

5.10.2 Proves inicials amb el prototipus de l'analitzador

Inicialment, el prototipus va ser instal·lat durant un curt període de temps en els laboratoris del GSB (UAB). Es va realitzar la seva posada en marxa, verificar el funcionament dels diferents components instrumentals, així com de l'electrònica i el *software* de control. Una vegada superada aquesta fase, s'instal·la l'equip en una estació de control automàtic (ECA) situada a la mateixa Planta de Tractament de Sant Joan Despí (SGAB) per ser validada en condicions de camp (§4.4.3).

El primers resultats d'autocalibració i mesura mostraren un adequat funcionament de l'equip. A les Figures V.66-67 es mostren els registres corresponents a uns autocalibratges realitzats per duplicat per cadascun dels elèctrodes així com els senyals obtinguts, també per duplicat, per a una mostra d'aigua de xarxa. Els pics s'han superposat per visualitzar l'elevada reproductibilitat obtinguda. També s'indica l'alçada de pic per cadascun d'ells. La concentració dels patrons emprats és: P1= 49 ppm d'ió NO_3^- + 60 ppm d'ió Cl^- ; P2= 35 ppm d'ió NO_3^- + 160 ppm d'ió Cl^- ; P3= 15 ppm d'ió NO_3^- + 450 ppm d'ió Cl^- , i els valors proporcionats per l'analitzador de la mostra (aigua de xarxa) són 7'4 ppm de nitrat i 51'6 ppm de clorur en la primera anàlisi (primera autocalibració) i 8'1 ppm i 53'2 ppm de nitrat i clorur, respectivament, per a la segona anàlisi (segona autocalibració). En tots dos casos els valors obtinguts són dintre del marge de les concentracions habituals per aquesta mostra (§5.9.3.1).

Els patrons s'analitzen amb l'equip segons l'ordre creixent de concentracions d'ió clorur per permetre la recuperació de la línia base abans de l'anàlisi del següent patró. En un principi s'observà que si no es feia així les alçades de pic dels patrons es veien afectades, amb el consegüent error en el procés d'autocalibració de l'equip, per al cas dels clorurs.

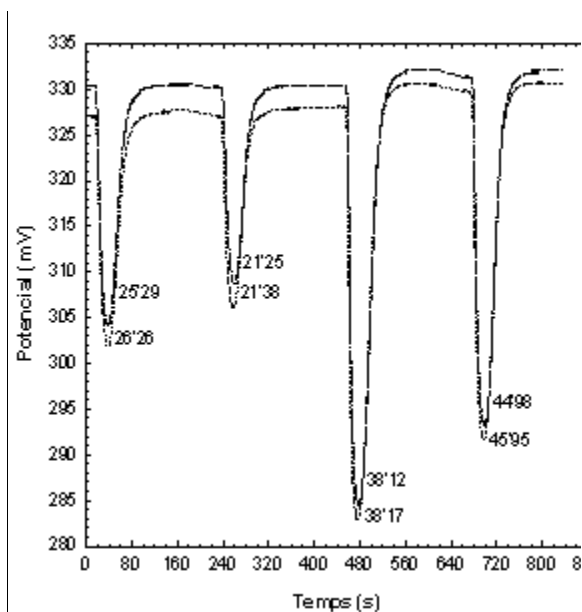


Figura V.66 Per a un elèctrode de nitrat es representa el procés d'anàlisi d'una mostra i d'autocalibració de l'AQUANITRA®, per duplicat (Seqüència: mostra, P1, P2 i P3). S'indica l'alçada del pic corresponent.

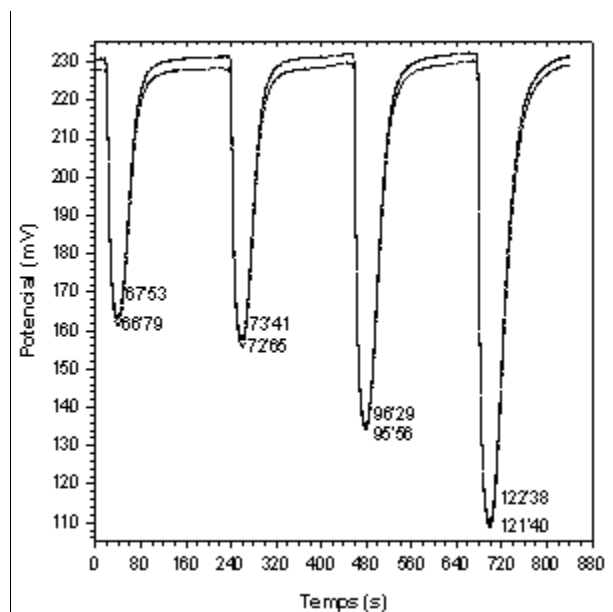


Figura V.67 Per a un elèctrode de clorur es mostra el procés complet d'anàlisi d'una mostra i d'autocalibració de l'AQUANITRA®, per duplicat (Seqüència: mostra, P1, P2 i P3). S'indica l'alçada del pic corresponent.

