

Figura IV.17 Influència de la variació de la temperatura sobre l'alçada de pic

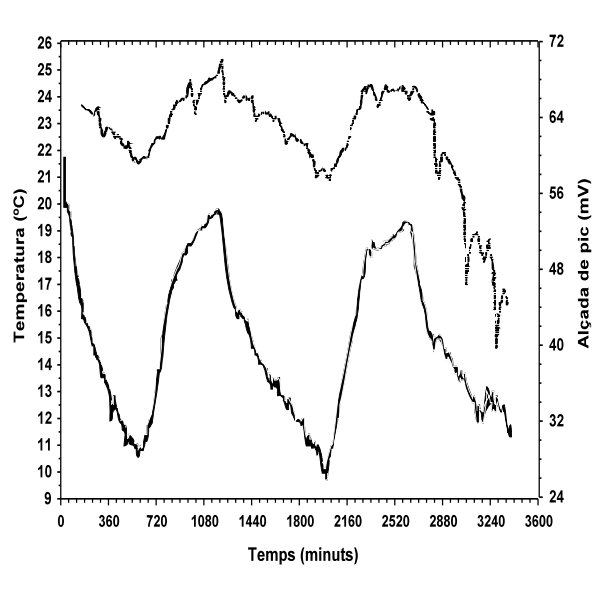


Figura IV.18 Evolució de l'alçada de pic (línia discontinua) per efecte de la temperatura (línia contínua)

aquest efecte de la temperatura està lligat als cicles dia/nit i que es reflecteixen en l'alçada de pic amb oscil·lacions periòdiques sincronitzades. Aquest efecte incrementa l'error d'interpolació ja que la mesura de mostra i els autocalibratges s'han realitzat a diferents temperatures. Per tant, en aquestes condicions i en equips de característiques similars, és necessari un augment de la freqüència d'autocalibració en situacions on es donin fluctuacions significatives de la temperatura.

4.3.5 Altres

A mesura que es duen a terme les diverses proves durant el procés d'optimització han anat sorgint diferents problemes instrumentals que han requerit una solució adequada als objectius que es persegueixen. Aquests són bàsicament tres:

1) L'aparició d'una sèrie de punts espuris durant el continu funcionament de l'analitzador. A la Figura IV.19 s'observa l'enregistrament de les dades subministrades per l'equip al realitzar l'anàlisi d'una mostra de 0'20 ppm d'ió NH_4^+ durant un període de 18 hores.

L'aparició esporàdica de dades errònies (punts

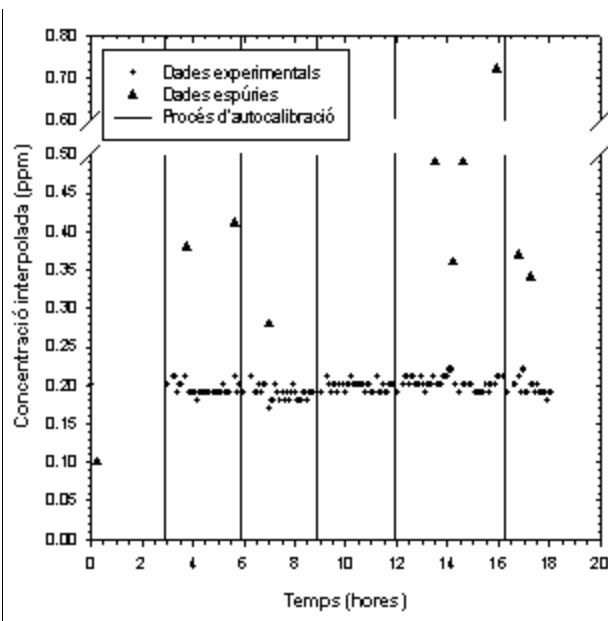


Figura IV.19 Mesura d'una solució patró de 0'20 ppm d'ió NH_4^+ durant 18 hores (170 dades totals, 10 dades considerades espúries)

espuris) podria provocar en una situació real una falsa alerta. En aquest cas, de les 170 dades totals es descarten 10 (5'9%) per aquesta raó. L'anàlisi estadístic de les dades es recull a la Taula IV.6, amb el valor mig i la línia de tendència una vegada es desprecien els valors anòmals.

