

#### **4. ANALITZADOR D'IÓ AMONI (AQUAMONIA®)**

En el desenvolupament dels analitzadors cal diferenciar bàsicament dues etapes primordials que abasten des del seu disseny i avaluació inicial al laboratori, fins a la seva instal·lació i validació en camp. La primera etapa al laboratori pot, a la vegada, ésser desdoblada en dues fases depenent del punt de partida. En primer lloc existirà una fase més bàsica relacionada tant amb el disseny i caracterització dels sensors com amb el disseny dels sistemes de flux. En segon lloc, tindrem l'etapa d'integració i avaluació de l'analitzador al laboratori, on es duen a terme estudis previs que optimitzen la gran majoria de les variables principals de funcionament. En una segona i última fase, posterior a la construcció d'un primer prototipus, s'inclou el redisseny del sistema per a la seva adequació a un funcionament automatitzat i autònom, i la validació en condicions de camp, a més d'un seguiment exhaustiu en els primers moments operatius. Com és lògic, la durada de cadascuna de les etapes està en funció dels problemes sorgits i de la seva prompta resolució. Tanmateix, la imprevisible aparició d'adversitats de tot tipus és una de les circumstàncies que obliguen a allargar molt més els períodes de validació, sobretot en camp, dels equips desenvolupats. En aquest sentit, cal remarcar que un adequat funcionament dels equips exigeix normalment una adaptació d'aquests a les peculiaritats del tipus de mostra a analitzar.

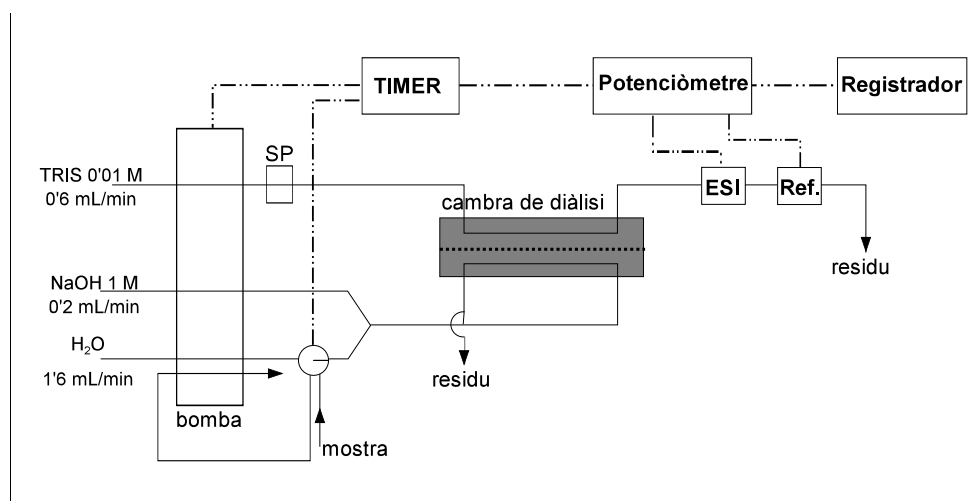
Les premisses que orienten el desenvolupament, construcció i avaluació de l'analitzador automatitzat d'ió amoni (AQUAMONIA<sup>®</sup>) són les d'un equip d'alerta que permeti l'anàlisi d'aquesta catió en aigua de riu (matriu) amb un sistema automàtic (FIA) senzill i robust (ESI); amb un ampli interval de treball i que compleixi una sèrie d'especificacions tant químiques (precisió, exactitud, ...) com tècniques (règim autònom, autocalibració, ...). Aquestes últimes especificacions les circumscriu a les descrites en el projecte d'àmbit nacional SAICA (*Sistema Automático de Información de la Calidad de las Aguas*) i la normativa que el regeix [1].

## 4.1 Antecedents

D'acord amb les etapes del procés de desenvolupament descrites abans i per al cas de l'analitzador d'ió amoni, es parteix d'uns estudis previs realitzats al GSB a on s'ha definit el concepte bàsic sobre el qual es dissenyarà l'equip. El treball que es descriu a continuació és la culminació d'una llarga línia d'investigació desenvolupada al nostre grup de recerca dirigida a l'automatització de metodologies d'anàlisi de diferents ions, amb una clara orientació pràctica. Es pretén anar més enllà de la tasca d'investigació acadèmica, al laboratori, és a dir, sobrepassar aquest llindar i dur la recerca a l'empresa, aprofitar al màxim aquesta investigació prèvia ja realitzada, per materialitzar i plasmar la idea original en el sentit més pragmàtic i, perquè no dir-ho, comercial de les paraules. Així es parteix del punt en què la Universitat (com a centre investigador) transfereix a una empresa uns coneixements assolits pel GSB i és, aquest receptor, l'encarregat de tancar el cercle que de forma general, podem formular com: problema-investigació-solució, sense perdre'ns en cap de les fases o interfases.

En el cas concret de l'analitzador d'ió amoni, es parteix d'un treball previ [2-3] a on es descriu un sistema per a la determinació d'ió amoni basat en la tècnica FIA amb detecció potenciomètrica (ESI) (Figura IV.1). Les condicions de treball s'optimitzaren per aconseguir la màxima sensibilitat de la resposta prenent en consideració altres aspectes, com poden ser l'estabilitat de la resposta, la velocitat de mostreig, el consum de reactius (aspecte important quan es treballa en continu), etc. En aquest cas, com es pot veure al diagrama de flux, al sistema intervenen 3 canals de manera activa i un altre per omplir el volum d'injecció de la mostra. El primer canal d'aigua destil·lada, en la que s'insereix la mostra, té un cabal de 1'6 mL/min; el canal d'hidròxid sòdic 1 M, que alcalinitza la mostra, de 0'2 mL/min; i el canal de Tris-HCl 0'01 M a pH 7'5, de 0'6 mL/min, que recull el gas amoníac, el transforma en ió amoni i el porta al sistema sensor.

També es va escollir unes condicions en què la resposta fos màxima, o sigui, en estat estacionari. Per aquesta raó s'utilitzà un volum d'injecció de 500  $\mu$ L, ja que així s'aconseguia que la dispersió no arribés al centre del segment de mostra.



**Figura IV.1** Diagrama del sistema de flux utilitzat a la referència [2] (SP- supressor de polsos)

El següent pas és la mescla de la dissolució portadora de mostra amb la de NaOH mitjançant un punt de confluència, aconseguint així la conversió de l'ió amoni de la mostra en gas amoníac al llarg d'un tub de reacció d'1'0 m.