Una altra de les proves realitzades és la comprovació de la idoneïtat del volum d'injecció, fixat en 500 μL al nou prototipus. L'estudi es centra en l'elèctrode de nitrat, ja que és el sensor que pot presentar més problemes amb una menor sensibilitat. Cal recordar que l'interval de concentracions en què podem trobar aquest ió en les mostres és molt pròxim al límit de resposta de l'elèctrode. Així, amb aquest volum d'injecció per al patró P2 s'obté una alçada de pic de 48'1 mV ($s_{n-1} = 0'9$), mentre que per un volum de 3000 μL l'alçada enregistrada és de 51'3 mV ($s_{n-1} = 1'4$) (Figura V.68). Aquest resultat mostra que el volum d'injecció seleccionat (500 μL) permet assolir un percentatge d'estat d'equilibri molt alt, és a dir, no es produeix pèrdua de sensibilitat per l'efecte de la dispersió. Volums superiors no incrementen el senyal però si augmenten innecessàriament el temps d'anàlisi.

Verificat el correcte funcionament de la instrumentació de gestió de fluids i adquisició de senyals es va avaluar la resposta del prototipus d'analitzador utilitzant com a mostra aigua del riu Llobregat. Aquesta prova va ser utilitzada per decidir sobre el manteniment del sensor de membrana líquida selectiva a ió clorur o la seva substitució per un de membrana cristal·lina, degut als problemes anteriorment comentats amb aquest.

Cal recordar que inicialment es va optar per l'elèctrode de membrana plàstica (líquida) amb l'objectiu d'uniformitzar les tecnologies de fabricació dels diferents elèctrodes emprats en tota la família d'analitzadors. Aquest fet simplificaria la seva fabricació a gran escala, ja que tots tindrien un procés de fabricació comú, excepte l'etapa final de deposició de membrana selectiva a on s'introduiria la diferenciació respecte al paràmetre a analitzar.

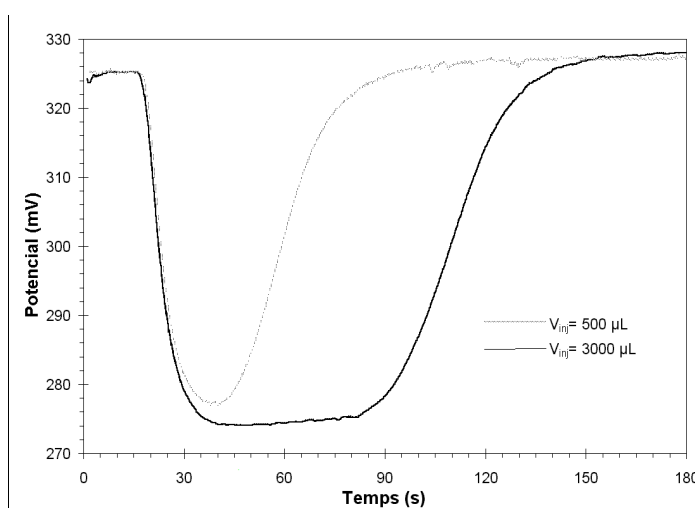


Figura V.68 Forma del pic per a l'elèctrode de nitrat en funció del volum injectat en el sistema (tots dos pics són normalitzats i la mitjana de triplicats).

En l'experiència de laboratori es va trobar que l'elevada sensibilitat de l'elèctrode de clorur unida a la relació de concentracions $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ existent a les mostres, induïa un error per defecte en la lectura d'ió clorur que provocava, en aplicar la correcció sobre la lectura de l'ió nitrat, un error per excés en la mesura subministrada per aquest. En un intent de minimitzar aquest problema, es va introduir una modificació de les condicions de treball, la reducció del volum de mostra injectat. Es va decidir verificar aquesta modificació treballant en condicions de camp amb mostres reals

prèviament caracteritzades.

La mostra de riu va ser presa després del procés de filtratge i decantació a la que es sotmet l'aigua a l'entrada de la planta de Tractament de Sant Joan Despí. L'anàlisi d'aquesta als laboratoris de la planta ens indica una concentració de 411 ppm d'ió clorur i 11'4 ppm d'ió nitrat. Posteriorment, aquesta aigua s'introdueix de forma contínua a través del sistema de presa de mostra de l'analitzador al llarg de 42 dies. L'experiència ens proporciona un conjunt de 1436 dades per cadascun dels ions, i es representen (Figures V.69-70) tots els punts i una mitjana mòbil de 9 dades (4 dades per dia). També es marca el valor de contrast per tots dos ions mitjançant una ratlla horitzontal. De forma general, s'observa com el sensor de clorur proporciona valors per sota dels 411 ppm i com, tot i això, els valors per nitrat són prou bons. Per estudiar aquesta anomalia, s'introdueix en mig de l'experiment (entre els dies 16'2-20'3) una mostra sintètica preparada al laboratori amb el ions clorur i nitrat en les concentracions de 411 ppm i 11'4 ppm, respectivament. Per aquest cas, la mesura de l'equip, en clorur i també nitrat, coincideix en major grau, i per tant, cal concloure en la presència a la mostra real d'alguna interferència que provoca aquest error sistemàtic per defecte en la determinació de l'ió clorur.

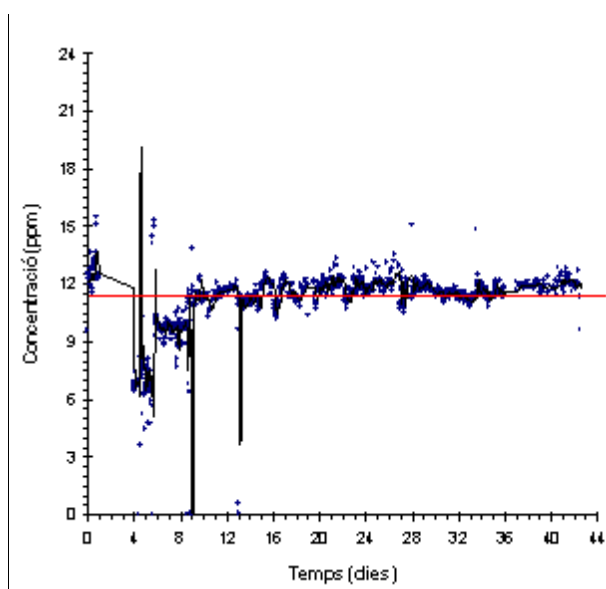


Figura V.69 Mesures de la concentració de nitrat sobre una mostra d'aigua del riu Llobregat. La ratlla horitzontal marca el valor de contrast (11'4 ppm).