Taula IV.6 Estudi estadístic de les dades de la Figura IV.19	
Regressió lineal (línia de tendència):	
n= 160 (descartades 10 dades)	
Concentració (ppm)= (0'1907±0'0018) ppm+ (0'00051±0'00016) ppm/hores Temps (hores)	
Concentració mitjana i interval d'error al 95% de confiança: 0'1960 ppm± 0'0018	
n= 160 (descartades 10 dades); s _n = 0'000899; RSD (%)= 0'46; E _r (%)= -2'0	

Les causes per les quals sorgeixen aquests punts poden ser variades i molt diferents. Una de les més habituals seria la generació de petites bombolles d'aire que al travessar l'elèctrode distorsionarien el senyal i, per tant, la mesura. En aquest sentit, s'ha introduït un sistema desbombollador (Figura IV.20) en el canal de la solució receptora (solució de Tris) amb la finalitat d'eliminar aquesta problemàtica. Aquest és el canal que de forma contínua travessa l'elèctrode i per això és especialment crític. L'efecte d'aquestes petites bombolles d'aire a l'altra banda de la membrana de difusió és menyspreable.

El seu funcionament és el següent: a l'entrar una bombolla d'aire al compartiment intern de la peça de metacrilat, ple de la solució de Tris, tendeix a pujar, acumulant-se en la part inferior d'un cargol que tanca fent estanquitat, la solució surt lliure d'aire per la part inferior de la peça. En l'operació de manteniment cal netejar i reomplir de solució tot el compartiment intern.

2) El segon problema s'observa especialment quan el temps d'espera entre dos cicles consecutius d'anàlisi és molt gran. En aquestes condicions, el temps definit per omplir el bucle d'injecció (i a la vegada d'estabilització, t_{omp}= 90 s) no és suficient per obtenir una mesura de la línia base estable. La raó d'això és visible a la Figura IV.21.

A la gràfica s'observen diversos pics, essent els més alts els corresponents a l'anàlisi de tres mostres (temps de mesura), però durant el temps previ també apareixen dos petits senyals. Un primer pic que apareix durant el temps d'espera (Figura IV.21) que correspon al temps durant el qual la bomba està parada. Quan aquesta s'atura es produeix un petit salt de potencial abrupte (increment) que tendeix a augmentar de forma gradual (deriva). A

