

8. ANALITZADOR MEDIAMBIENTAL PER A LA MONITORITZACIÓ D'IÓ FOSFAT (AQUAFOS)

Al present capítol es descriu la validació amb mostres reals de l'analitzador automàtic desenvolupat (AQUAFOS), per a la seva posterior instal·lació i avaluació en camp. Les mostres han estat subministrades pel laboratori de la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí, pertanyent a la Societat General d'Aigües de Barcelona (SGAB). Aquestes mostres corresponen a diferents punts de mostreig distribuïts al llarg de les conques hidrogràfiques de Catalunya, punts on es troben situades les estacions d'alerta i on, posteriorment, s'instal·larà l'analitzador.

8.1 VALIDACIÓ DE L'ANALITZADOR

Pel que fa a la qualitat de l'aigua, els sistemes fluvials tenen una dinàmica pròpia, actuant com a drenatge de la seva conca hidrogràfica. En absència de qualsevol impacte humà, les aigües que fluïxen ja presenten concentracions variables de determinades substàncies químiques, en forma dissolta o particulada, i organismes biològics. La composició de l'aigua varia en funció de les característiques del terreny pel qual circula ja que aquesta té la capacitat de dissoldre determinats minerals i en funció d'això, incorpora tot un conjunt de cations (calci, magnesi, sodi, potassi) o anions, com hidrogenarbonats o fosfats, a més de traces de diferents metalls, molts d'ells imprescindibles per al funcionament de l'ecosistema general. A aquest factor s'hi afegeixen entrades atmosfèriques d'origen natural, com l'oxigen i el CO₂,

d'aerosols procedents dels oceans o substàncies procedents de les erupcions volcàniques, a més de matèria orgànica procedent del procés d'erosió dels sòls o dels subproductes de l'ecosistema que es troba al si del riu. Aquesta variabilitat s'observa també al llarg del curs d'aigua des del seu naixement fins la desembocadura. A mesura que el riu flueix augmenten les possibilitats d'interacció amb l'entorn i, per tant, també augmenten les concentracions de totes aquestes substàncies. Els desequilibris greus es produeixen, bàsicament, com a conseqüència d'aportacions antropogèniques sobretot en zones amb elevada densitat de població i activitat industrial.

A Catalunya s'està duent a terme un control sistemàtic de la qualitat físico-química i microbiològica de les aigües, d'acord amb la normativa comunitària i nacional vigent. Aquesta normativa defineix els estàndards de qualitat segons els usos previstos (abastament, bany o aptitud piscícola, per exemple), així com la freqüència de mostreig i les tècniques analítiques d'aplicació^[1].

Molts d'aquests controls es realitzen mitjançant un mostreig periòdic manual, però aquest, a l'ésser molt puntual, no sempre és suficient per definir la qualitat de l'ecosistema aquàtic. A més determinats abocaments no continus, en molts casos industrials, podrien passar desapercebuts. Per això, el mostreig manual s'ha de complementar amb xarxes automàtiques de control que ens permetin conèixer amb més continuïtat l'evolució de la qualitat de les aigües, així com el seu estat en temps real.

En aquest context, i amb la finalitat d'obtenir informació en temps real i en camp sobre l'evolució dels fosfats en els medis hídrics de Catalunya (XACQUA), es va procedir al desenvolupament de l'analitzador AQUAFOS. Aquesta informació ens permetrà prendre mesures correctores sobre possibles abocaments i disposar de dades per avaluar els problemes d'eutrofització.

8.1.1 Validació de l'analitzador al laboratori

Inicialment, el prototipus va ser instal·lat en els laboratoris del GSB a fi de realitzar la seva posada en marxa, verificar el funcionament dels diferents components instrumentals, així com de l'electrònica i el *software* de control. Un cop verificat el funcionament de la instrumentació de gestió de fluids i adquisició de senyals es va avaluar la resposta de l'analitzador desenvolupat amb mostres reals de diferent procedència.

A fi de validar l'equip dissenyat es procedeix a comparar els valors subministrats per l'analitzador AQUAFOS amb els obtinguts emprant el mètode estàndard de referència. Inicialment, es realitza un mostreig a on es recullen mostres procedents de les estacions d'alerta ubicades en diferents conques internes de Catalunya (rius: Llobregat, Ter, Besòs,

Fluvià, Muga, Tordera, Foix i Francolí). Aquestes són analitzades simultàniament mitjançant el mètode estàndard i l'analitzador AQUAFOS.

Les característiques del sistema de gestió de fluids de l'analitzador emprat en la mesura de les mostres reals són idèntiques a les descrites en el capítol anterior i es detallen a continuació:

| | |
|--|--|
| Cabal de l'aigua bidestil·lada i solució d'elució: | 1.6 ml/min |
| Cabal de la mostra: | 1.6 ml/min |
| Programació del software de l'equip: | refresc: 60 s; neteja: 120 s; preconcentració: 180 s; estabilització: 180 s; elució: 180 s; regeneració: 60 s |
| Solució d'elució: | 0.07M d'hidrogenftalat de potassi |
| Columna de preconcentració: | 1.8 mm d.i. i 6 cm de longitud, rebliment Lichrolut-NH ₂ |

El nombre de patrons utilitzats en cada autocalibratge és de tres. Inicialment, es va emprar dissolucions amb una concentració de 0.2 ppm, 1.0 ppm i 2.0 ppm d'ió monohidrogenfosfat. Com s'ha descrit en capítols anteriors, cadascun dels patrons conté un fons iònic de composició: 350 ppm Cl⁻, 200 ppm SO₄²⁻, 250 ppm HCO₃⁻ i 15 ppm NO₃⁻.

En la següent figura es mostra una fotografia del prototipus d'analitzador emprat en la determinació al laboratori de les mostres reals.

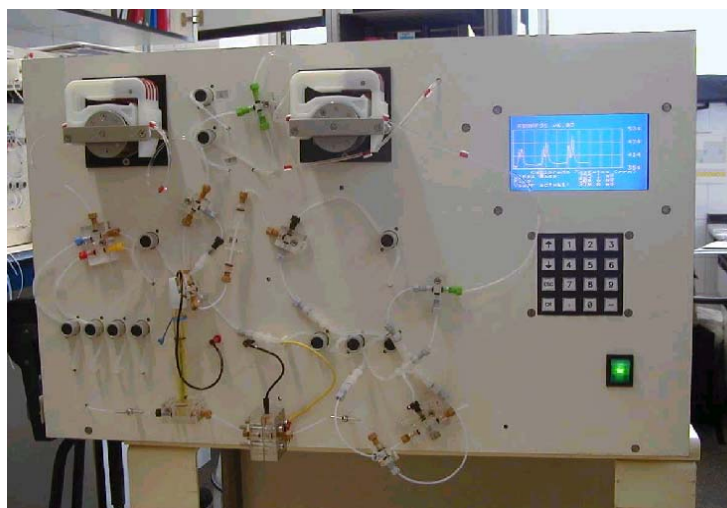


Figura 8.1: Fotografia de l'analitzador AQUAFOS (model petaca).