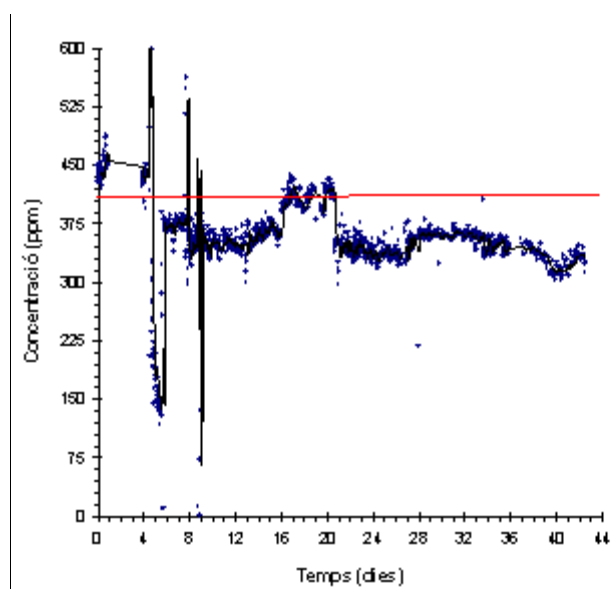


Figura V.70 Concentració de clorur segons l'equip AQUANITRA® d'una mostra d'aigua del riu Llobregat. La ratlla horitzontal marca el valor de contrast (411 ppm).

de l'aigua del riu Llobregat però que prèviament ha estat filtrada amb paper de filtre (període dels dies 20'7-22'9), no observant-se cap millora en l'exactitud de la mesura. Així mateix, el canvi de l'elèctrode de clorur per un de nou, resultà igualment infructuós. Finalment es va decidir substituir l'elèctrode de clorur de membrana líquida per l'elèctrode de membrana cristal·lina abastament testat en aigües de riu prèviament [27-28] (§5.7.1).

5.10.2.1 Resultats al riu Llobregat

Després de la substitució de l'elèctrode de clorur es va avaluar el funcionament de l'analitzador en condicions de camp. Les Figures V.71-72, mostren els resultats obtinguts per l'AQUANITRA[®] durant un període de 55 dies. Es disposa de 1013 dades per part de l'analitzador (19 dades/dia) i, s'ha representat mitjançant una línia contínua la mitjana mòbil d'aquestes amb una finestra de 9 dades. Els laboratoris de la Planta de Tractament de Sant Joan Despí han proporcionat 37 valors de contrast per tots dos ions, igualment representats a les dues figures pels cercles. Les mostres, aigua del riu Llobregat, presenten un cas extrem en la relació de concentracions clorur/nitrat, amb valors típics superiors a 30, i puntualment de l'ordre de 120. Això provoca, que la correcció aplicada a la lectura de nitrat per la interferència de l'ió clorur sigui important. L'equip treballa en les condicions més extremes ja que habitualment, a altres rius, la relació de concentracions no és tan gran. Aquesta situació excepcional està relacionada amb l'existència de mines de sal en explotació a la conca del riu. Uns quants quilòmetres més amunt d'aquest punt de control, és situat el col·lector de salmorres de les mines de Cardona i Súria, on de vegades es produeixen fugites accidentals que provoquen importants augments en la concentració d'ió clorur.