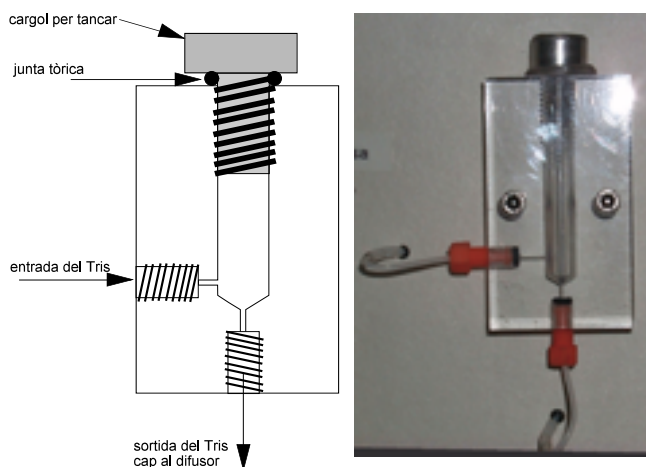


Figura IV.20 Sistema atrapa-bombolles inserit al canal de Tris

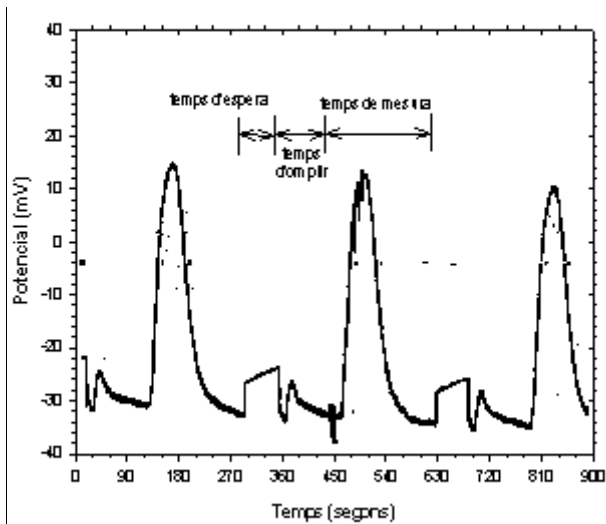


Figura IV.21 Evolució del potencial entre tres anàlisis d'una mateixa mostra

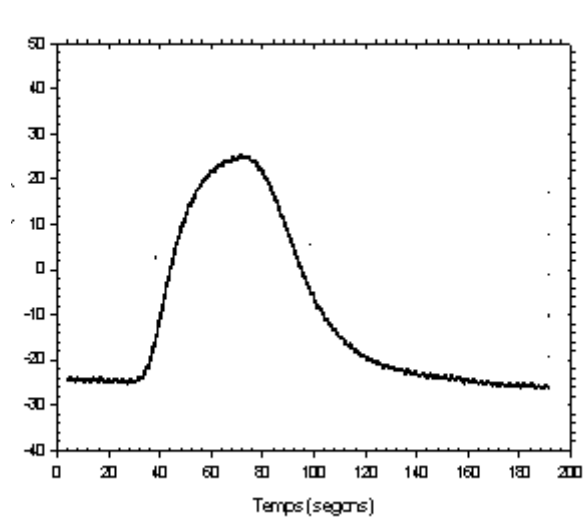


Figura IV.22 Pic enregistrat en l'anàlisi d'una mostra tal i com el registra l'analitzador, durant el temps de mesura

l'iniciar-se el següent anàlisi (s'engega la bomba) es torna a produir un salt de potencial en sentit contrari (descens) i pràcticament del mateix valor. Al ficar-se en marxa el sistema, el flux fa arribar a l'elèctrode el segment de líquid (solució receptora de Tris) que ha restat parat a la cel·la de difusió durant el temps d'espera. Aquest, genera un segon pic que s'explica per la difusió de l'amoniac (amoni) contingut com a impuresa a la solució alcalina i que durant el temps d'espera ha difós a través de la membrana, acumulant-se a l'altra banda. No obstant això, certes proves indiquen que també podria ser la ràpida degradació d'aquest segment de Tris el responsable del senyal enregistrat ja que generaria ió amoni. Aquests pics previs, provoquen que, quan l'analitzador inicia el temps de mesura, el potencial encara està evolucionant, descendent, fet que provoca una mesura errònia de la línia base. L'augment del temps d'estabilització (t_{omp}) resol aquest problema. Així, independent d'aquests fenòmens previs, el que registra únicament l'analitzador és el pic de la Figura IV.22, ja que per a l'equip només "existeix" el potencial que s'enregistra durant el temps de mesura (t_{mes}). L'evolució del senyal previ a la mesura només dificulta la correcta determinació de la línia base, respecte a la qual es realitza la mesura.

Cal recordar, que un augment del temps per omplir el bucle d'injecció (definit ara $t_{omp} = 120$ s) no afecta a la mesura ja que s'obtenen els pics FIA de la Figura IV.22. Tanmateix, comporta un major consum de reactius i redueix lleugerament la seva autonomia en aquest aspecte.

3) Un problema addicional trobat és la baixa resistència mecànica de la vàlvula selectora emprada (Hamilton MVP) (Figura III.3 i Figura IV.2). Durant el període d'experimentació al laboratori s'ha verificat que aquestes vàlvules rotatòries donaven molts problemes fent-se necessari la freqüent substitució del capçal de la vàlvula. Aquests problemes es derivaven del deteriorament de la part interna de la vàlvula, construïda en tefló. El problema era encara més greu al tractar amb mostres reals, ja que molt probablement, petites partícules sòlides quedaven retingudes al seu interior. Aquest contratemps ens obligà a reemplaçar les dues vàlvules rotatòries fins ara emprades per un

principals rius i afluents, definint-se bàsicament com a sistema d'alerta ("policia de riu"). Això s'aconsegueix mitjançant la informació subministrada per diverses estacions distribuïdes al llarg dels corrents d'aigua, i instal·lades a la mateixa ribera. En aquest marc, l'empresa Adasa Sistemas, S.A. aconseguí el contracte per a la implantació de la infraestructura i els bens destinats a l'ús, manteniment i explotació de la xarxa d'estacions automàtiques d'alerta (E.A.A.) del programa SAICA (§1.1.1.1 NORMATIVA BÀSICA), a la conca hidrogràfica de l'Ebre (Figura IV.25). Aquesta conca és gestionada per un organisme estatal, la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre (CHE) amb seu a Saragossa. En posteriors convocatòries, aquesta mateixa empresa també ha assolit la concessió de les conques hidrogràfiques del Júcar i del Guadiana (Figura IV.25).