A fi de simular al màxim possible el que serà el funcionament del sistema final, els patrons de calibratge s'injecten una única vegada, sense replicats, i es programa l'analitzador per què realitzi un autocalibratge cada deu hores. Durant aquest període, les mostres reals s'analitzen

cada 20 minuts i es realitzen entre 3 i 5 replicats de cada mostra de forma alternada. Aquestes no van ser sotmeses a cap tipus de pretractament ni físic ni químic i de forma general presenten un pH entre 7.5 i 8.

La Taula 8.1 conté les dades referents a les mostres reals. En la mateixa s'han representat el valor de concentració proporcionat per l'analitzador AQUAFOS i el resultat obtingut a partir del mètode estàndard de referència^[2]. Aquest es va realitzar al laboratori d'anàlisi de la Planta Potabilitzadora de la SGAB a Sant Joan Despí seguint el procediments habituals. Concretament, es va emprar el mètode del blau de molibdè que usa com a agent reductor el clorur d'estany seguint el protocol normalitzat de treball. Cal comentar, que la corba de calibratge cobreix un interval de concentració de 0.3 a 4 ppm, així que, aquelles mostres que després de ser analitzades mitjançant el mètode estàndard presenten una concentració superior a 3 ppm, es dilueixen 10/100 i es realitza de nou la seva mesura. L'ordre en el qual apareixen els resultats és l'ordre cronològic en el qual s'han analitzat les mostres en el laboratori de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Taula 8.1: Resultats de les mesures per a mostres reals i comparació amb el mètode estàndard de referència.

| Dia | Hora | Estació | M. estàndard Conc. Fosfat (ppm) | AQUAFOS Conc. Fosfat (ppm) |
|------------|-------------|----------------|--|---------------------------------------|
| 9/09/2002 | | Gualba | 0.82 | 1.52 |
| 9/09/2002 | | Roda de Ter | 0.26 | 0.32 |
| 9/09/2002 | | Montornès | 2.17 | 2.78 |
| 9/09/2002 | | Gurb | 0.32 | 0.33 |
| 7/10/2002 | | Colomers | 0.38 | 0.42 |
| 17/10/2002 | | Roda de Ter | 0.29 | 0.26 |
| 17/10/2002 | | Gurb | 0.28 | 0.27 |
| 17/10/2002 | | Gualba | 0.66 | 0.65 |
| 17/10/2002 | | Esponellà | 0.15 | 0.38 |
| 22/10/2002 | | La llagosta | 1.09 | 1.15 |
| 30/10/2002 | | Montornès | 0.72 | 0.91 |
| 02/11/2002 | 00:00 | Colomers | 0.62 | 0.79 |
| 02/11/2002 | 12:00 | Colomers | 0.89 | 0.84 |
| 03/11/2002 | 00:00 | Colomers | 0.89 | 0.68 |
| 04/11/2002 | 00:00 | Colomers | 0.34 | 0.48 |
| 04/11/2002 | 12:00 | Colomers | 0.51 | 0.57 |
| 18/12/2002 | | Castellet | 1.63 | 2.60 |
| 09/01/2003 | | Esponellà | 0.49 | 0.41 |
| 09/01/2003 | | Gurb | 0.18 | 0.13 |

| | | | | |
|------------|-------|-----------------|------|------|
| 09/01/2003 | | Roda de Ter | 0.39 | 0.30 |
| 09/01/2003 | | Puig del Fi | 0.95 | 0.81 |
| 17/12/2002 | 14:30 | Castellet | 0.73 | 0.79 |
| 17/12/2002 | 22:30 | Castellet | 0.64 | 0.66 |
| 18/12/2002 | 6:30 | Castellet | 0.78 | 0.80 |
| 18/12/2002 | 14:30 | Castellet | 0.77 | 0.80 |
| 18/12/2002 | 22:30 | Castellet | 0.86 | 0.85 |
| 19/12/2002 | 6:30 | Castellet | 0.77 | 0.80 |
| 19/12/2002 | 14:30 | Castellet | 0.78 | 0.76 |
| 21/01/2003 | _ | Colomers | 0.82 | 0.80 |
| 21/01/2003 | _ | Gualba | 0.57 | 0.50 |
| 14/01/2002 | | Puig del Fi | 0.81 | 0.81 |
| 21/01/2002 | 2:45 | Montagut | 2.56 | 3.19 |
| 21/01/2002 | | Montornés | 5.52 | 5.19 |
| 21/01/2002 | | Montmeló | 8.63 | 6.99 |
| 29/01/03 | 17:00 | Gualba | 0.82 | 0.77 |
| 23/01/03 | 13:15 | Esponellà | 0.29 | 0.28 |
| 28/01/03 | 15:30 | Colomers | 1.15 | 1.29 |
| 23/01/03 | | Cardener | 1.71 | 1.47 |
| 23/01/03 | | Cast. Llobregat | 0.58 | 0.52 |
| 23/01/03 | 17:00 | Gualba | 0.50 | 0.55 |
| 24/01/03 | | Soler Vicenç | 0.44 | 0.33 |
| 03/01/03 | 17:00 | Montagut | 1.94 | 3.25 |
| 28/01/03 | | Montornés | 0.82 | 2.90 |
| 17/02/03 | | Colomers | 0.59 | 0.66 |
| 6/02/03 | | Gualba | 0.77 | 0.81 |
| 14/02/03 | | Balsareny | 0.23 | 0.29 |
| 5/02/03 | | La Llagosta | 1.16 | 1.20 |
| 18/02/03 | | Montagut | 2.07 | 2.48 |
| 6/02/03 | | Montagut | 2.26 | 2.59 |
| 5/02/03 | | Montornés | 2.18 | 2.17 |
| 18/02/03 | | Esponellà | 2.23 | 1.87 |
| 5/02/03 | | Montmeló | 9.80 | 9.09 |
| 24/02/03 | | Montagut | 0.39 | 0.45 |
| 24/02/03 | | La Llagosta | 1.98 | 2.50 |
| 25/02/03 | | Martorell | 0.71 | 0.67 |
| 25/02/03 | | Abdera | 0.48 | 0.50 |