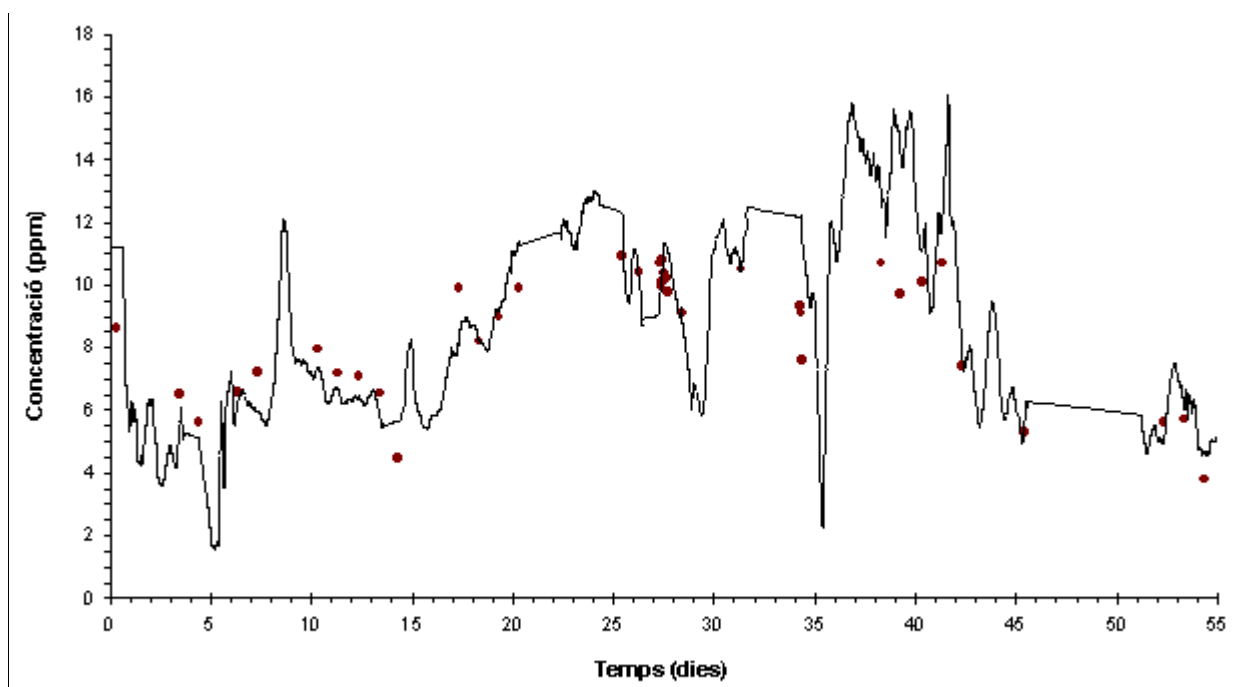


Figura V.71 Resultats obtinguts per l'AQUANITRA[®] instal·lat a la Planta de Tractament de Sant Joan Despí en l'anàlisi de l'ió nitrat (període: principis maig-1998 fins a principis juliol-1998)

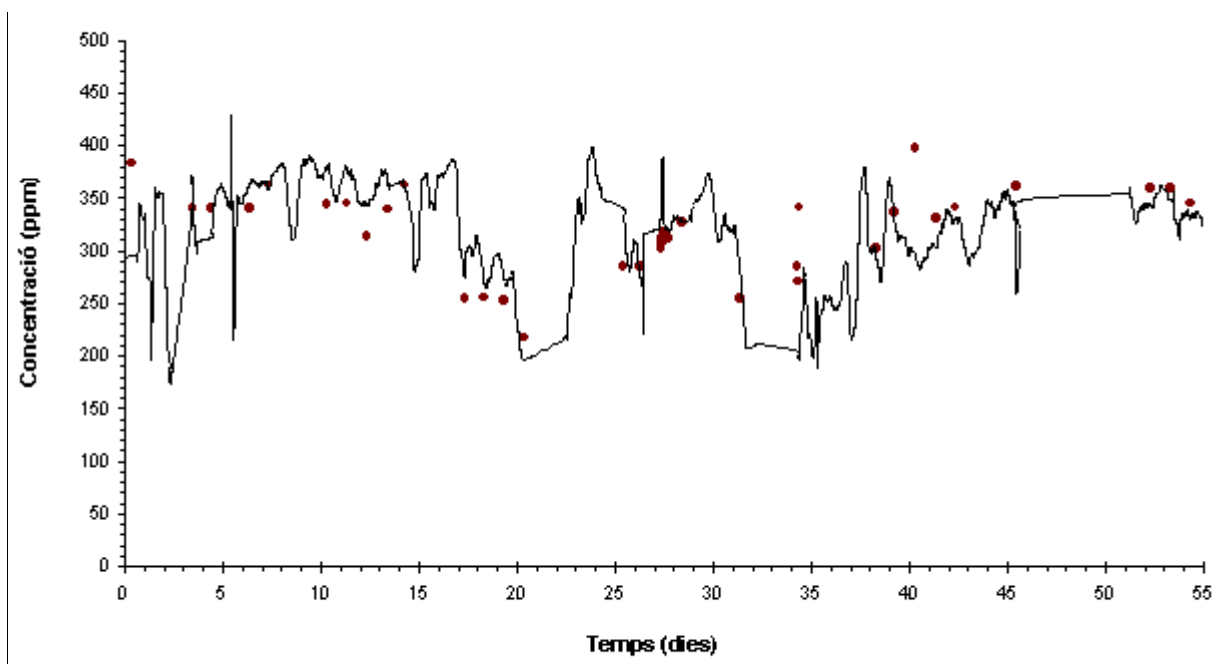


Figura V.72 Resultats de clorurs de l'analitzador biparamètric AQUANITRA®, l'equip és instal·lat a la Planta de Tractament de Sant Joan Despí. Els punts representats indiquen els valors obtinguts als laboratoris de la planta. El període de temps abasta des dels inicis de maig de 1998 a principis de juliol del mateix any.

Per verificar el correcte funcionament de l'analitzador al llarg d'aquest període de temps es va determinar l'error relatiu de la mesura, prenent com a valor de referència el valor de contrast subministrat pels laboratoris de la planta (representats com punts a les dues figures). L'error de la mesura per totes dues determinacions, i en la gran majoria dels punts contrastats, es troba dintre d'un marge inferior al $\pm 20\%$ (Taula V.41), el que s'adequa als requisits per aquest tipus d'analitzador segons les especificacions SAICA emprades en la validació de l'equip AQUAMONIA® (capítol 4).