El riu Ebre s'integra en la major conca hidrogràfica d'Espanya (Figura IV.26), amb 12000 Km de rius principals (910'5 Km del riu Ebre) que travessen 9 Comunitats Autònomes (18 províncies) i una població de 2'8 milions en una extensió de 84415 Km² (17'3% del territori espanyol). Inclou 2 Parcs Nacionals i 9 Parcs Naturals. Entre els principals afluents estan el Segre (i Cinca), l'Aragó (i Arga) i el Gállego, amb un cabal mig a la desembocadura molt constant: l'Ebre és un dels rius amb menys variabilitat interanual, pel que fa al cabal, de la Península Ibèrica. Un percentatge

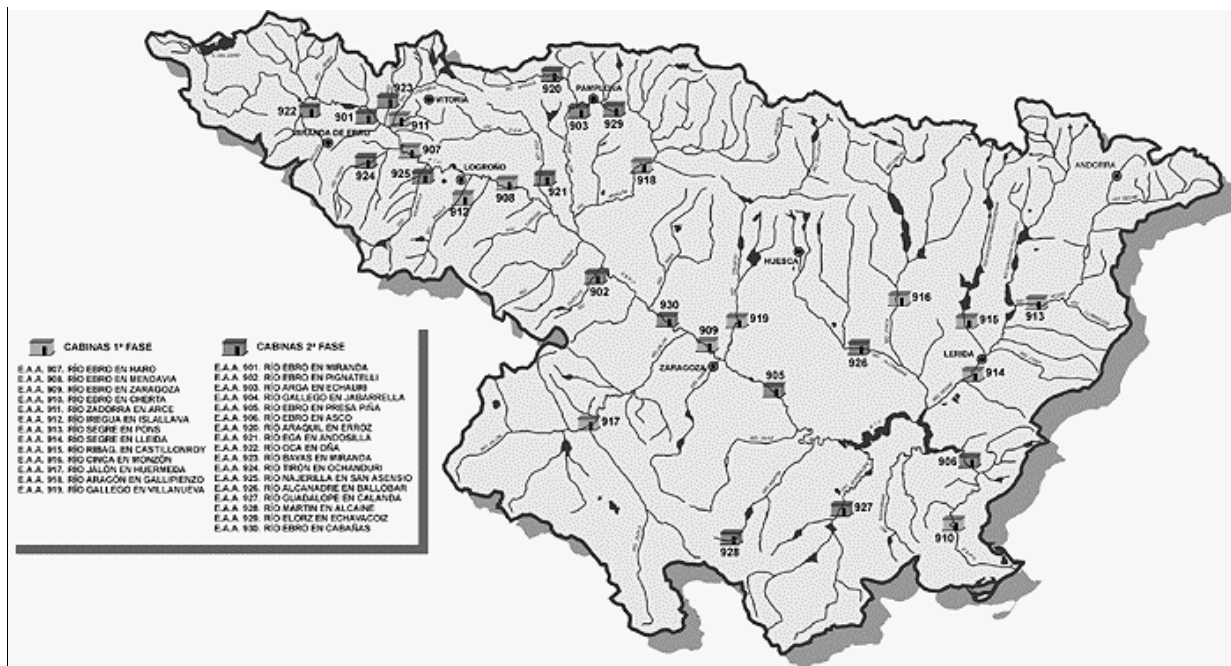


Figura IV.26 Mapa de la conca hidrogràfica de l'Ebre amb les 30 estacions automàtiques d'alerta (EAA) instal·lades significatiu dels sòls de la conca presenten quantitats elevades de sals solubles i/o un contingut alt en sodi; l'origen d'aquestes sals és fonamentalment geològic.