Un cop ja hem assegurat la totalitat de la reacció, la mostra arriba al sistema difusor de gasos, a on el gas amoníac passarà a través d'una membrana Millipore GVHP 09050 no permeable a la resta d'espècies presents, cap a una solució de Tris-HCl 0'01 M a pH 7'5 (en contracorrent) que el recull i el transforma de nou en ió amoni. La unitat de difusió de gasos es va construir especialment amb dos blocs de metacrilat que tenen uns canals semicirculars gravats a la superfície, de 100 mm de longitud, 3 mm d'amplada i 0'25 mm de profunditat, pels quals passaran les solucions ja esmentades. La membrana permeable a gasos es col·loca de manera estanca entre ambdues peces. Posteriorment, aquest canal donador deixa de tenir utilitat i es porta al desguàs.

La solució tamponada, canal receptor, té com a funció portar la solució d'ió amoni al sistema sensor. L'analit no entra a la línia de mesura mitjançant una vàlvula d'injecció sinó a partir del mòdul difusor de gasos. En algunes ocasions s'intercalava a aquest canal receptor un supressor de polsos (SP) que tenia com a funció addicional (molt important per als assajos al llarg de molt temps) l'eliminació de bombolles d'aire generades en els tubs de bomba.

Al treball s'avaluaren i optimitzaren els principals paràmetres, i en un ambient controlat de laboratori s'aplicà aquest sistema, amb un cert grau d'automatització, a l'anàlisi d'aigua del riu Llobregat (*on-line*). Als laboratoris de la Planta de Tractament de Sant Joan Despí (SGAB) es realitzà la comparació dels resultats amb els del mètode colorimètric (Nessler) amb una bona correlació dels resultats. El temps de vida del sistema global en funcionament totalment autònom s'estimà en quatre setmanes, un temps bàsicament limitat pel deteriorament dels tubs de bomba i de la membrana difusora.

En un treball posterior, realitzat al mateix grup [4], s'aprofundeix en una altra vessant d'aquest

sistema. L'estudi consisteix en l'optimització del sistema per mètodes matemàtics emprant diferents criteris. El treball cercà una solució de compromís entre una elevada sensibilitat i una elevada freqüència d'anàlisi. Aquest segon estudi també avaluà la millora que suposa en el procés de difusió, la inserció en el sistema d'una unitat de difusió gasosa en configuració espiral.

Per tant, amb els coneixements adquirits, es dissenya un primer prototipus que permet dur a terme estudis dirigits a perfilar la seva configuració definitiva. La seva posterior validació permetrà la fabricació d'un analitzador automatitzat de caràcter industrial.

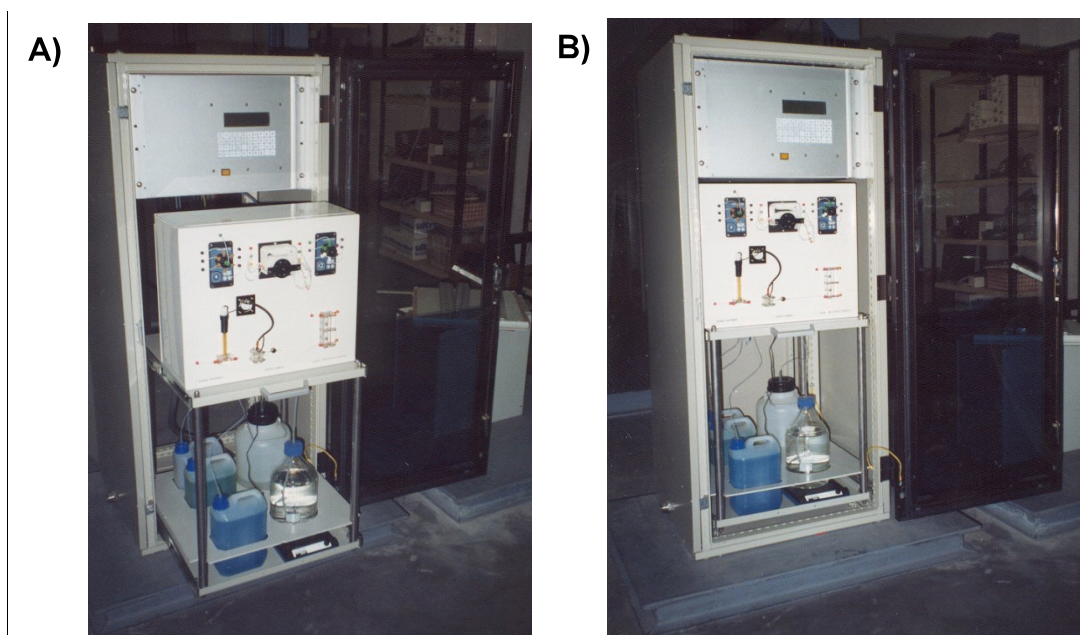
## 4.2 Prototipus de l'analitzador

El disseny inicial d'aquest primer prototipus (AQUAMONIA<sup>®</sup>) es mostra a la Figura III.4 (§3.1.2). L'esquema és molt similar, conceptualment, al de treballs anteriors però amb unes clares diferències en la instrumentació emprada i unes més lleugeres diferències en el funcionament.

### 4.2.1 Descripció de l'equip

La Figura IV.2 correspon a unes fotografies de l'analitzador prototipus (dues perspectives), on es pot apreciar, a grans trets, una sèrie de parts:

1) Una secció superior on un petit ordinador (PLC) s'encarrega del control de l'equip i de la



**Figura IV.2** Fotografia del prototipus de l'analitzador d'ió amoni (AQUAMONIA<sup>®</sup>). A) Perspectiva on es pot apreciar la safata corredera per a les operacions de manteniment. B) Situació normal de l'analitzador.

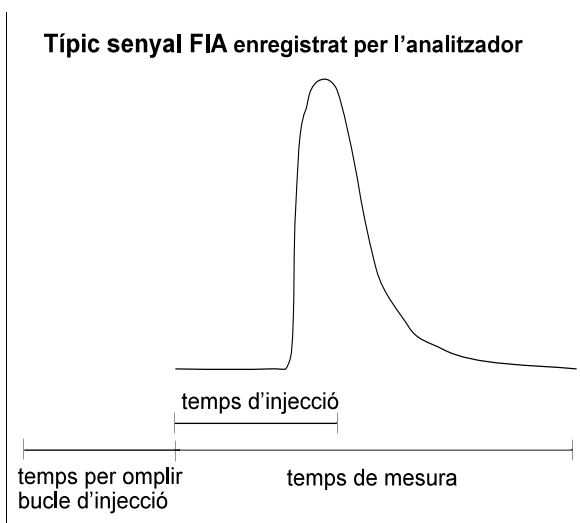
de forma diagonal (45°) l'alíquota que serà analitzada. En el moment en què es produeix un tall en el subministrament de la mostra del riu (raons tècniques, avaria, ...), l'equip té la capacitat d'aturar-se automàticament fins que es restaura el flux de mostra. La detecció d'aquest problema es realitza mitjançant la comprovació de l'existència o no, de connexió elèctrica entre un clau d'acer col·locat enmig del camí de sortida de la mostra i el punt d'entrada d'aquesta. Quan deixar de fluir la mostra no existeix connexió entre aquest dos punts, i per tant, l'equip atura les ordres pre-programades.