Taula V.41 Resultats de contrast del prototipus AQUANITRA® instal·lat al riu Llobregat (Figures V.71-73)						
Temps (dies)	Clorur			Nitrat		
	Concentracions (ppm)		Error(%)	Concentracions (ppm)		Error(%)
	Laboratori	Equip		Laboratori	Equip	
0'33	383	396'5	3'5	8'6	10'3	19'5
3'45	340	332'4	-2'3	6'5	6'7	2'9
4'41	340	350'6	3'1	5'6	4'5	-19'3
6'37	340'8	358'1	5'1	6'6	6'7	1'8
7'35	362	373'3	3'1	7'2	6'8	6'2
10'32	343'6	372'5	8'4	7'9	7'0	-12'2
11'32	345'1	332'9	-3'5	7'2	6'0	-17'0
12'36	313'8	337'8	7'7	7'1	6'7	-6'2
13'42	339'4	335'4	-1'2	6'5	5'5	-15'4
14'31	362'1	346'4	-4'3	4'5	5'6	26'7
17'33	254'2	264'1	3'9	9'9	9'3	-6'5

Taula V.41 Resultats de contrast del prototipus AQUANITRA® instal·lat al riu Llobregat (Figures V.71-73)

Temps (dies)	Clorur			Nitrat		
	Concentracions (ppm)		Error(%)	Concentracions (ppm)		Error(%)
	Laboratori	Equip		Laboratori	Equip	
18'32	255'6	250'2	-2'1	8'2	8'6	-5'0
19'32	252'8	261'9	3'6	9'0	9'1	0'9
20'33	217'3	165'5	-23'8	9'9	9'6	-2'7
22'33	305	293'0	-3'9	11'2	12'0	7'1
25'4	285'1	263'7	-7'5	10'9	10'3	-5'3
26'28	285	293'9	3'1	10'4	9'5	-9'0
27'33	302	337'5	11'8	10'7	11'9	11'5
27'37	308	325'9	5'8	10'0	11'5	15'3
27'41	312	335'6	7'6	10'1	11'3	11'8
27'45	313	312'9	-0'0	10'8	10'8	0'4
27'51	318	297'1	-6'6	10'4	11'7	12'4
27'64	315	317'7	0'8	10'2	10'6	3'9
27'68	312	316'3	1'4	10'2	10'6	4'0
27'72	312	323'3	3'6	9'8	10'5	7'8
28'39	327	362'2	10'8	9'1	10'1	10'7
31'35	254	262'4	3'3	10'5	12'0	13'8
34'28	285	--	--	9'3	10'1	8'2
34'24	271	--	--	9'1	13'0	43'3
34'38	341	314'1	-7'9	7'6	8'0	4'9
38'32	302	263'5	-12'8	10'7	10'8	1'4
39'22	336	305'1	-9'2	9'7	13'0	34
40'33	398	275'2	-30'9	10'1	11'3	11'3
41'35	331	313'5	-5'3	10'7	14'3	33'6
42'35	341	346'6	1'6	7'4	6'5	-12'3
45'44	361	327'3	-9'3	5'3	6'5	22'5
52'31	359	344'7	-4'0	5'6	4'7	-16'1
53'33	359	350	-2'5	5'7	5'6	-1'9
54'36	344	349'6	1'3	3'8	4'9	29'2

La Figura V.73 presenta l'evolució d'aquest error relatiu amb el temps transcorregut.

L'anàlisi estadística d'aquestes dades (Taula V.42) porten a la conclusió que no existeix diferència.

Taula V.42 Comparació estadística dels resultats de l'analitzador AQUANITRA® (test t per mostres aparellades)

Ío determinat	Valor dels paràmetres (al 95%)	Diferències significatives al 95% de confiança?	Diferències significatives al 99% de confiança?
Nitrat (n= 35)	$t_{calc} = 2'46, t_{tab} = 2'03; t_{calc.} > t_{tab.}$	SÍ	NO ($t_{tab.} = 2'73$)
Clorur (n= 33)	$t_{calc} = -0'64, t_{tab} = 2'04; t_{calc.} < t_{tab.}$	NO	NO ($t_{tab.} = 2'74$)

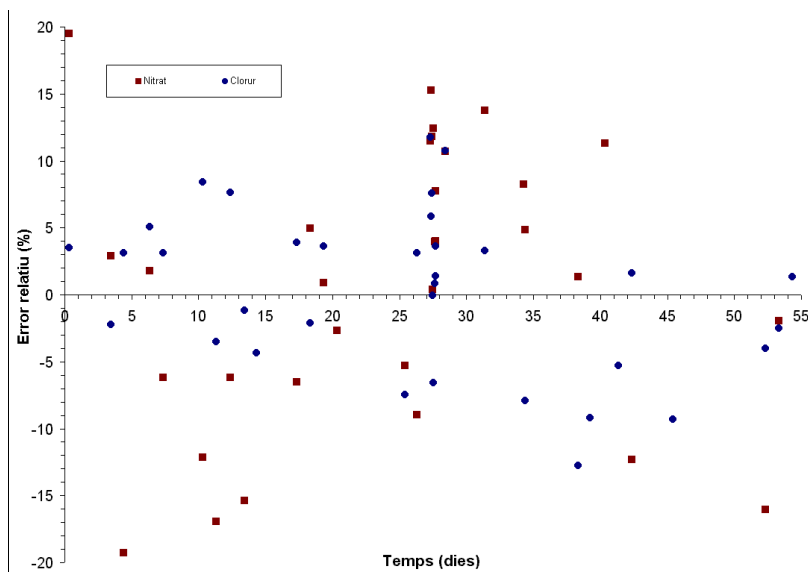


Figura V.73 Evolució de l'error relatiu de les anàlisis en funció del temps

5.10.2.2 Equip instal·lat al riu Ebre

Els bons resultats proporcionats per l'analitzador AQUANITRA® instal·lat al riu Llobregat (xarxa XACQA), ha fet plantejar-se la possibilitat d'integrar també aquest equip a la xarxa SAICA (a la