| | | | |
|----------|---------------------|--------------|-------------|
| 24/02/03 | Montornès | 0.81 | 0.78 |
| 25/02/03 | Castelló d'Empúries | 0.66 | 0.68 |
| 25/02/03 | Colomers | 1.40 | 1.56 |
| 24/02/03 | Esponellà | 0.70 | 0.78 |
| 20/02/03 | Castelló d'Empúries | 6.12 | 6.28 |
| 26/02/03 | Colomers | 0.61 | 0.57 |
| 1/03/03 | Castelló d'Empúries | 0.76 | 1.04 |
| 3/03/03 | Colomers | 0.33 | 0.28 |
| 4/03/03 | Esponellà | 0.38 | 0.33 |
| 4/03/03 | Montagut | 0.40 | 0.69 |
| 6/03/03 | Gualba | 0.29 | 0.25 |
| 11/03/03 | Esponellà | <i>0.16</i> | <i>0.22</i> |
| 11/03/03 | Colomers | 0.28 | 0.26 |
| 25/03/03 | Colomers | 0.28 | 0.29 |
| 26/03/03 | Pont Molins | <i>0.14</i> | <i>0.24</i> |
| 25/03/03 | Gualba | 0.48 | 0.33 |
| 17/03/03 | Esponellà | 0.38 | 0.28 |
| 26/03/03 | Castelló d'Empúries | 1.84 | 2.08 |
| 24/03/03 | Montagut | 0.53 | 0.62 |
| 2/04/03 | Gurb | <i>0.14</i> | <i>0.21</i> |
| 3/04/03 | Puig del Fí | 0.52 | 0.55 |
| 13/03/03 | La Llagosta | 1.63 | 1.62 |
| 2/04/03 | Montagut | 0.64 | 0.79 |
| 1/04/03 | Colomers | 0.60 | 0.61 |
| 24/03/03 | Esponellà | <i>0.094</i> | <i>0.23</i> |
| 18/03/03 | Montagut | 0.54 | 0.71 |
| 13/03/03 | Montmeló | 5.10 | 6.88 |

Es senyalen en cursiva les mostres que presenten una concentració inferior a 0.2 ppm. En aquests casos, l'analitzador sempre dona valors en excés degut al límit de detecció del nostre sistema situat al voltant de 0.2 ppm. Es marca en sombrejat la casella corresponent a la mostra de Montornès del dia 28 de gener degut al seu comportament anòmal, que es tradueix en una enorme disparitat en els resultats. Aquest fet ens fa dubtar de la seva validesa i per tant, ha estat eliminada en l'anàlisi estadística dels resultats.

En la comparació dels resultats obtinguts per ambdós mètodes s'utilitzen els criteris estadístics més comuns com són: el test t de Student per a mostres aparellades i la comparació de mètodes per regressió lineal^[3]. En aquest primer, s'adopta la hipòtesi nul·la de què no existeixen diferències significatives entre les concentracions proporcionades pels dos

mètodes, i es comprova si la mitjana de les diferències difereix significativament de zero per a un nivell de confiança del 95%. Si l'estadístic calculat (t_{cal}) resulta inferior a un valor crític tabulat s'accepta la hipòtesi: el mètode no proporciona valors significativament diferents per a les concentracions mesurades. Quan l'interval de concentració de les mostres mesurades és ampli, el mètode estadístic més vàlid en aquests casos és la regressió lineal. En aquest mètode es calcula el valor de l'ordenada a l'origen, el pendent i el coeficient de correlació per regressió directa dels valors obtinguts front dels de referència. Si cada mostra condueix a un resultat idèntic amb els dos mètodes analítics, la recta de regressió tindrà una ordenada a l'origen de 0 i un pendent de 1. Per comprovar que l'ordenada a l'origen i el pendent no difereixen significativament de 0 i de 1 respectivament, es determinen els límits de confiança amb un nivell de significació del 95%.

Cal tenir en compte que la recta de regressió es calcula suposant que els errors en l'eix de les x són despreciables i, es compleix que tots els errors tenen lloc en la direcció de les y . Mentre que això és generalment vàlid en la generació d'una gràfica de calibratge d'un únic mètode, no pot justificar-se quan la recta de regressió s'usa amb propòsits de comparació. Tot i així, simulacions i experiències pràctiques mostren que els resultats són fiables al suposar la present aproximació, sempre que es compleixin les següents condicions: el mètode més precís es representa en l'eix de les x ; el nombre mínim de punts experimentals ha de ser de 10; i aquests han de cobrir l'interval de concentracions d'interès d'una manera aproximadament uniforme^[3].

A la Figura 8.2 s'ha representat la regressió lineal dels dos mètodes i en la Taula 8.2 es mostren els resultats obtinguts tant per regressió directa com pel mètode de comparació de la t de Student. Es disposa de 82 dades experimentals que cobreixen un interval de concentració de 0.1 a 9 ppm d'ió fosfat, trobant-se la majoria de les mostres en l'interval de concentració de 0.3 a 1.5 ppm.

Taula 8.2: Comparació estadística dels resultats. Nombre de punts experimentals $n=82$

| Mètode estadístic | Valors dels paràmetres (95%) | Diferències significatives al 95% de confiança? |
|---|--|--|
| Prova t per a mostres aparellades | $t_{\text{calc.}}=-1.20$, $t_{\text{tab.}}=1.99$; $ t_{\text{calc.}} <t_{\text{tab.}}$ | No |
| Regressió directa AQUAFOS vs M. estàndard | Ordenada origen = -0.063 ± 0.11 ; pendent = 0.99 ± 0.05 | No |

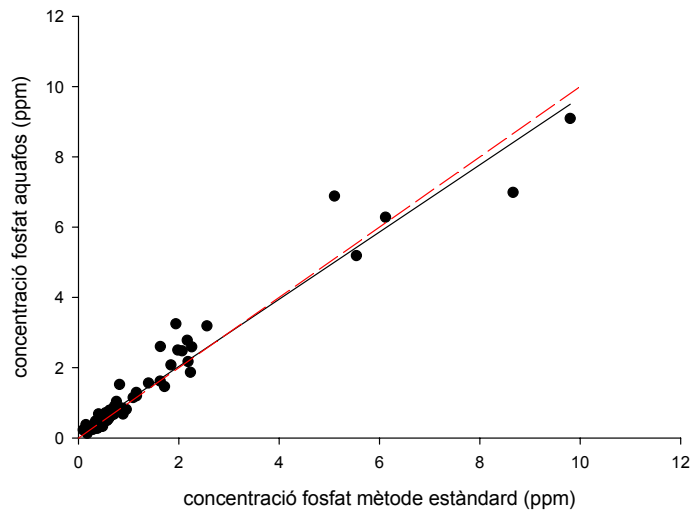


Figura 8.2: Comparació per regressió directa dels dos mètodes d'anàlisi.