Aquest mateix element de l'analitzador, recull tots els desguasos del sistema, en línies totalment independents fins al punt final de sortida, a fi d'evitar l'aparició de soroll elèctric a través de les diferents solucions d'electròlit fluents.

#### 4.2.2 Paràmetres de funcionament

El prototipus dissenyat incorpora una sèrie de variables pròpies, a més dels paràmetres habituals d'un sistema FIA com són cabals, volum d'injecció, bucle de mescla, etc. En concret, aquestes noves variables sorgeixen de la total automatització del procés de mesura i calibració. Així, mitjançant el teclat es pot programar el temps que ha de transcórrer entre dues mostres consecutives i el període de temps entre els calibratges que realitza el propi sistema (procés d'autocalibració). El teclat a més ens permet introduir la concentració de les dues úniques solucions estàndards emprades com a patrons interns (P1 i P2) de calibració, i visualitzar les dades obtingudes de forma numèrica o gràfica. La memòria tipus pila del PLC té la capacitat d'emmagatzemar les dades de les últimes cent anàlisis i els últims cinquanta autocalibratges.

No obstant això, existeixen tres variables fonamentals, les quals també es poden definir a través de la programació del sistema. Així, el temps total d'anàlisi en l'equip desenvolupat es pot desglossar en un procés de tres etapes: el temps de càrrega del bucle d'injecció, el temps d'injecció i el temps de mesura, encara que aquest últim engloba al segon (Figura IV.4). El primer temps descrit, correspon al temps necessari per omplir el volum d'injecció amb la mostra a analitzar (determinada per la vàlvula selectora) i, a la vegada, permet l'estabilització del senyal de l'elèctrode (definició del potencial de línia base). A l'iniciar-se el temps de mesura també canvia la posició de la vàlvula injectora, començant a comptar en aquest moment el temps d'injecció, o sia, el temps que la vàlvula romandrà en aquesta posició. La lectura de la línia base (LB)



**Figura IV.4** Temps d'anàlisi total desglossat segons les etapes de l'analitzador AQUAMONIA®

es realitza com el primer potencial mesurat en aquesta etapa i, és l'únic període en què l'analitzador registra el senyal de forma gràfica i quantitativa. El temps que tarda en sorgir el pic FIA és el temps que tarda la mostra en assolir el sensor potenciomètric. El senyal analític mesurat, l'alçada de pic, es calcula a partir de la diferència entre el potencial màxim i la línia base.

A la Taula IV.1 es recullen les característiques establertes, en un inici, per avaluar el funcionament de l'analitzador.

Taula IV.1 Paràmetres d'operació de l'AQUAMONIA® prefixats inicialment (esquema de la Figura III.4)		
Cabals (mL/min)	Temps (s)	Altres
Mostra: 2	Temps per omplir el bucle d'injecció: 180 Temps d'injecció: 80 Temps de mesura: 300	Volum d'injecció: 1000 L
Tris: 0'6		Bucle de mescla: 25 cm
Aigua: 1'2		Membrana: Millipore GVHP 09050 (PVDF)
NaOH: 0'25		Patrons interns: P1= 2 ppm i P2= 10 ppm de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Els criteris seguits en la seva selecció s'han fixat d'acord amb estudis anteriors [2-3]. D'aquestes variables cal destacar el gran volum d'injecció (aproximadament 1 mL), poc usual en sistemes FIA, i l'elevat temps d'anàlisi aproximadament 8 minuts (180 s+ 300 s). Tot i que la freqüència d'anàlisi és una qüestió secundària en el devenir d'aquest treball, el consum de reactius no ho és tant, i per tant aquesta variable és un factor que cal optimitzar.

Com a dissolució portadora s'utilitza aigua bidestilada i com a dissolucions auxiliars, NaOH 1 M i Tris-HCl 0'01 M a pH 7'5.

Sota aquestes condicions i, després de dissenyar i implementar el *software* i l'electrònica de l'equip s'obté un primer calibratge amb diverses solucions estàndards de concentració coneguda d'ió amoni (concentració nominal) introduïdes al sistema com a mostres. A la Figura IV.5 es poden veure els resultats obtinguts, així com les dades de dos processos de calibració interna automàtica (autocalibració) pròpies de l'analitzador i dutes a terme amb dos únics patrons P1 (= 2'0 ppm) i P2 (= 10'0 ppm): un primer autocalibratge corresponent a abans d'iniciar el calibratge extern amb les diverses solucions patrons i un segon a l'acabar-lo. El procés d'autocalibratge de l'equip inclou la injecció de la solució P1, de la mostra i de P2, en aquest ordre. L'equip utilitza aquests dos

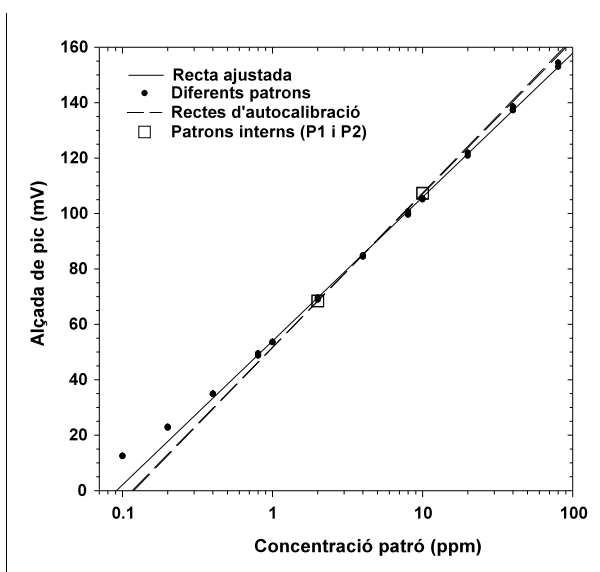


Figura IV.5 Primera calibració de l'AQUAMONIA® amb diversos patrons de concentració coneguda

patrons per ajustar una recta (semilogarítmica) que emprerà per a la determinació de les mostres. En aquest cas, ha utilitzat l'expressió de la primera autocalibració per determinar la concentració dels diversos patrons emprats en la calibració externa (Figura IV.6).