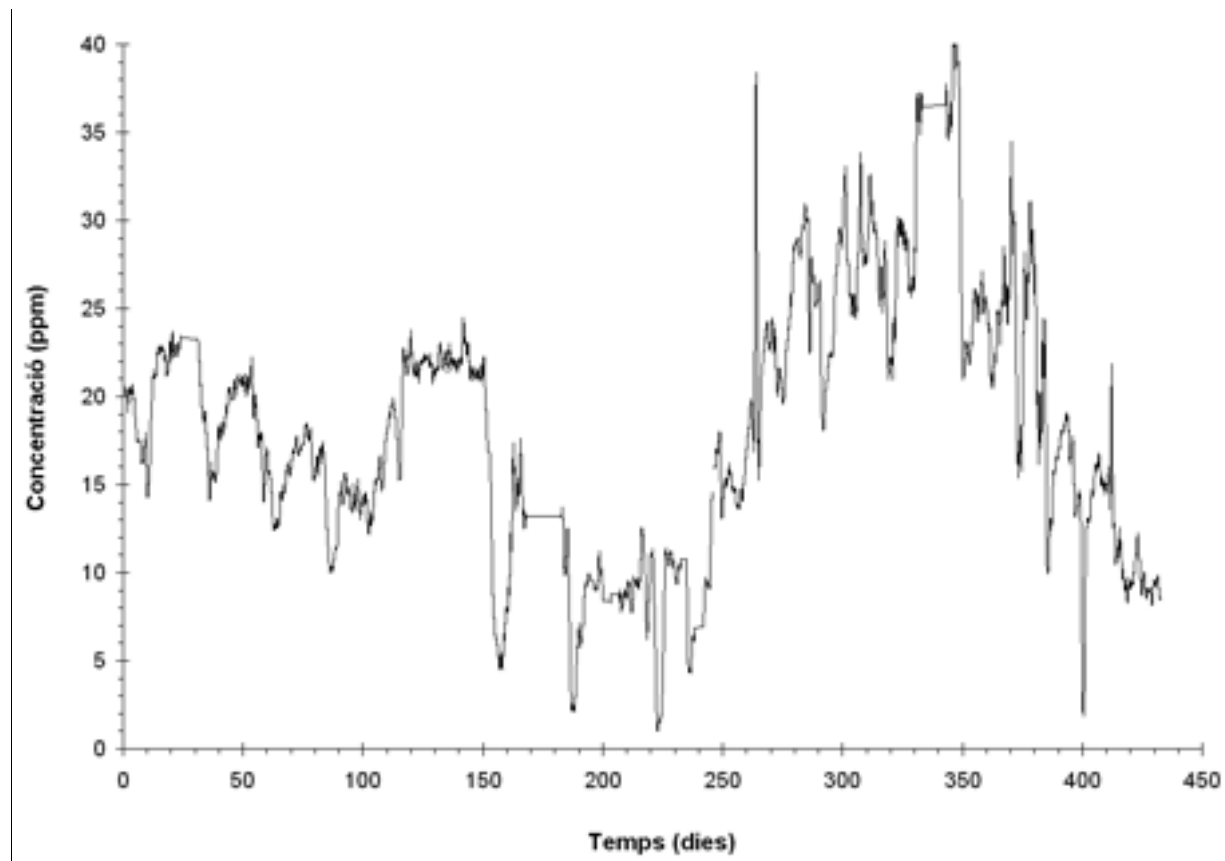


Figura V.74 Concentració d'ió nitrat al riu Ebre segons els resultats proporcionats per l'analitzador AQUANITRA® instal·lat a la presa de Pina. S'ha representat la mitjana mòbil de 73 dades (1 dada per dia).