Dels resultats se'n desprèn que els mètodes són comparables amb un nivell de significació del 95%. Per tant, es conclou que el sistema FIA desenvolupat proporciona resultats satisfactoris en la determinació de l'ió fosfat en mostres d'aigua de riu i que aquests no difereixen dels obtinguts a partir del mètode de referència.

A continuació es representa en la Figura 8.3 els valors d'exactitud obtinguts per a cada mostra analitzada (Taula 8.1). De forma general, l'equip compleix els requisits del programa SAICA que exigeix una exactitud del 20 %. Els valors que sobrepassen aquest llindar corresponen a aquelles mostres amb concentració inferior o molt propera al límit de detecció de l'analitzador.

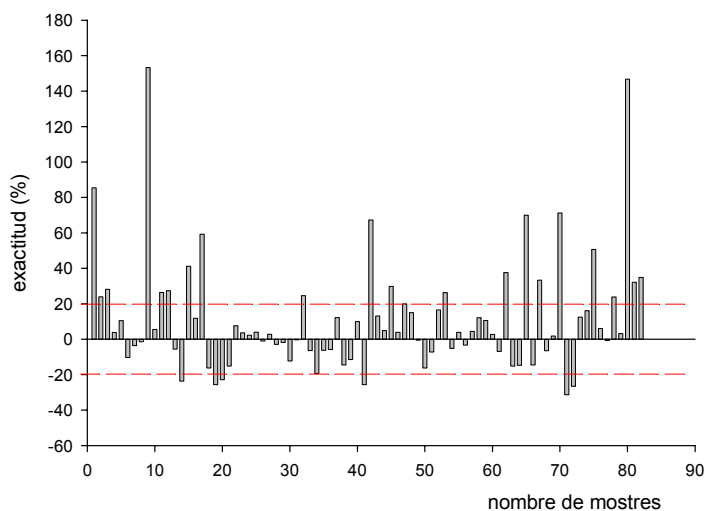


Figura 8.3: Comparació dels resultats per a les mostres reals. Exactitud obtinguda per a cada mostra.

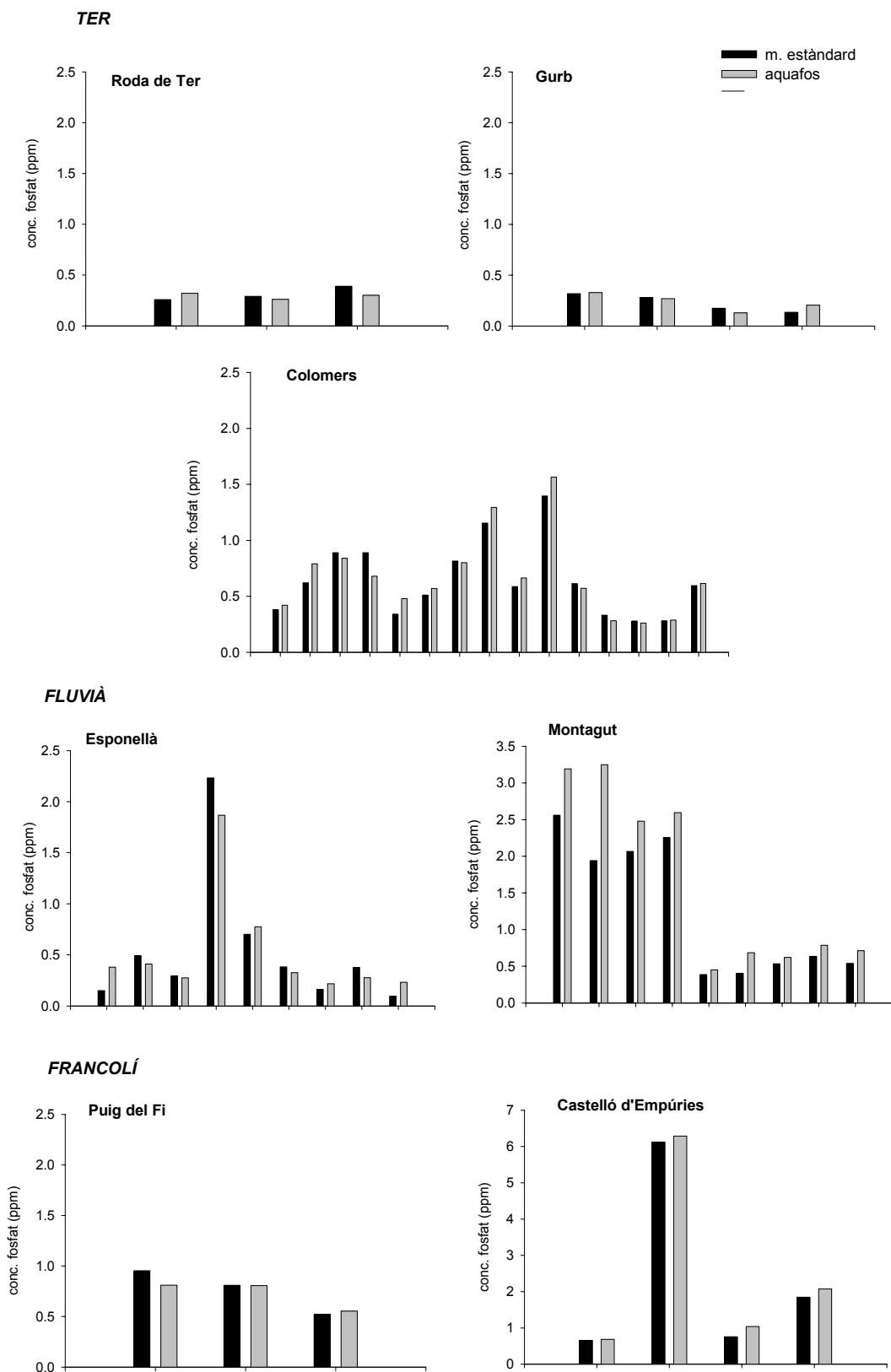
Concretament, és realitzen 82 anàlisis dels quals 55 presenten una exactitud inferior al 20%, 13 mostres tenen una exactitud entre el 20 i el 30 %, i la resta es troben per sobre del 30%. Resultats molt satisfactoris tenint en compte la complexitat de les mostres, i que la problemàtica es troba ben definida a l'interval de baixes concentracions.

Amb la finalitat de visualitzar la concentració de l'anió fosfat i la seva evolució en el temps i en l'espai en funció dels diferents punts de mostreig, es representa en la Figura 8.4 la comparació de la concentració d'ió fosfat mesurada mitjançant els dos mètodes en funció del punt de mostreig i del riu a monitoritzar.