Com es pot observar a partir de la gràfica (Figura IV.5) (dues línies discontinües superposades i punts quadrats) les diferències entre els dos autocalibratges del sistema són mínimes, mostrant una elevada reproductibilitat del procés. Per altra banda, la regressió lineal (línia contínua) amb les dades experimentals (punts rodons) de les diverses solucions estàndards de concentració coneguda, sense incloure les dades de les dues primeres concentracions (resposta no lineal), reflecteix l'error comès en els extrems inferior i superior de concentracions a l'utilitzar els autocalibratges en la determinació de les mostres. Aquests últims es realitzen únicament amb dos solucions patró d'ió amoni, P1 i P2 (punts quadrats), i com és lògic els millors resultats s'obtenen al voltant d'aquests (Taula IV.2).

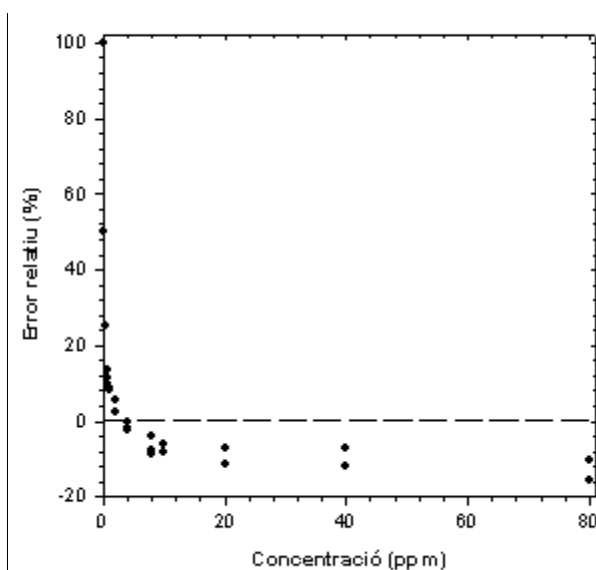


Figura IV.6 Error relatiu comès en la interpolació/extrapolació de les solucions patró

Com es veu a la Figura IV.6, els errors més importants de predicció de l'equip, tant quantitativament com qualitativa, tenen lloc a baixes concentracions, on la resposta del sensor potenciomètric és subnormal (no lineal), i per tant, l'extrapolació és més "perillosa". Ens trobem davant una important limitació del sistema, ja que les concentracions més habituals en aigua de riu són, fins i tot, molt inferiors a aquestes.

Taula IV.2 Paràmetres obtinguts de les diferents expressions ajustades a les dades de la Figura IV.5	
Autocalibracions	Regressió lineal
Anterior: $E = 51'75 + 55'33 \log C_{\text{NH}_4^+}$ Posterior: $E = 51'65 + 55'76 \log C_{\text{NH}_4^+}$	Interval lineal: 0'4-80 ppm de $\text{NH}_4^+$ $n=24$ ; $r^2= 0'9995$ Expressió: $E = (54'0 \pm 0'3) + (51'91 \pm 0'25) \log C_{\text{NH}_4^+}$

#### 4.2.3 Nou paràmetre de calibració. Terme *c*

Tal i com es va explicar a §1.2.1, la resposta dels elèctrodes segueix la llei de Nernst fins a una determinada zona, anomenada regió I (Figura I.6). A partir d'aquí, la sensibilitat de la resposta

$$E = a + b \cdot \log(C_x + c) \quad \text{IV-1}$$

disminueix amb la concentració fins assolir el zero de senyal o un valor constant. La zona a on encara disposem de senyal, tot i que la relació d'aquest amb la concentració no segueix la llei de Nernst, ha estat objecte d'estudis en pro del seu aprofitament [5-10]. Des d'un punt de vista matemàtic, la resposta d'un ESI es pot descriure mitjançant l'expressió següent:

on  $E$  representa el potencial mesurat,  $C_x$  la concentració (activitat) de l'ió d'interès i  $a$ ,  $b$  i  $c$  els paràmetres d'ajust, corresponents al potencial estàndard, al pendent i a un nou terme ( $c$ ), respectivament. Aquest nou paràmetre introduït ( $c$ ), descriu matemàticament el procés de curvatura (regió I) que experimenta la resposta del sensor potenciomètric, degut a diferents fenòmens i, per tant, se li atribueix diferents significats: el propi límit de detecció inherent de l'elèctrode, la presència d'una interferència o ambdues a la vegada. Per tant, es tracta d'un model de resposta més complet. Aquesta equació explica la resposta de l'elèctrode a tot l'interval de concentracions. No obstant això, la seva interpretació química està fortament associada a les condicions experimentals d'obtenció.

La introducció d'aquesta nova fórmula de regressió a l'analitzador no és directa. Quan es disposa de nombroses dades experimentals, com en el cas de la Figura IV.5, l'ajust de l'expressió IV-1 és simplement un problema de càlcul numèric, però en el cas de l'equip desenvolupat, a on es realitza l'autocalibració amb només dos punts, és inviable, ja que a partir de les dues dades obtingudes dels dos patrons P1 i P2, és impossible ajustar l'expressió anterior de tres paràmetres:  $a$ ,  $b$  i  $c$ . Caldria incorporar al prototipus un tercer patró intern. La problemàtica que es planteja en aquesta situació va més enllà de les implicacions instrumentals i conceptuals; és relativament senzill introduir una nova ampolla en l'equip amb el tercer patró, o bé, modificar el programa de control i afegir un nou canal a la vàlvula selectora, però cal tenir en compte altres aspectes que són importants. Per una banda, el procés d'autocalibració s'allarga i augmenta el consum de reactius, fet que redueix l'autonomia de funcionament i complica l'operació de manteniment. I per altra banda aquest tercer patró hauria de ser d'una concentració (molt) baixa i, per tant, de limitada estabilitat.

Aquest treball proposa com alternativa, explotar una de les característiques inherents dels sistemes FIA per solucionar aquest problema, com és la mesura relativa (§1.3.2). Aquest fet comporta acceptar que la injecció d'una mostra de concentració teòrica zero (absència d'analit) ha de generar un senyal zero (alçada de pic), que aplicat a l'expressió IV-1 dóna

$$c = 10^{-\frac{a}{b}} \quad IV-2$$

El resultat obtingut d'aquesta equació matemàtica proporciona una aproximació prou bona del valor real d'aquest nou paràmetre  $c$ . És a dir, només cal conèixer els valors del potencial estàndard ( $a$ ) i del pendent ( $b$ ) per determinar  $c$ . Aleshores, amb només dues dades podem determinar els dos paràmetres:  $a$  i  $b$ , i el model global, segons la fórmula



