional reference electrode". *Analyst*, **117** (1992): 1335-1337.
- [22] E. Bakker. "Hydrophobic membranes as liquid junction-free reference electrodes". *Electroanalysis*, **11** (1999): 788-792.

CONCLUSIONS

Al llarg del present treball s'han dissenyat, construït, optimitzat, i aplicat en diferent grau tres analitzadors basats en la tècnica d'Anàlisi per Injecció en Flux (FIA), amb detecció potenciomètrica (elèctrodes selectius d'ions, ESIs) (FIP) que permeten la monitorització *on-line*, totalment automatitzada, de paràmetres d'interès mediambiental. El fet d'haver assolit els diferents objectius plantejats en un principi, seguint sempre una mateixa línia d'investigació, indica, d'una forma pràctica, la idoneïtat dels conceptes en què es sustenta.

Aquesta seria la conclusió general i global, però per cadascun dels analitzadors es pot detallar de forma més concreta:

AQUAMONIA[®] (Analitzador d'ió amoni)

- a) La combinació, en aquest equip, d'un procés de separació per difusió gasosa i un elèctrode selectiu d'ió amoni li confereix un elevat grau de precisió i exactitud en la mesura d'ió

amoni en matrius complexes (aigua de riu). La difusió gasosa de l'analit evita els problemes derivats de la limitada selectivitat del sensor front cations alcalins però, mantenint intervals dinàmic de mesura molt amplis, especialment importants en sistemes d'alerta.

- b) El model de resposta construït, proposat i validat (IV-3) (V-3) dota a l'equip d'un ampli interval de mesura, incrementant aquest interval per a la zona de resposta no linial del sensor. Igual d'important és la seva senzilla implementació en el protocol d'autocalibració de l'analitzador: no ha estat necessari una nova solució estàndard, ha estat suficient aprofitar una característica de la tècnica FIA com és la mesura relativa, respecte la línia de base a la que s'ha assignat el valor (0, 0).
- c) Les característiques de funcionament dels analitzadors que desenvolupen la seva tasca en camp, en pro d'un guany tant en robustesa com en simplicitat, obliguen a un disseny i instrumentació diferenciada respecte als equips de laboratori. Aquesta conclusió també té validesa per a la resta d'equips.

AQUANITRA® (Analitzador d'ions nitrat i clorur)

- d) L'elèctrode selectiu de nitrat (membrana de PVC) que millors resultats proporciona en l'anàlisi quantitatiu d'aquest ió, es basa en la membrana composta pel ionòfor T8 i el plastificant NPOE, presentant-se com a segona opció el ionòfor Ni-I i el mateix plastificant. Aquesta elecció s'ha realitzat seguint criteris de sensibilitat, selectivitat i temps de vida.
- e) La utilització d'un elèctrode selectiu d'ió nitrat per a la determinació d'aquest anió en mostres reals es troba supeditada al contingut en d'altres ions interferents a la mostra. Però, la configuració tubular dels sensors emprats facilita de forma molt simple la integració de varis sensors en sèrie que defineixin una matriu de sensors (el cas més senzill és de dos elèctrodes). La implementació d'un ESI de nitrat junt a la d'un ESI de clorur, i la posterior correcció de les corresponents mesures creuades permet la determinació de l'ió nitrat en mostres amb un alt contingut en clorur, resultant un equip que mesura simultàniament tots dos anions a la mostra.
- f) El model de resposta (V-4) -simplificació vàlida del model (V-5)- mostra l'aplicabilitat a efectes pràctics de l'equació de Nickolskii-Eisenmann. L'automatització i configuració de l'analitzador permet l'avaluació contínua del nivell d'interferència ($K_{NO_3-,Cl-}^{pot}$) en funció del grau de deteriorament dels elèctrodes. Aquest model de resposta també aprofita la mesura relativa de la tècnica FIA per simplificar el protocol d'autocalibració emprant com a punt teòric de calibració el valor de línia base, (0, 0, 0).

AQUAMULTI (Analitzador multiparamètric)

- g) La integració en un mateix equip dels esquemes de funcionament dels dos anteriors analitzadors desenvolupats, més la implementació d'un sistema per a la determinació de fosfat, donen lloc a un nou sistema per a la monitorització de la concentració de nutrients en medis naturals (nitrogen en les formes amoni i nitrat; i fòsfor com l'espècie dihidrogenfosfat). L'actual configuració del primer prototipus permet treballar en l'interval d'altres concentracions (>5 ppm) per a l'ió fosfat.
- h) Els resultats preliminars, dirigeixen els estudis posteriors a una més efectiva integració dels sensors en el sistema. Per altra banda, validen el grau de miniaturització assolit amb el disseny del microconduït que ens permet, la senzilla implementació de la presa de terra i d'un sistema desbombollador en el mateix diagrama de flux.