Entre les diverses mostres analitzades, podem trobar certa varietat en l'interval de mesura exigida a l'equip. Les estacions de Colomers, Castellet i Gualba, entre d'altres, representarien el cas més típic amb uns nivells de concentració al voltant de 0.5-0.8 ppm. L'estació de Montmeló es trobaria a l'altre extrem de concentracions. Els valors es troben entre 5-10 ppm, encara que poden assolir valors inclús superiors.

En les estacions de control situades al riu Besòs, es proposa la substitució dels patrons d'autocalibratge fins ara emprats per uns que s'ajustin a l'interval de concentracions a abastar. De forma general, en totes les estacions d'aquest riu, es treballarà amb patrons de concentració 0.5 ppm, 1.0 ppm i 5 ppm que permeten abastar les concentracions promig de la majoria d'estacions situades en aquesta zona. En el cas de Montmeló, on la concentració pot arribar a ser de 10 ppm, la concentració s'obtindrà per extrapolació a la recta de calibratge, amb el que s'assumeix un error major.

Així doncs, l'analitzador també ha mostrat en aquests temps de funcionament i amb mostres reals, la seva versatilitat en quan a l'interval de treball. Estrictament, l'interval dinàmic de mesura de l'equip, ve definit pels tres patrons d'autocalibratge.



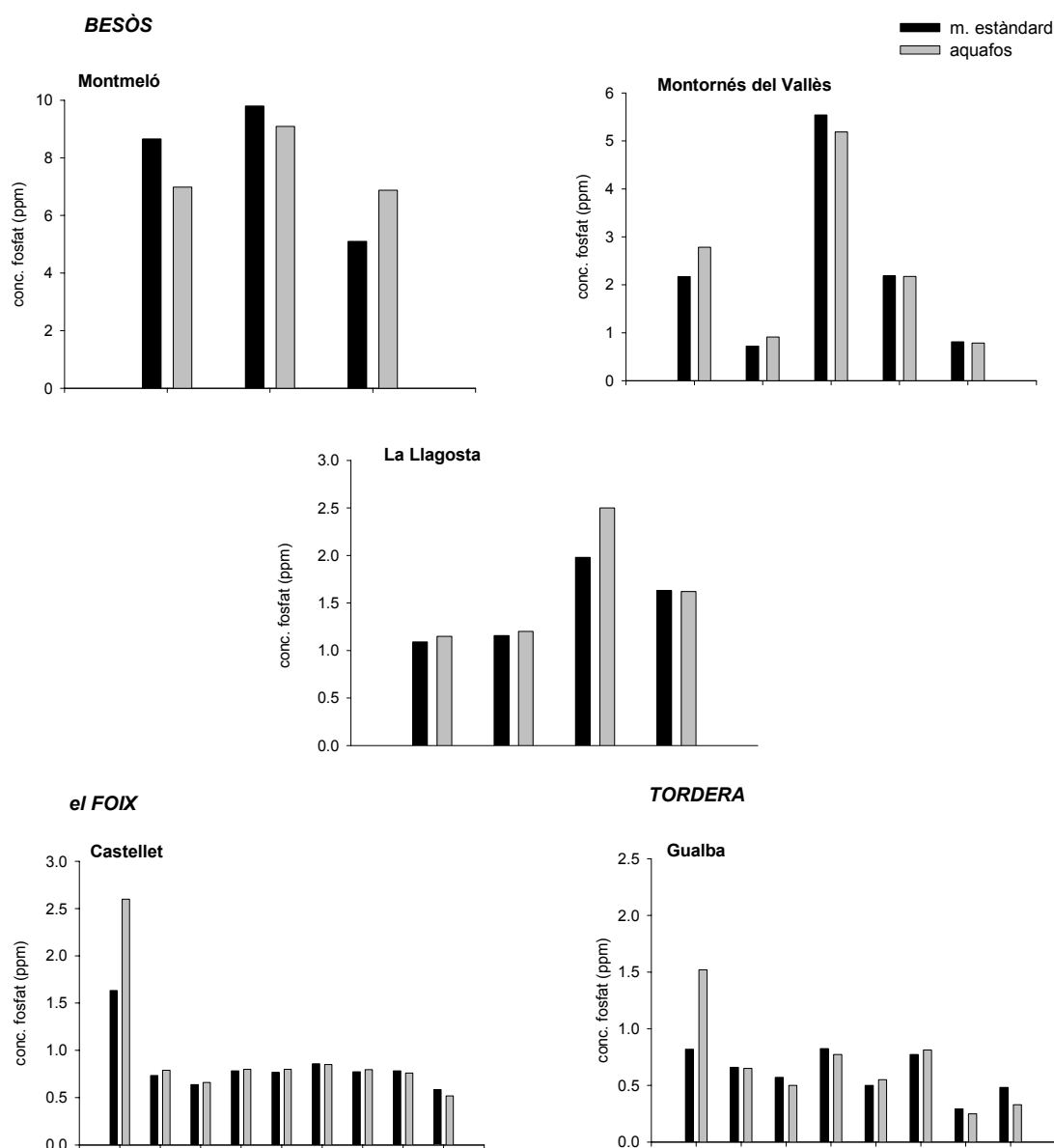


Figura 8.4. Comparació dels resultats obtinguts en funció del punt de mostreig i riu a monitoritzar.

En la gràfica corresponen a l'estació de Montagut (Fluvià) (Figura 8.4), s'observa un error sistemàtic en les mesures: la concentració proporcionada per l'analitzador AQUAFOS és sempre superior que l'obtinguda mitjançant el mètode estàndard. Aquesta diferència es fa més notable per a concentracions majors d'ió fosfat. A continuació es resumeixen en una taula les dades experimentals obtingudes en l'anàlisi de mostres reals de la E.A.A. situada a Montagut.

Taula 8.3: Resultats de les mesures per a mostres reals de la E.A.A. i comparació amb el mètode estàndard.

| Data | Mètode Estàndard | AQUAFOS | Exactitud |
|----------|--------------------|--------------------|-----------|
| | Conc. fosfat (ppm) | Conc. fosfat (ppm) | |
| 21/01/02 | 2.56 | 3.19 | 25% |
| 3/01/03 | 1.94 | 3.25 | 40% |
| 18/02/03 | 2.07 | 2.48 | 20% |
| 6/02/03 | 2.26 | 2.59 | 15% |
| 24/02/03 | 0.39 | 0.45 | 15% |
| 4/03/03 | 0.40 | 0.69 | 73% |
| 24/03/03 | 0.53 | 0.62 | 17% |
| 2/04/03 | 0.64 | 0.79 | 24% |
| 18/03/03 | 0.54 | 0.71 | 31% |

Inicialment, es pensa en el possible efecte de l'ió hidrogencarbonat sobre la resposta potenciomètrica del sensor. Per confirmar aquest fet, i seguint el procediment estandaritzat de treball, es determina, en els laboratoris de la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí (SGAB), el contingut de compostos alcalins totals (TAC) d'alguna de les mostres. Després de realitzar les conversions adequades s'obté que les mostres analitzades presenten una concentració constant de carbonats de 260 ppm. Per tant, es descarta que les diferències estiguin ocasionades per una concentració molt elevada de carbonats (recordar que els patrons d'autocalibratge presenten una concentració de HCO_3^- de 250 ppm). També es descarta que la interferència pugui ser deguda a elevades concentracions de clorur, nitrat i sulfat.