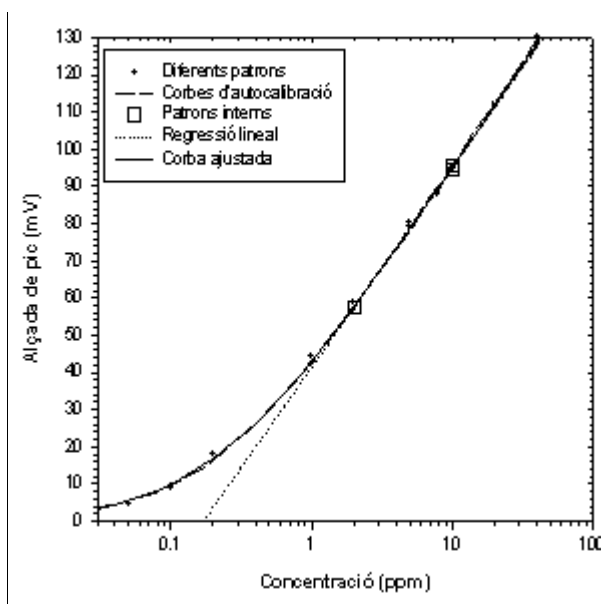
$$E = a + b \cdot \log(C_x + 10^{-\frac{a}{b}}) \quad IV-3$$

ja que el paràmetre  $c$ , es pot expressar en funció d' $a$  i  $b$ . Cal remarcar la importància d'aquesta expressió que permet, d'una manera senzilla, estendre l'interval de treball d'un sistema potenciomètric en flux a la zona no lineal (sub-nernstiana), superant d'aquesta forma un dels inconvenients més esgrimits en contra. S'ha d'assumir no obstant que l'aplicació d'aquesta expressió a la zona no lineal no evitarà la inherent disminució tant de la precisió com l'exactitud de les mesures.

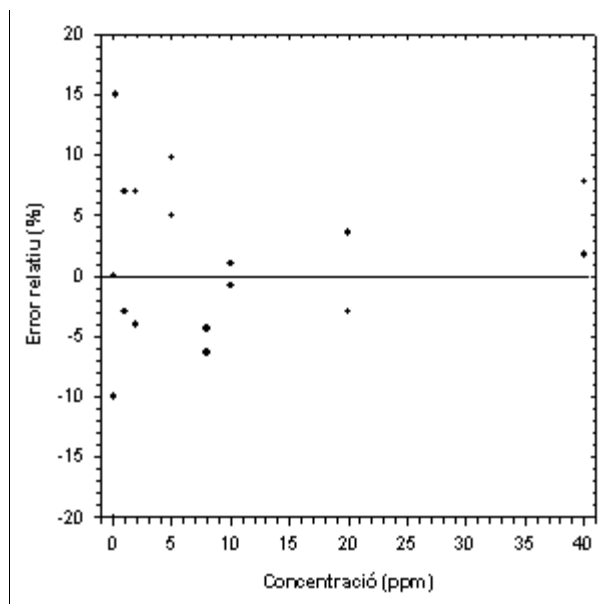
#### 4.2.3.1 Aplicació del nou mètode de càlcul

Una vegada s'han realitzat les modificacions adients en el programa de càlcul de l'analitzador aquest proporciona els resultats en funció del nou model proposat (IV-3). Es comprova el correcte funcionament del prototipus amb la nova modificació introduïda. Per això, es realitza una calibració externa amb diversos patrons amb la finalitat de comparar, avaluar i validar el model de resposta.

La Taula IV.3 recull els corresponents càlculs de les dades obtingudes. Les Figures IV.7-8 demostren la gran millora assolida quan s'utilitza l'expressió IV-3 per descriure la resposta.



**Figura IV.7** Calibració de l'analitzador per validar el nou model de resposta, expressió IV-3



**Figura IV.8** Representació de l'error relatiu comès en la predicció front el valor nominal dels patrons

Taula IV.3 Comparació de les expressions obtingudes	
Autocalibracions	Regressions realitzades
Anterior: $E = 37'90 + 57'07 \log (C_{\text{NH}_4^+} + 0'22)$	Model lineal: Interval: 1-40 ppm de $\text{NH}_4^+$ ; n= 14; $r^2 = 0'9974$ $E = (41'8 \pm 0'8) + (53'5 \pm 0'8) \log C_{\text{NH}_4^+}$
Posterior: $E = 38'03 + 56'16 \log (C_{\text{NH}_4^+} + 0'21)$	Model IV-3: Interval: 0'05-40 ppm de $\text{NH}_4^+$ ; n= 22 $E = (38'7 \pm 1'1) + (55'8 \pm 1'0) \log [C_{\text{NH}_4^+} + (0'200 \pm 0'021)]$

A la primera gràfica s'observa l'avantatge d'aquesta, enfront l'equació lineal, especialment a baixes concentracions, on el nostre model és capaç d'estimar els patrons amb un error acceptable. L'error relatiu màxim es dona per a una mostra de 0'05 ppm (Figura IV.8) que l'analitzador estima com 0'04 ppm. No obstant això, emprant aquesta metodologia és possible ara obtenir de manera senzilla una bona estimació d'un nivell de concentració que abans era difícilment mesurable.

El pas més crític de l'aplicació del model a l'analitzador és la deducció de l'expressió global IV-3 a partir de només dues dades experimentals derivades dels patrons interns de l'equip (P1 i P2). Com es pot veure a la Figura IV.7 i la Taula IV.3, els autocalibratges anterior i posterior a la injecció de les diverses mostres, defineixen uns valors dels termes *a*, *b* i *c* molt similars als de la calibració externa quan s'ajusta el model matemàtic desenvolupat.

En definitiva, l'expressió IV-3 proporciona al prototipus AQUAMONIA<sup>®</sup> un major interval de concentracions de treball, fonamentalment a baixes concentracions, i possibilita la seva aplicació com equip de monitorització mediambiental. Però, existeixen certes limitacions en la seva validesa: una de les premisses de partida és la coordenada teòrica (0,0), punt no experimental, és a dir, una concentració zero suposa un senyal nul. Si bé això és ben cert sempre (en el cas contrari, és indicatiu d'un problema de funcionament) és igualment cert per al punt de coordenades (10<sup>-8</sup>, 0), concentració 10<sup>-8</sup> que essent pràcticament zero, també suposa un senyal nul. La diferència entre 0 i el valor 10<sup>-8</sup> és linealment petita, però a l'escala logarítmica de concentracions en la que ens movem no és així, la diferència és equivalent a la distància lineal entre - i -8. Una interpretació més simple de la problemàtica seria: el model proposat dedueix un senyal 0 a concentració 0, el que logarítmicament vol dir a l'infinit, el senyal nul és doncs, una tendència asimptòtica i no un punt concret. No obstant això en el cas real, aquest senyal nul es troba més "a prop" que aquest teòric infinit. Un altre aspecte a tenir en compte del nou model de resposta és que la seva deducció es basa en la visió més clàssica d'aquesta resposta, la llei de Nernst i l'equació de Nikolskii-Eisenman, però existeixen d'altres models alternatius amb una base teòrica prou sòlida [7, 11-12].