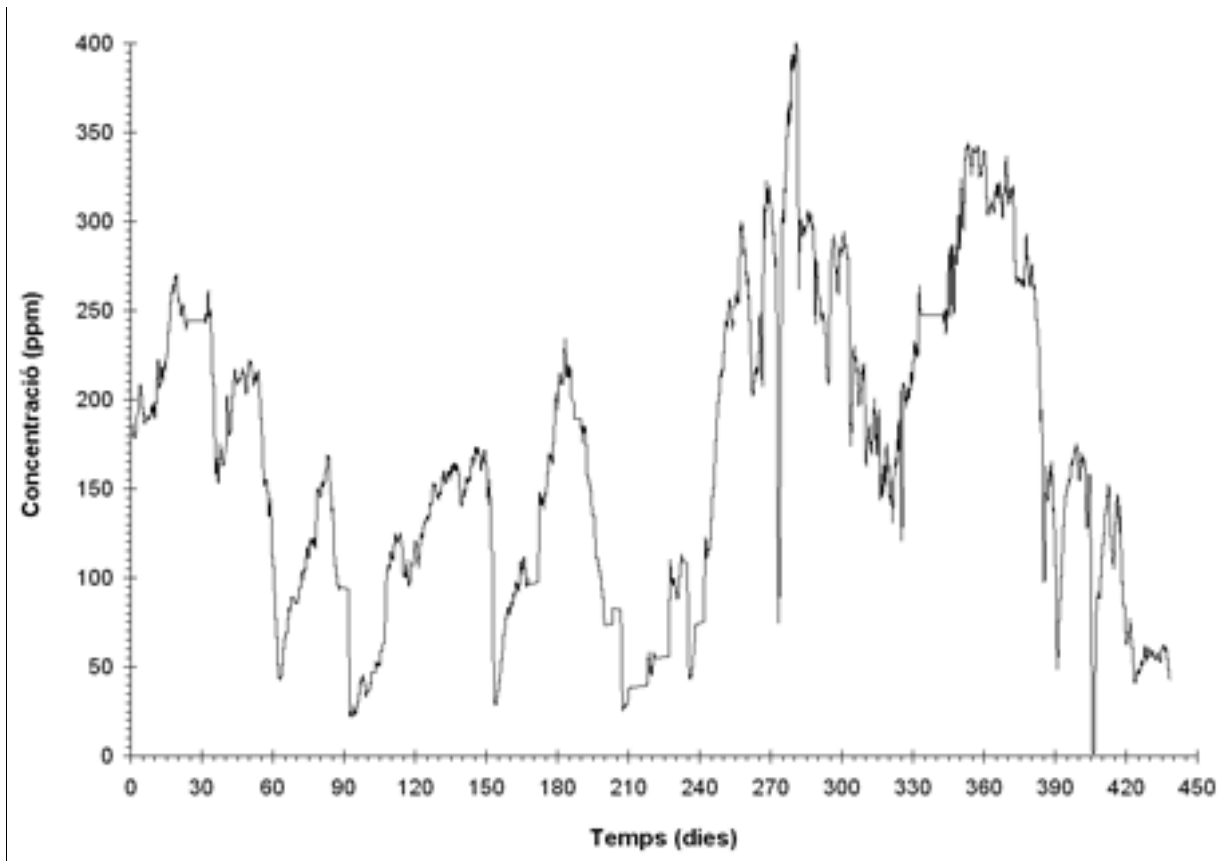


Figura V.75 Concentració d'ió clorur al riu Ebre (presa de Pina, EAA 905) durant el període de validació en camp. La mitjana mòbil representada per la línia contínua té una finestra de 69 dades (1 dada per dia).

conca del riu Ebre). Per aquesta raó es disposa d'un equip en funcionament (validació en camp) situat a l'estació EAA 905 (presa de Pina, a prop de la ciutat de Saragossa, Figura IV.26). En un breu període de temps, s'iniciarà la total implantació d'aquest analitzador a la xarxa d'alerta automàtica SAICA amb la instal·lació de nous equips en diversos punts. A diferència del cas anterior (riu Llobregat), la relació de concentració entre tots dos ions és més favorable, al voltant de 10, degut a una major concentració de nitrat i menor concentració de clorur. Les Figures V.74-75 mostren els resultats per als ions nitrat i clorur, respectivament. Les gràfiques abasten aproximadament 450 dies (fins a finals de l'any 2000).

En tots dos casos, es pot observar el que sembla ser una estructura cíclica de les dades amb un període aproximat d'un mes (25-35 dies), situació més pronunciada per a l'ió clorur. Tot i les consultes realitzades, aquest fenomen no ha pogut ser identificat o associat amb d'altres dades.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] L.W. Canter. Nitrate in groundwater. Boca Raton (Florida): CRC Press, Inc. (1997).
- [2] W.E. Morf, E. Pungor, W. Simon. "Theoretical treatment of the dynamic response of ion-sensitive membrane electrodes". *Anal. Chem.*, **47** (1975): 1596-1601.
- [3] A. van der Berg, P. van der Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E.J.R. Sudhölter, D.N. Reinhoudt. "Nature of anionic sites in plasticized poly(vinyl chloride) membranes". *Anal. Chem.*, **59** (1987): 2827-2829.
- [4] N.A. Chaniotakis, S.B. Park, M.E. Meyerhoff. "Salicylate-selective membrane electrode based on tin(IV) tetraphenylporphyrin". *Anal. Chem.*, **61** (1989): 566-570.
- [5] J.J. Lozano, J.L. Vigatá. *Fundamentos de Química General*. Madrid: Alhambra, S.A. (1985).
- [6] Y. Umezawa. *Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients*. Boca Raton (Florida): CRC Press, Inc. (1990).
- [7] R.E. Reinsfelder, F.A. Schultz. "Anion selectivity studies on liquid membrane electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **65** (1973): 425-435.
- [8] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado, A. Florido, S. Alegret, J.M. Paulís. "Nitrate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy". *Química Analítica*, **4** (1985): 145-158.