Es realitza de nou un mostreig en el punt on es troba situada l'estació d'alerta de Montagut amb la finalitat de verificar la tendència de l'analitzador a proporcionar valors superiors als del mètode estàndard.

Amb l'objectiu de verificar si existeix alguna interferència negativa en el mètode estàndard es procedeix a diluir la mostra i analitzar les dissolucions obtingudes. En el mètode estàndard, l'ortofosfat reacciona amb el molibdat amònic en un medi àcid per formar l'àcid molibdofosfòric (heteropoliàcid). Aquest es redueix en presència del clorur d'estany per formar l'espècie colorejada que és coneix amb el nom de blau de molibdè. La intensitat del color blau generat és proporcional a la concentració de fosfat. En el cas plantejat, es suposa que el mètode estàndard proporciona valors de concentració per defecte, és a dir, que existeix alguna espècie interferent que fa disminuir la intensitat del color.

Al realitzar dilucions de la mostra real es pretén diluir l'espècie potencialment interferent i observar, si el seu efecte sobre la reacció global de formació del blau de molibdè disminueix. En la Taula 8.4 es mostren els resultats obtinguts.

Taula 8.4: Resultats de les mesures per a mostres reals procedents de la EAA situada a Montagut i comparació amb el mètode estàndard de referència.

| Mostra Montagut | M. Estàndard Mostra sense tractar conc. fosfat (ppm) | M. Estàndard Dilució 50/100 conc. fosfat (ppm) | M. Estàndard Dilució 10/100 conc. fosfat (ppm) | AQUAFOS Mostra sense tractar conc. fosfat (ppm) |
|------------------------|---|---|---|--|
| 24/07/03 (11:45 h) | 1.53 | 0.89 (1.78)* | 0.26 (2.6)* | 2.38 |
| 24/07/03 (12:45 h) | 1.59 | 0.91 (1.82)* | 0.27 (2.7)* | 2.26 |
| 28/07/03 (11:45 h) | 1.07 | 0.67 (1.34)* | 0.19 (1.9)* | 1.73 |
| 28/07/03 (12:45 h) | 1.05 | 0.61 (1.22)* | 0.21 (2.1)* | 1.80 |

*Entre parèntesi s'indica la concentració de fosfat en ppm (sense diluir).

Podem observar (Taula 8.4) com a mesura que diluïm la mostra la concentració de fosfat augmenta, comparant-se, en el cas de que la dilució realitzada sigui de 10/100, al valor de concentració obtingut amb l'analitzador AQUAFOS en l'anàlisi directa de la mostra sense pretractament. Els resultats mostren que existeix un efecte interferent en la determinació mitjançant el mètode estàndard, i que aquest efecte disminueix a mesura que diluïm la mostra. Les dades bibliogràfiques disponibles^[2] indiquen que els ions arseniat, fluorur, tori, bismut, sulfat, tiosulfat, tiocianat o un excés de molibdat podem ocasionar interferències negatives en la determinació. Amb les dades disponibles fins el moment no és possible conèixer quina o quines espècies interfereixen en la mesura d'ió fosfat. Es continua l'estudi a fi d'identificar les diferències en el resultat, obtingudes mitjançant el mètode estàndard i l'analitzador AQUAFOS.

8.1.2 Validació a la planta de Sant Joan Despí

Un altre aspecte de l'analitzador a considerar és el seu funcionament en règim autònom. De forma paral·lela als estudis realitzats a nivell de laboratori, s'instal·la un analitzador en la planta de potabilització de Sant Joan Despí amb la finalitat d'optimitzar i definir aquells paràmetres relacionats amb el manteniment del sistema.

La columna de preconcentració pot generar problemes de sobrepressió degut a l'empaquetament progressiu del material adsorbent i a l'obturació dels porus dels fritats per partícules sòlides de petit tamany. Per aquest motiu es prestarà especial atenció a les condicions de manteniment del reblliment, punt més crític del sistema.

En un estudi inicial, es programa l'equip per a què realitzi una anàlisi cada hora i un calibratge cada sis hores. La mostra injectada correspon a una mostra de riu a l'arribada a la planta potabilitzadora. La mostra és filtrada en un filtre absolut de 0.45 micres, tal i com es procedeix en l'anàlisi mitjançant el mètode estàndard. Es determina la concentració de fosfat

amb el mètode de referència i posteriorment es col·loca una ampolla d'aproximadament 1 litre en la presa de mostra de l'analitzador. Es representen els valors de les alçades de pic obtingudes per a cada patró de calibratge en un període d'aproximadament 12 dies.

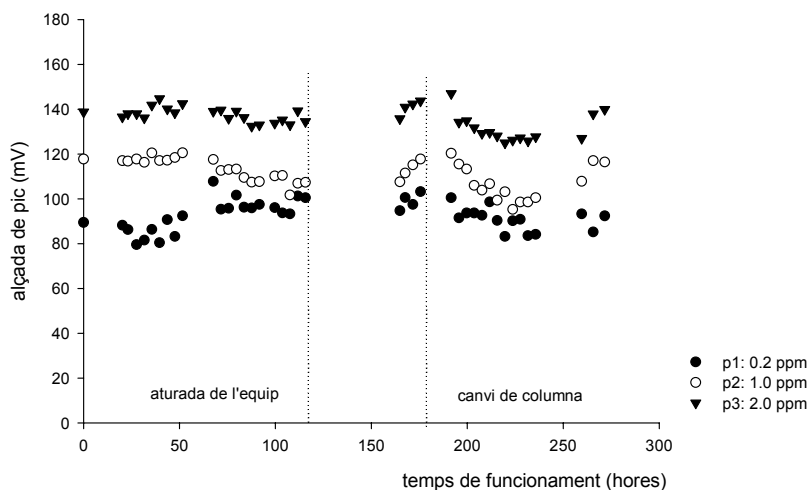


Figura 8.5: Evolució dels senyals dels patrons d'autocalibratge. Les línies verticals indiquen aturada de l'equip i canvi de la columna.

En la Figura 8.5 s'observa l'evolució del senyal de cada patró de calibratge. Destacar que després d'una aturada de dos dies els valors de les alçades de pic són reproduïbles independentment de la concentració, i que la substitució de la columna per una de nova no modifica de forma significativa el senyal mesurat per a cada patró. A continuació, en la Figura 8.6 es representa el valor de sensibilitat obtingut en cada autocalibratge.