### 4.3 Procés d'optimització del prototipus

A l'apartat anterior hem introduït una millora operacional en el funcionament de l'equip a nivell informàtic, que consisteix en una modificació del programa de processament de senyals. Existeixen encara un gran nombre de variables sobre les que es pot actuar amb l'objectiu d'obtenir el sistema analític òptim. Per una banda, les variables de l'àmbit hidrodinàmic, és a dir, que afecten a la secció intermèdia de la Figura IV.2 on es porta a terme la gestió de fluids: volum d'injecció, cabals, bucle de mescla, cel·la de difusió gasosa, etc. I, per altra banda, la vessant química, on trobem variables com la composició, estabilitat i concentració dels diferents reactius, la composició de la membrana sensora de l'elèctrode i la membrana difusora. Tant unes com altres han de ser avaluades per optimitzar el prototipus desenvolupat.

#### 4.3.1 Cabals i temps d'anàlisi

La raó de tractar aquestes dues variables de forma conjunta, té el seu origen en la seva relació directa amb el consum de reactius, un paràmetre de vital importància per a un equip destinat a funcionar en règim autònom. Un temps d'anàlisi i uns cabals elevats conduirien a un gran consum de reactius que s'hauria de compensar amb una molt baixa freqüència d'anàlisi, fet que comportaria una important pèrdua d'informació del procés monitoritzat. Tot i que la freqüència d'anàlisi no forma part dels criteris més importants d'aquesta optimització, cal trobar una solució de compromís. Així, i en l'actual configuració de l'analitzador, poden constatar que: a) un augment del cabal de la mostra permet reduir el temps necessari per omplir el bucle d'injecció ( $t_{\text{omp}}$ ) i incrementa el consum d'aquesta; b) un cabal mínim de la solució bàsica disminueix la dilució de la mostra; c) els cabals a ambdues bandes de la membrana difusora determinen el temps de mesura ( $t_{\text{mes}}$ ); i d) el cabal d'aigua (solució portadora) controla el temps d'injecció ( $t_{\text{inj}}$ ), encara que la seva importància és relativa ja que aquest temps es troba englobat al  $t_{\text{mes}}$ . Aquests són alguns dels punts d'interacció entre cabals i temps d'anàlisi, i cal recordar també la seva influència sobre la sensibilitat de l'equip, que és el nostre principal criteri d'optimització a partir del qual s'ha seleccionat un volum d'injecció gran (1000 L).

En aquest sentit, els estudis realitzats modificant els cabals dels diferents canals no han comportat cap millora substancial en la sensibilitat, i en conseqüència, es fixen uns similars als de partida:

Cabal de la dissolució de mostra= 2 mL/min; Cabal de la dissolució de Tris= 0'5 mL/min

Cabal de la dissolució de NaOH= 0'25 mL/min; Cabal de l'H<sub>2</sub>O= 1'4 mL/min

La resta de característiques romanen idèntiques a les descrites a la Taula IV.1. Això ens permet centrar l'estudi en la definició dels temps necessaris en cada etapa, ja que en principi es fixaren per excés (temps d'anàlisi inicial de 8 minuts).

En l'optimització del  $t_{\text{omp}}$  (temps per omplir el bucle d'injecció) cal tenir en compte dos factors: és un temps previ a l'anàlisi (Figura IV.4) i és alhora un temps necessari per estabilitzar el senyal de l'elèctrode després d'un interval de temps variable en el que l'equip ha estat aturat (període entre anàlisis). Per tant, existeix un valor mínim que permet omplir el bucle d'injecció però cal, si fos necessari, afegir un temps addicional fins la completa estabilització del senyal de línia base del detector. A la Figura IV.9 s'observa com aquest valor es situa al voltant de 60-80 s, molt lluny dels teòrics 30 s estimats a partir del cabal d'aspiració de la mostra per simplement omplir el bucle, la resta de temps és el necessari per obtenir una línia base estable. El temps addicional necessari també pot considerar-se per dur a terme una etapa de rentat, bàsicament neteja dels tubs per on circula la mostra, evitant les contaminacions creuades. Finalment es fixa el seu valor a 90 s, i es du a terme una segona experiència amb la intenció de determinar el valor òptim de  $t_{\text{inj}}$ . Aquest és el temps per a què el canal portador d'aigua, una vegada la vàlvula d'injecció canviï de posició, buidi el bucle d'injecció.

Com mostra la Figura IV.10, el màxim de senyal s'assoleix amb un temps d'entre 40-50 s, d'acord amb els teòrics 43 s. A aquest valor s'afegeix un temps addicional que asseguri el buidat total del bucle i la seva neteja, fixant-se el seu valor òptim en 70 s.

En la determinació del temps de mesura ( $t_{\text{mes}}$ ), l'únic criteri a seguir és el retorn a la línia base una vegada el senyal ha assolit el seu valor màxim. El temps estimat com a òptim és de 240 s, a on s'observa, en l'enregistrament del pic FIA a la pantalla de l'analitzador, un perfecte retorn a la línia base fins i tot en mostres d'una concentració elevada.

En conseqüència, el temps total requerit per dur a terme les diferents etapes d'anàlisi és de 330 s (240 s + 90 s), és a dir, es redueix el temps d'anàlisi a 5 minuts 30 segons. Mentre que aquest és el temps necessari per analitzar una mostra, el procés d'autocalibració equivalent a

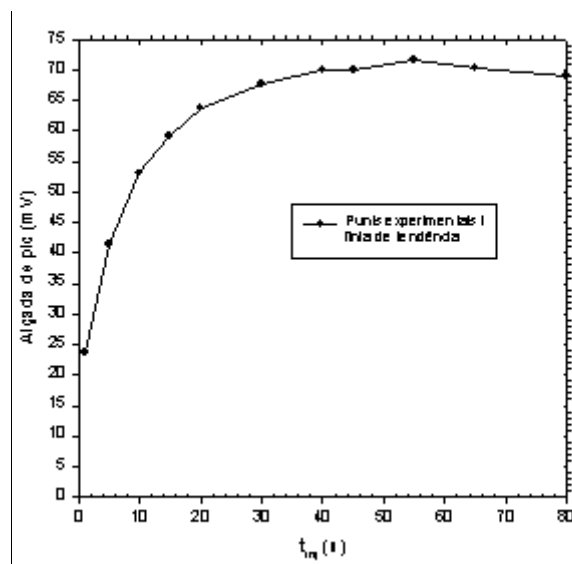


Figura IV.10 Evolució de l'alçada de pic en front del temps d'injecció ( $V_{\text{inj}} = 1000 \text{ L}$ )