Les estacions automàtiques d'alerta (Figura IV.27) estan situades en punts "conflictius" on el risc que es produeixi un fenomen d'alteració de la qualitat de l'aigua és més gran. Aquests punts requereixen un control especial, que permeti actuar de forma ràpida ajudant a detectar la possible



Figura IV.27 Fotografies en detall d'una EAA (Estació Automàtica d'Alerta, model Castor). Procés de muntatge (fotografia superior esquerra), perspectiva una vegada instal·lada (fotografia inferior esquerra) i vista de l'interior, amb els equips AQUAMONIA[®], AQUATEST[®] i AQUAMOSTRA[®] en sèrie (fotografia dreta).

causa de l'episodi de contaminació, protegint el dret dels usuaris a una correcta qualitat del recurs. L'any 1990, amb el desenvolupament del projecte SAIH (*Sistema Automàtic de Informació Hidrològica*) s'implantaren 6 estacions de qualitat i que es complementaren l'any 1993 amb el projecte SAICA, a nivell nacional. En aquestes cabines o estacions es determinen una sèrie de paràmetres considerats indicadors de contaminació (pH, temperatura, conductivitat, oxigen dissolt, amoni i terbolesa), juntament amb el cabal en els punts en què això sigui possible. D'entre les 30 estacions automàtiques d'alerta (Figura IV.26), unes 13 estan equipades amb un analitzador AQUAMONIA[®], segons l'interès i rellevància d'aquest paràmetre en aquell punt. No obstant això, totes elles contenen un equip multiparamètric (AQUATEST[®]) [16] per determinar el pH, l'oxigen dissolt, la conductivitat i la temperatura, i el potencial redox com a opcional. També moltes d'elles tenen un autòmat, l'equip AQUAMOSTRA[®] [16] per a la presa i conservació automàtica de mostres en cas d'alerta. Aquest procediment permet la comprovació i identificació dels possibles episodis de pol·lució detectats. Igualment, en totes les estacions es realitza la mesura de la terbolesa de forma automàtica. De forma especial algunes EAA també disposen d'altres analitzadors o equips específics que permeten la monitorització d'un paràmetre concret, el valor del qual és especialment interessant en aquell punt: concentradors de microcontaminants orgànics, analitzadors de COT, analitzadors de fosfat o de crom hexavalent, etc. Les estacions disposen d'un sofisticat sistema de telecomunicacions que permet obtenir les dades de totes les anàlisis en temps real i, fins i tot, el control remot dels analitzadors. La informació generada a l'estació es transmet via satèl·lit al centre de control (CHE).

4.4.1 Instal·lació en el riu

Un dels grans avantatges dels mètodes potenciomètrics és el mínim pretractament necessari de la mostra. Així doncs, l'aigua del riu, abans d'arribar als diversos analitzadors és sotmesa a un filtratge vast mitjançant un o dos hidrociclons (en funció del contingut en partícules sòlides/qualitat de l'aigua de riu), i a una posterior decantació en una petita cuba d'acer inoxidable on es realitza també la mesura de terbolesa (Figura IV.28). L'hidrocicló es fa necessari quan existeixen partícules més denses que l'aigua, i que no siguin llims ni argiles. Consisteix en un dispositiu d'acer on es produeix un moviment giratori de l'aigua a gran velocitat amb una baixa pèrdua de pressió, i una elevada eficàcia. Tot aquest procés és continu i l'aigua de riu és subministrada als analitzadors de forma contínua. Quan aquest flux s'atura (p.ex., aturada tècnica de l'estació, terbolesa molt elevada de l'aigua, etc) els analitzadors es bloquegen de forma automàtica fins que es restableix la circulació d'aigua (§4.2.1, Figura IV.3). La captació de la mostra es realitza a la ribera del riu uns metres abans de l'estació.



Figura IV.28 Sistema de tractament de l'aigua de riu a les estacions automàtiques d'alerta de la xarxa SAICA, previ a les anàlisis.

Després de la modificació del disseny inicial i de la fabricació dels equips AQUAMONIA[®] segons les especificacions estretes a partir dels estudis d'optimització (§4.2 i §4.3) es procedeix a la seva instal·lació en les estacions automàtiques d'alerta seleccionades.