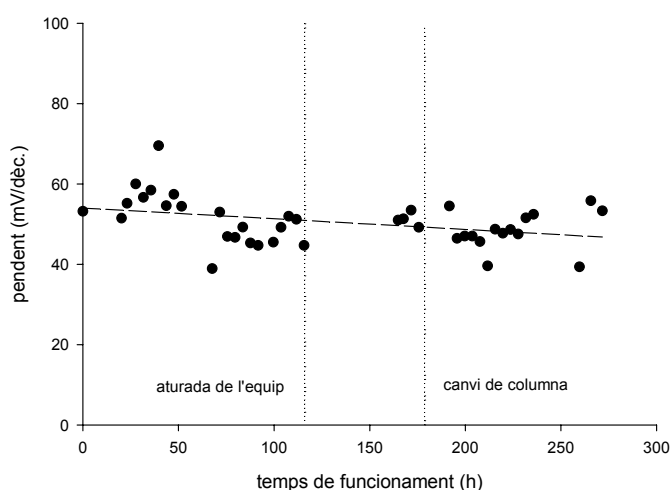


Figura 8.6: Evolució del pendent (mV/déc.).

S'obté un valor mig de sensibilitat de 50.5 ± 1.8 mV/dèc. (IC al 95% per a $n=41$). El valor de les mostres reals i sintètiques interpolades es mostren a continuació en la Figura 8.7.

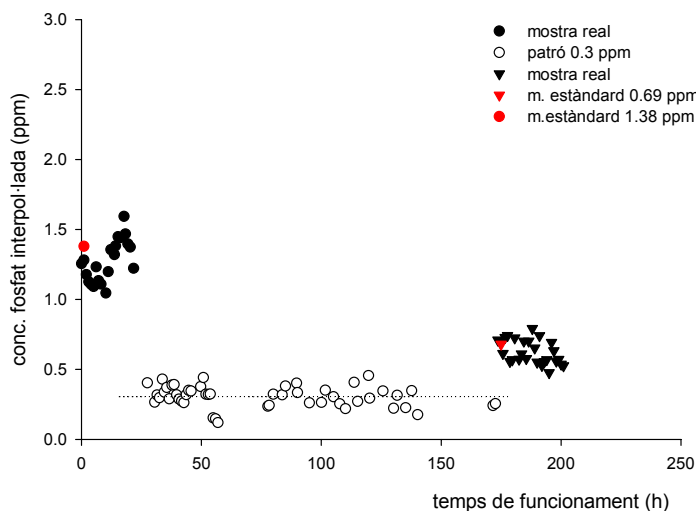


Figura 8.7. Interpolació de mostres reals i sintètiques en règim de funcionament autònom de l'analitzador.

En la Taula 8.5 es mostra el tractament estadístic dels resultats obtinguts.

Taula 8.5: Descripció estadística dels resultats obtinguts amb mostres reals i sintètiques.

| Mostra | M. referència | Valor mig AQUAFOS | σ_{n-1} | IC (95%) | Exactitud [(aquafos-estànd.)/estàndar] *100 | Precisió (IC/aquafos) *100 | RSD |
|-----------|---------------|-------------------|----------------|---------------|---|----------------------------|--------|
| Real | 1.38 ppm | 1.27 ppm | 0.149 | 0.0682 (n=21) | 7.7 % | 5.3 % | 11.7 % |
| Sintètica | 0.30 ppm | 0.31 ppm | 0.075 | 0.0211 (n=51) | 2.0 % | 6.9 % | 24.5 % |
| Real | 0.69 ppm | 0.62 ppm | 0.085 | 0.0323 (n=29) | 9.3 % | 5.2 % | 13.5 % |

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 potabilitzadora de Sant Joan Despí (representats en vermell en la Figura 8.7). L'error de la mesura per totes dues determinacions es troba dintre d'un marge inferior al 20% (Taula 8.5), el que s'adequa als requisits per aquests tipus d'analitzador segons les especificacions del programa SAICA.

Es decideix realitzar un estudi del temps en que l'analitzador pot funcionar en règim autònom, treballant en condicions extremes, és a dir, amb aigua filtrada amb un filtre absolut de 0.45

micres i amb aigua directa de riu, el que ens permetrà modular la necessitat d'utilitzar un determinat pretractament físic de la mostra en funció del temps de manteniment dels equips (previst d'una setmana). Els resultats que s'obtenen es resumeixen a continuació:

Mostra: aigua del riu Llobregat a l'arribada a la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí, sense tractament previ.

Concentració de fosfat mètode estàndard: 0.87 ppm.

L'analitzador ha funcionat durant un període de 4 dies realitzant anàlisis de mostra cada 45 minuts i calibratges cada 6 hores. El motiu de l'aturada ha estat la ruptura de 2 tubs de silicona provocada per les sobrepressions derivades d'una obturació. La mitjana de la concentració interpolada per l'analitzador és de 0.76 ppm amb una desviació estàndard relativa del 10 %.

La mateixa mostra és analitzada però prèvia filtració amb un filtre absolut de 0.45 micres. En aquestes condicions, l'analitzador ha funcionat durant un període de 25 dies, realitzant anàlisis de mostra cada 45 minuts, i calibratges cada 6 hores. La concentració mitjana de fosfat és de 0.77 ppm i en aquests cas la desviació estàndard relativa pren un valor del 9 %.

Queda demostrat que el procés de prefiltració de la mostra és un pas decisiu en el funcionament en règim autònom de l'analitzador i assoleix major importància en sistemes que incorporen una columna de preconcentració en línia.

Quan l'equip està sotmès a sobrepressió, el punt més feble del sistema de flux és el tub de silicona de les vàlvules solenoides. La rigidesa d'aquest afecta directament al bon funcionament del sistema. El tub ha d'ésser prou rígid com per suportar elevades pressions sense deformar-se, però alhora la vàlvula solenoide ha de poder pinçar el tub de forma que els fluids no circulin quan la vàlvula està tancada. Al llarg de les experiències anteriors es va observar, analitzant la mostra no filtrada prèviament, que una sobrepressió en el sistema hidràulic que provoca l'inflament i posterior trencament dels tubs de silicona. Es decideix substituir els tubs actuals per altres de gruix superior que suporten majors pressions. Amb aquesta modificació, el sistema és capaç de treballar en règim autònom durant aproximadament quinze dies amb mostres sense prèvia filtració.