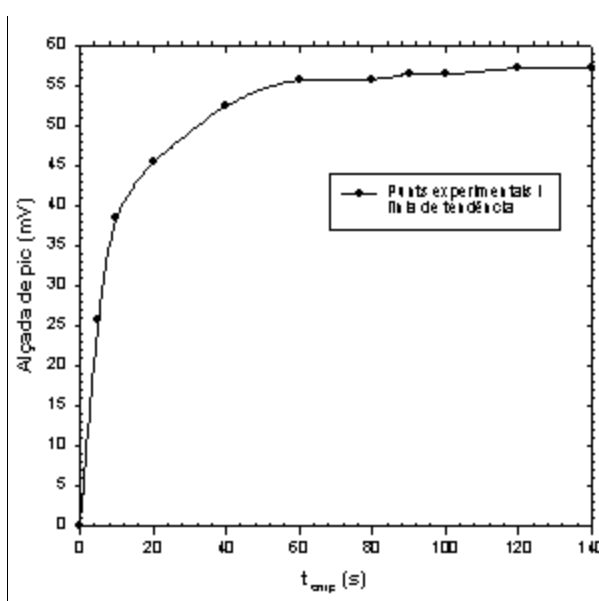


Figura IV.9 Evolució de l'alçada de pic en funció del temps requerit per omplir el bucle d'injecció

tres mostres (P1, mostra i P2) triga 990 segons (16'30"). A partir d'aquests temps i els corresponents cabals podem calcular el consum de reactius, que s'indiquen a la Taula IV.4.

Taula IV.4 Consum de reactius durant els períodes de funcionament de l'AQUAMONIA®		
Reactiu	Procés	
	Anàlisi de mostra	Autocalibració
Aigua	7'7 mL	23'1 mL
Solució de NaOH	1'4 mL	4'1 mL
Solució de Tris	2'8 mL	8'3 mL
Mostra	11 mL	11 mL
Patrò 1 (P1)	--	11 mL
Patrò 2 (P2)	--	11 mL

Com es pot veure el consum de mostra és elevat, però no ha estat un factor a tenir en compte durant l'optimització degut a l'aplicació final de l'equip (anàlisi d'aigua de riu).

Per tant, i mitjançant un senzill càlcul, l'analitzador programat amb una freqüència d'anàlisi d'una per hora i, una autocalibració cada 6 hores (24+ 4 anàlisis de mostra i 4 autocalibracions, per dia) té una autonomia de 18 dies, pel que fa al consum de reactius, i tenint en compte la capacitat màxima dels recipients de reactius que en l'actualitat pot contenir.

### 4.3.2 Composició de la membrana de PVC

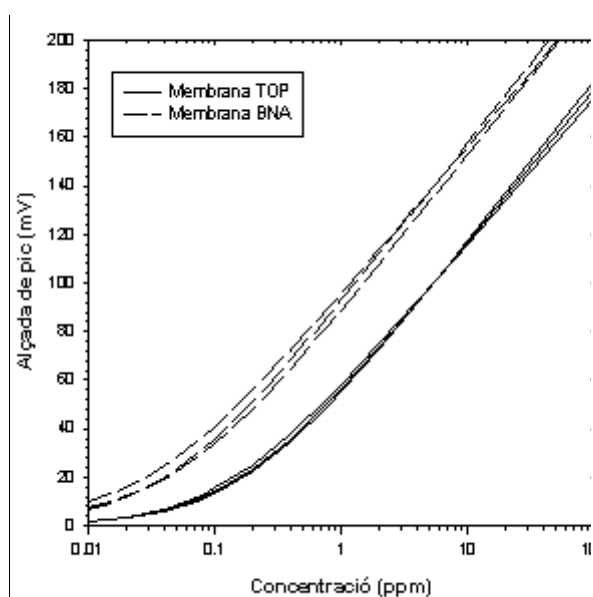


Figura IV.11 Comparació de la resposta, mitjança autocalibracions de l'analitzador, d'un ESI de membrana TOP i un de membrana BNA

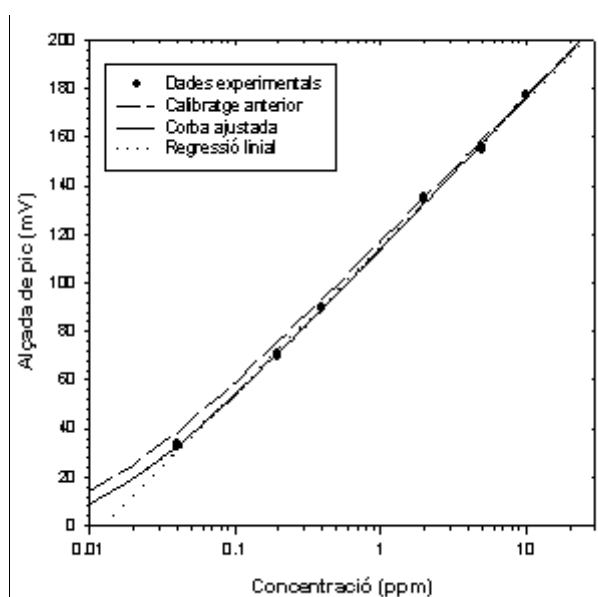


Figura IV.12 Calibració d'un elèctrode de membrana BNA. Les dades de diferents patrons s'ajusten emprant els dos models matemàtics

En les diverses proves realitzades fins al moment s'ha emprat un elèctrode d'amoni amb una membrana que contenia com a plastificant el fosfat de tris(2-etilhexil), anomenat TOP [2-3] (Taula III.3). Com alternativa es va assajar una segona possibilitat descrita a §3.3.1, que consisteix en una membrana que conté una composició diferent i que utilitza l'adipat de bis(1-butilpentil) (BNA o BBPA) com a plastificant [13]. La comparació dels resultats dels elèctrodes preparats amb una i altra membrana porten a la conclusió que la de BBPA mostra una major sensibilitat (Figura IV.11). En les diverses autocalibracions de l'analitzador, on  $P_1 = 2'0$  ppm i  $P_2 = 10'0$  ppm, realitzades amb els diferents elèctrodes s'observa un increment en el senyal de 30-40 mV en les concentracions més elevades en favor d'aquesta membrana (BNA), encara que a baixes concentracions l'increment és menor ( $\approx 10$  mV). Tanmateix es millora de forma apreciable el límit de detecció, que en una primera i bona aproximació es pot considerar proper al valor del paràmetre  $c$  ( $\approx 0'05$  ppm). Un dels efectes paral·lels és l'ampliació de l'interval de resposta lineal que, en el model de resposta (expressió IV-1) es reflecteix en valors més petits del paràmetre  $c$ . L'expressió, en aquest interval de concentracions, pràcticament es transforma en l'equació lineal de Nernst (el cas concret en què  $c = 0$ ). I així, els paràmetres pendent i potencial estàndard són molt similars als de l'expressió lineal (Figura IV.12 i Taula IV.5).