Un dels primers estudis d'obligada realització és comprovar i estimar la influència del tractament previ de la mostra (filtratge i decantació) en la determinació de la concentració real d'ió amoni en aigua de riu. Com que s'espera que aquest, en el cas d'existir, sigui un efecte més notable en les mostres de més baixa concentració es selecciona com a punt d'estudi l'EAA 912 (Figura IV.26), situada a Islallana (La Rioja, a prop de Logroño) per al control del riu Iregua, on els històrics dels resultats indiquen que molt rarament es supera la concentració de 0'1 ppm. Per aquesta experiència ens desplaçem fins a aquesta estació, i es prenen mostres en diferents punts. Concretament s'agafen cinc mostres: del propi **riu** (s'agafa a la riba, al costat del punt de captació de l'estació), de la sortida del primer i únic **hidrocicló**, del mateix **decantador**, d'una **aixeta** que proporciona aigua per a les operacions de neteja dintre de l'estació i de l'aigua que arriba a l'**analitzador**. El punt anomenat **aixeta** pretén subministrar aigua (no potable) per poder realitzar les operacions de manteniment necessàries, i en funció de la qualitat de l'aigua de riu, pot provenir directament del riu o del decantador (com en aquest cas) o refiltrada. Per al cas concret que ens ocupa, pràcticament la única diferència significativa entre els punts **analitzador-aixeta** és que el camí recorregut (en longitud de canonades) per l'aigua després de sortir del decantador és més curt per al segon punt.

El mostreig dels diferents punts es realitza al migdia, en pots de plàstic de mig litre que han estat prèviament esbandits amb abundant aigua bidestil lada. Abans d'omplir-los amb la corresponent mostra s'esbandeixen tres vegades amb aquesta. Per a la seva conservació s'addiciona una petita quantitat de clorur mercuríic ($HgCl_2$) [17] i es transporta en una nevera. En el precís moment de la presa de les diverses mostres l'analitzador allà instal lat marca un valor de 0'04 ppm d'ió amoni. L'anàlisi de les mostres es realitza al llarg de la mateixa tarda al laboratori (d'ADASA SISTEMAS, S.A. a Saragossa) mitjançant un analitzador AQUAMONIA[®] que opera en les condicions controlades del laboratori.

Per a l'anàlisi d'aquestes mostres el primer que cal fer és una calibració de l'equip amb diversos patrons en un interval de concentracions adient (Taula IV.7 i Figura IV.29). A les dades dels patrons, s'afegeix el teòric punt de coordenades (0, 0) per simular el funcionament de l'analitzador en condicions de camp. En aquest cas concret, per les baixes concentracions de les mostres, és una qüestió important.

Taula IV.7 Dades obtingudes de la calibració de l'analitzador emprat en l'anàlisi de les mostres	
Concentració (ppm)	Alçada de pic (mV) ± S _{n-1}
0	0 (punt teòric)
0'1	34'43 ± 1'10
0'2	48'53 ± 1'07
0'5	70'25 ± 0'97
1'0	84'63 ± 1'08
2'0	99'93 ± 1'00
Expressió ajustada:	
$E = (83'8 \pm 0'6) + (54'8 \pm 1'5) \log [C_{NH_4^+} + (0'029 \pm 0'003)]$	

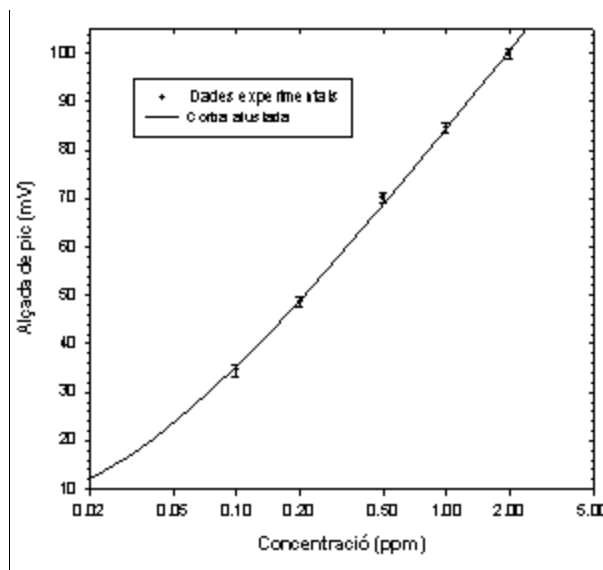


Figura IV.29 Corba de calibració obtinguda per a l'anàlisi de les mostres del riu Iregua (Islallana) (dades Taula IV.7)

Aquestes són les dades que ens proporciona l'expressió ajustada i emprada en la determinació de la concentració d'ió amoni en els diferents punts de mostreig:

Taula IV.8 Concentració d'ió amoni als diferents punts de mostreig (EAA 912)		
Punt	Alçada de pic (mV) ± S _{n-1}	Concentració (ppm)
Riu	21'0 ± 0'5 (n=10)	0'04 ± 0'00
Hidrocicló	21'5 ± 0'4 (n=8)	0'04 ± 0'00

Taula IV.8 Concentració d'ió amoni als diferents punts de mostreig (EAA 912)		
Punt	Alçada de pic (mV)± S _{n-1}	Concentració (ppm)
Decantador	22'7± 1'0 (n=8)	0'05± 0'00
Aixeta	17'2± 0'6 (n=8)	0'03± 0'00
Analitzador	16'0± 0'8 (n=8)	0'03± 0'00

Com es pot observar, a partir de les concentracions mesurades, existeix una petita diferència en les concentracions segons el punt de mostreig. Aquesta diferència és més palesa al fixar-se en l'evolució de l'alçada de pic a mesura que avança el pretractament de l'aigua de riu.

Per tant, existeix una petita pèrdua d'analit durant el simple pretractament de la mostra dut a terme en la pròpia EAA. Aquesta pèrdua no es pot considerar, en cap cas superior, a la que tindria lloc en un laboratori amb una mostra directa del riu i, on com a mínim seria necessari un pas previ de

filtratge i, molt probablement, més fi. Aquest efecte, a més, és especialment significatiu a baixes concentracions d'analit, on aquest es veu fàcilment alterat per qualsevol manipulació [18]. Aquest ha estat un problema profusament tractat en la determinació d'analits a nivell de traces, sub-traces o per a l'especiació (metodologies de mostreig, pretractament, digestió de la mostra, ...) [19-20]. Així, a aquest nivell de concentracions que ens movem caldria partir de reactius d'elevada puresa i, emprar aigua lliure de traces d'ió amoni per a la preparació de les solucions.

Per altra banda, els resultats obtinguts al laboratori són idèntics als subministrats per l'equip instal·lat a l'estació en què es treballa en condicions de camp, fet que demostra el seu correcte funcionament.

4.4.2 Resultats de l'equip en camp (riu Ebre)

Després de realitzar una validació dels resultats subministrats pels equips als laboratoris de la CHE, tenint en compte els requisits exigits al plec del contracte del projecte SAICA, i passades les diferents validacions amb empreses auditores independents dedicades a la verificació dels resultats proporcionats pels analitzadors, l'analitzador va iniciar l'etapa denominada de funcionament rutinari. En termes pràctics, es podria dir que l'analitzador ja ha entrat en la seva fase d'implantació comercial. Així, ja es troba integrat en diferents ubicacions tant per al control de rius com de processos de tractament d'aigües. En aquest sentit, es pot senyalar la seva instal·lació per al control d'aigües residuals a Orly i Burdeos (França). En aquest cas, les concentracions d'ió amoni són molt més elevades que les trobades als rius.

Durant el seu funcionament ininterromput en les estacions de l'Ebre de la xarxa SAICA, l'analitzador ha corroborat la seva capacitat i robustesa com analitzador de camp. Les condicions habituals d'operació de l'equip serien les següents: 80 anàlisis per dia (de l'aigua de riu); 4 autocalibracions al dia, però als períodes inter-estacionals (primavera i tardor) aquest s'incrementa a 6 degut a la major fluctuació tèrmica (§4.3.4); règim autònom de 7-10 dies pel consum de reactius; el protocol de manteniment defineix el canvi dels tubs de bomba de forma mensual i de la membrana difusora cada quinze dies.

Així, la Figura IV.30 presenta a mode d'exemple els resultats obtinguts durant tot un any (1999) per l'estació automàtica d'alerta número 914 (riu Segre a Lleida). La representació gràfica de la ingent quantitat d'informació subministrada per l'equip durant aquest període es fa mitjançant un senzill tractament quimiomètric de les dades. Els mètodes d'anàlisi de sèries en el temps, d'aplicació habitual en les ciències mediambientals, tenen per objectiu l'eliminació de les fluctuacions aleatòries dins la sèrie i, el resultat final és un suavitzat de les dades que moltes vegades, permeten descobrir una periodicitat dins d'aquestes [21]. La tècnica més senzilla de suavitzat (*smoothing*) és la mitjana mòbil, on l'operador determina l'amplitud d'una finestra dintre