- [9] J.D.R. Thomas. "Some characteristics of ion-selective electrode membrane surfaces". *Anal. Lett.*, **22** (1989): 1057-1074.
- [10] A.D.C. Chan, X. Li, D.J. Harrison. "Evidence for a water-rich surface region in poly(vinylchloride)-based ISE membranes". *Anal. Chem.*, **64** (1992): 2512-2517.
- [11] P.Th. Veltsistas, M.I. Karayannis. "Construction and analytical applications of a chloranilate sensing liquid membrane electrode". *Analyst*, **112** (1987): 1579-1581.
- [12] E. Pungor, K. Tóth, K. Pápay, L. Pólos, H. Malissa, M. Grasserbauer, E. Hoke, M.F. Ebel, K. Persy. "The surface morphology of IS membrane electrodes. Part 2. Studies on the copper(II)-selective electrode". *Anal. Chim. Acta*, **109** (1979): 279-290.
- [13] I.M.P.L.V.O. Ferreira, J.L.F.C. Lima. "Tubular potentiometric detector of flow injection based on homogeneous crystalline membranes sensitive to copper, cadmium and lead". *Analyst*, **119** (1994): 209-212.
- [14] J. Alonso. *Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA. Tesis doctoral*, UAB, Bellaterra 1987.
- [15] D. Gozzi, G. Scorcelletti. "Streaming potentials in a liquid ion-exchange membrane electrode". *J. Electroanal. Chem.*, **93** (1978): 109-115.
- [16] M.A. Koupparis, T.P. Hadjiioannou. "Construction, analytical study and application of a new chloramine-T selective electrode". *Anal. Chim. Acta*, **94** (1977): 367-376.
- [17] G.J. Moody, J.D.R. Thomas. "Development and publication of work with selective ion-selective electrodes". *Talanta*, **19** (1972): 623-639.
- [18] D. Diamond, R.J. Forster. "Robust estimation of selectivity coefficients using multivariate calibration of ISE arrays". *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993): 75-86.
- [19] R.W. Cattrall, D.M. Drew. "Some alkylphosphoric acid esters for use in coated-wire calcium ISE's. Part II. Selectivities and use in potentiometric titrations". *Anal. Chim. Acta*, **77** (1975): 9-16.
- [20] P.R. Danesi, F. Salvemini, G. Scibona, B. Scuppa. "Electrochemical behavior of liquid anion membranes. Bionic potentials with the $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$, Br^-/Cl^- couples". *J. Phys. Chem.*, **75** (1971): 554-561.
- [21] S. Oka, Y. Sibazaki, S. Tahara. "Direct potentiometric determination of chloride ion in whole blood". *Anal. Chem.*, **53** (1981): 588-593.
- [22] M.G. Mitrakas, C.A. Alexiades. "New ionic strength adjustor for nitrate analysis in waters, soils and plants using ion-selective electrode". *Mikrochim. Acta*, **1** (1990): 7-16.
- [23] R. Barber. *Técnicas sandwich en análisis por inyección en flujo. Tesis doctoral*, UAB, Bellaterra 1992.
- [24] P.A. Nader, R.R. Williams. "Microcontroller-based remote analysis station". *Anal. Chim. Acta*, **248** (1991): 285-288.
- [25] B.T. Hart, I.D. McKelvie, R.L. Benson. "Real-time instrumentation for monitoring water quality: an Australian perspective". *Trends Anal. Chem.*, **12** (1993): 403-412.
- [26] U. Wuthier, H.V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, A.K. Beck, D. Seebach, W. Simon. "Zur anionenselektivität von distannylderivaten in membranen". *Helv. Chim. Acta*, **68** (1985): 1822-1827.
- [27] I.M.P.L.V.O. Ferreira. "Construção, avaliação e aplicação de detectores potenciométricos tubulares para FIA

- baseados em membranas cristalinas homogéneas". **Tesi doctoral**, Universidade do Porto, Porto (1994).
- [28] J.L.F.C. Lima, L.S.M. Rocha. "FIA tubular potentiometric detectors based on homogeneous crystalline membranes. Their use in the determination of chloride and sulphide ions in water". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38** (1990): 127-133.
- [29] W. Frenzel. "Application of flow injection potentiometry to the determination of chloride in various matrices". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **335** (1989): 931-937.
- [30] R. Koncki, S. Glab, A. Hulanicki. "Simplex method for the computation of analytical parameters of potentiometric sensors". *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993): 477-483.
- [31] W.P.R.V. Stauhamer, J.F.J. Engbersen, W. Verboom, D.N. Reinhoudt. "Influence of plasticizer on the selectivity of nitrate-sensitive CHEMFET's". *Sens. Actuators B*, **17** (1994): 197-201.
- [32] C. Behringer, B. Lehmann, J.P. Haug, K. Seiler, W.E. Morf, K. Hartman, W. Simon. "Anion selectivities of trifluoroacetophenone derivatives as neutral ionophores in solvent-polymeric membranes". *Anal. Chim. Acta*, **233** (1990): 41-47.
- [33] Versió realitzada per I. Puigdomènech del programa SOLGASWATER. (G. Eriksson. "An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria". *Anal. Chim. Acta*, **112** (1979): 375-383).
- [34] J.A. Dean. *Lange's Handbook of Chemistry*, 14a Edició. New York: McGraw-Hill (1992).
- [35] W.E. van der Linden. "Flow-injection analysis in on-line process control". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 91-101.
- [36] J.C. Miller, J.N. Miller. *Statistics for Analytical Chemistry*. 2nd Edition. Chichester: Ellis Horwood Limited (1988).
- [37] Annex I a l'Ordre Ministerial del 8 de Febrer de 1988 del MOPU, relativa als *Métodos de medición y frecuencia de muestreos y análisis de aguas superficiales que se destinan a la producción de agua potable*. BOE nº 53 2/03/88.
- [38] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman. *Data handling in science and technology. Vol. 2. Chemometrics: a textbook*. Amsterdam: Elsevier (1988).
- [39] M.A. Sharaf, D.L. Illman, B.R. Kowalski. *Chemometrics*. New York: John Wiley & Sons (1986).
- [40] U. Wuthier, H.V. Pham, R. Zünd, D. W elti, R.J.J. Funck, A. Beze gh, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon. "Tinorganic compounds as neutral carriers for anion selective electrodes". *Anal. Chem.*, **56** (1984): 535-538.
- [41] A. Hulanicki, A. Lewenstam. "Interpretation of selectivity coefficients of solid-state ISEs by means of the diffusion-layer model". *Talanta*, **24** (1977): 171-175.
- [42] M. Rothmaier, W. Simon. "Chloride-selective electrodes based on mercury organic compounds as neutral carriers". *Anal. Chim. Acta*, **271** (1993): 135-141.
- [43] Resultats no publicats, obtinguts als nostres laboratoris.