A la vista de la millora evident observada en els resultats obtinguts, es decideix treballar a partir d'aquest moment amb la segona membrana (BNA) (Taula III.3).

Taula IV.5 Dades estadístiques de les regressions realitzades amb les dades de la Figura IV.12	
Regressió lineal	Regressió no lineal
Interval: 0'04-10 ppm de $\text{NH}_4^+$ $n= 13; r^2= 0'9983$ $E= (114'9 \pm 0'6) + (60'3 \pm 0'7) \log C_{\text{NH}_4^+}$	Autocalibració anterior: $E= 116'94 + 60'30 \log (C_{\text{NH}_4^+} + 0'01)$ Calibració externa: Interval: 0'04-10 ppm de $\text{NH}_4^+$ ; $n= 13$ $E= (113'7 \pm 0'7) + (62'6 \pm 1'0) \log [C_{\text{NH}_4^+} + (0'011 \pm 0'004)]$

### 4.3.3 Procés de difusió

Entre les diferents experiències dutes a terme, una part d'elles i d'especial importància, es centraren en el procés de difusió. El dispositiu difusor s'integra en el sistema de flux amb l'objectiu d'eliminar l'efecte interferent d'altres ions presents a la mostra en la resposta del sensor. En aquest sentit, s'aconsegueix dotar d'una selectivitat, que en realitat no té, a la membrana sensora envers ions com ara sodi o potassi. No obstant això, la seva introducció afecta significativament a la sensibilitat de la resposta i més en particular al rang de treball. Així, les experiències aquí realitzades pretenien minimitzar aquesta pèrdua de sensibilitat. Els estudis d'aquest procés de difusió per al cas concret d'amoni/amoniac han establert una eficiència màxima al voltant del 20%.

condicions dels procés de difusió. Per evitar això, s'ha simplificat el disseny de la cel·la de difusió tal i com es mostra a la Figura IV.15.

De forma similar al procediment anterior, es disposa de la membrana i dues peces de metacrilat que la suporten. La membrana de PVDF s'insereix entre dos tires de plàstic encolades per una sola cara. Aquest plàstic té dos petits forats en els extrems que permeten la seva fixació i, un canal central de  $7'2 \times 0'25 \text{ cm}^2$ , i un gruix de  $0'4 \text{ mm}$  (que defineixen les dimensions del canal de difusió). La membrana es situa entremig i s'atrapa unint les dues cares que contenen cola. Així s'obté una membrana de fàcil maneig, robusta, i que permet la fabricació massiva d'un dels fungibles de l'analitzador. La membrana dissenyada es subjecta mitjançant dos petits pivots a una de les peces de metacrilat i es tanca al cargolar l'altra peça per sis punts. Aquest serà el model de la cel·la de difusió emprat d'ara en endavant.

#### 4.3.4 Influència de la temperatura

L'equip desenvolupat serà instal·lat en camp, en estacions preparades per contenir diversos analitzadors automàtics. Malgrat que les estacions estaran equipades amb un sistema que regula la temperatura interior per esmorteir les variacions de temperatura respecte de l'exterior, cal esperar que la temperatura interior experimenti petites fluctuacions. El següent estudi pretén determinar quin és l'efecte d'aquestes variacions sobre l'analitzador. A partir dels fonaments teòrics de funcionament descrits al primer capítol (§1.2), ja es coneix la influència de la temperatura sobre l'elèctrode. No obstant això, aquest només és un element de tot el sistema. L'efecte global és més acusat, ja que és la suma de la influència en els diferents elements i processos que es porten a terme (p.ex. la difusió gasosa).

L'experiència determina aquesta influència global a través del control de la temperatura de la solució de Tris (en continu contacte amb l'elèctrode) mitjançant una sonda Pt100 (Crison). El control de la temperatura d'aquesta solució (tan implicada en el procés de mesura) enlloc de, per exemple, la temperatura ambiental, ens permet avaluar l'efecte real de la temperatura, ja que, cal considerar l'existència d'un desfasament temporal entre ambdues temperatures, ambiental i la de les solucions.

Com es pot veure a la Figura IV.16, es monitoritza la temperatura durant un període de 20 hores, des de les 20h d'un dia a les 18'15h del dia següent, realitzant anàlisis d'una mateixa mostra de  $0'2$

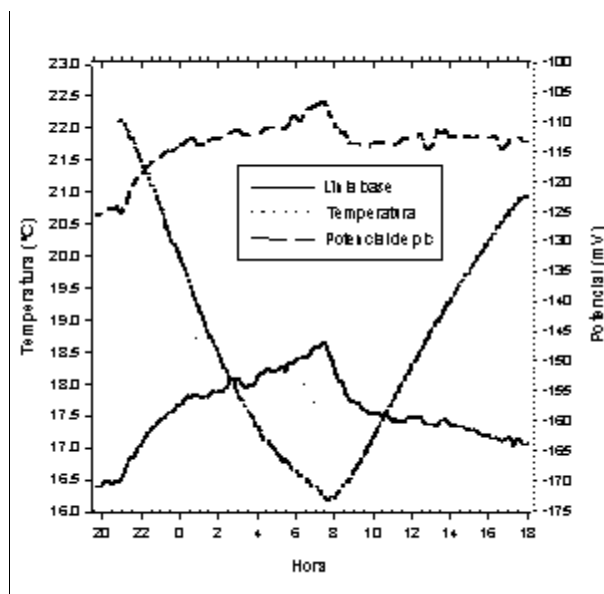


Figura IV.16 Efecte de la temperatura sobre la línia base i el potencial del pic



ppm amb una freqüència d'anàlisi de 15 minuts. El gràfic mostra l'evolució de la línia base i del potencial de pic, observant-se una tendència molt similar de tots dos potencials, però més acusat per al primer. L'alçada de pic és la diferència entre aquests dos potencials. És la línia base qui de forma més important incrementa el seu valor al decreixer la temperatura, coincidint el mínim de temperatura amb el valor màxim de la línia base i del potencial de pic. Aquest últim té una evolució gairebé paral·lela al de la línia base però, el seu increment en valor és menor i, per tant, l'alçada del pic de la mostra disminueix, segons mostra la Figura IV.17. L'efecte observat es pot estimar en  $1'5 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ , una variació de l'alçada de pic de  $1'5 \text{ mV}$  per grau centígrad. La influència de la temperatura no només es fa notar sobre el sensor, sinó també sobre la difusió gasosa, ja que la seva eficiència, molt probablement, es veu afectada per aquesta variable.

En una experiència similar amb una durada major, gairebé 60 hores (Figura IV.18), es mostra com