Per evitar, però, l'obturació dels fritats i del circuit hidràulic en general, en casos on la mostra presenti una elevada terbolesa, es va avaluar la introducció d'uns filtres de mostra. Es van assajar filtres amb tamany de porus de 5, 10, 25 i 45 micres, subministrats per l'empresa ADASA SISTEMES, seleccionant finalment el de 10 micres. La seva operativitat serà avaluada posteriorment en camp.

Un cop substituït el tub de silicona i introduït el filtre de malla a l'entrada de la mostra a l'analitzador, el sistema funciona en règim autònom durant aproximadament 20-25 dies.

L'aturada en aquest cas es deu a l'exhauriment de l'efectivitat de la columna de preconcentració. Aquest fet ve marcat per un augment en el límit de detecció i una disminució de la sensibilitat.

Per facilitar el manteniment dels equips als operaris, es decideix substituir la columna de preconcentració per una de nova cada vegada que es realitza la posta a punt del sistema, és a dir, cada setmana o deu dies.

8.2 APLICACIÓ DE L'ANALITZADOR EN CAMP. PROJECTE XACQA

Després de l'optimització inicial al laboratori, s'iniciaren les proves de camp amb una primera sèrie de prototipus instal·lats en estacions automàtiques d'alerta (E.A.A.). La xarxa automàtica de control XACQA, gestionada per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA), consta actualment de 30 estacions automàtiques de seguiment i observació de la qualitat de les aigües, repartides en diferents conques internes de Catalunya (els rius Llobregat, Ter, Besòs, Fluvià, Muga, Tordera, Foix, Francolí i Segre). Les estacions prenen una mostra d'aigua superficial, que després d'un tractament físic, és enviada als analitzadors a fi de mesurar un conjunt de paràmetres que inclouen: paràmetres considerats bàsics (pH, conductivitat, temperatura, terbolesa i oxigen dissolt), cianur, tensioactius, nitrats i clorurs; carboni orgànic total, contingut en amoni i fosfats; crom total; hidrocarburs i grau d'oxidació. Les dades són registrades en un sistema d'adquisició de dades i es comunica via GSM o RTC amb el centre de control ubicat a l'Agència Catalana de l'Aigua. En aquest centre, un sistema d'informació emmagatzema, processa i presenta les dades obtingudes de les estacions de control automàtic^[4].

Dotze d'aquestes estacions es van equipar, en una primera fase, amb un analitzador AQUAFOS, segons la rellevància d'aquest paràmetre en aquest punt. Concretament es situen a: Montmeló, La Llagosta, Montornès, Tarragona (Puig del Fi), Castellet i la Gornal, Esponellà, Montagut, Gualba, Fogars, Colomers, Roda de Ter i Gurb.

En al Figura 8.8 es mostren fotografies en detall d'una E.A.A. Concretament, en la fotografia superior esquerra es mostra la construcció de l'interior de l'estació on es troben situats els diferents analitzadors, en la part inferior esquerra es mostra una perspectiva de l'estació una vegada muntada a camp i finalment, en la fotografia de la dreta es mostra una vista interior de l'estació amb els equips AQUAFOS, AQUAMONIA, multiparàmetre i AQUAMOSTRA.



Figura 8.8: Fotografies en detall d'una E.A.A.

8.2.1 Descripció de l'equip

El disseny inicial d'aquest primer prototipus es mostra en la Figura 8.9. L'esquema de funcionament és idèntic al model tipus petaca (més petit) emprat en la validació al laboratori.



Figura 8.9: Fotografia del prototipus de l'analitzador d'ió fosfat AQUAFOS. Perspectiva on es pot apreciar la safata corredera per a les operacions de manteniment. La imatge de la dreta mostra l'analitzador ja instal·lat en la E.A.A.

Es pot apreciar a la fotografia tres parts diferenciades que integren l'analitzador. Una secció superior on un petit ordinador (PLC) s'encarrega del control de l'equip i processament de les dades. Realitza els càlculs d'autocalibratge i d'interpolació/extrapolació, i controla els diferents elements de l'analitzador (bombes, vàlvules,...). La comunicació amb l'usuari es realitza mitjançant un teclat i una pantalla digital. La secció intermèdia la formen el sistema de gestió de fluids i el detector. Finalment, la secció inferior és un receptacle que conté els diversos reactius de l'analitzador: tres ampolles de vidre transparent per als patrons, i dues garrafes de plàstic de cinc litres per a la solució d'elució i l'aigua bidestil·lada.

A la part posterior, però interna de l'analitzador, es troba el punt de presa de mostra i el desguàs de tots els residus de l'equip (Figura 8.10). Els residus són recollits en línies totalment diferents a fi d'evitar l'aparició de soroll elèctric a través de les diferents solucions d'electròlit fluents.

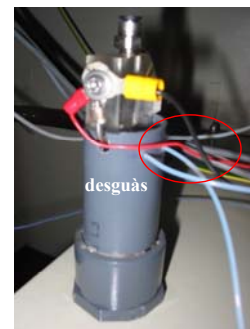


Figura 8.10: Fotografia del sistema de presa de mostra i desguàs de l'equip AQUAFOS.

8.2.2 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 vast filtratge mitjançant un o dos hidrociclons (en funció del contingut en partícules sòlides/quantitat 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 8.11A.

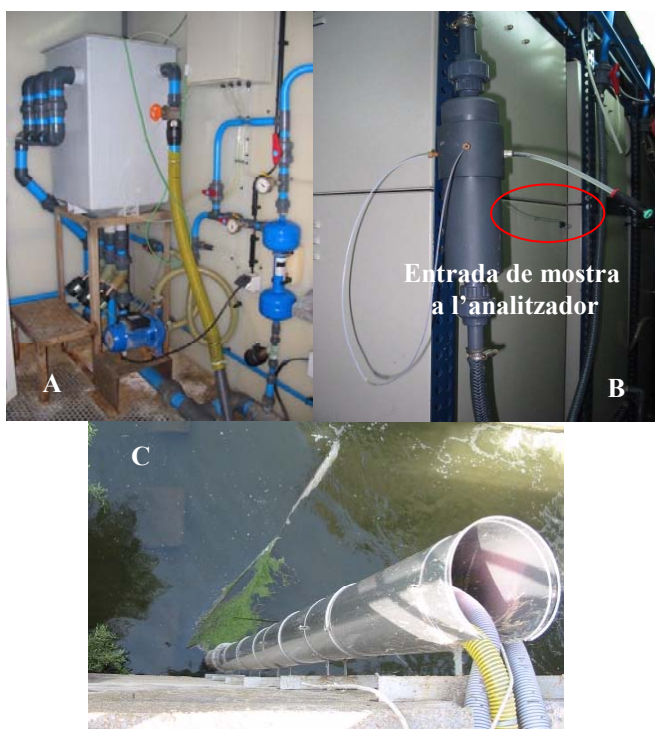


Figura 8.11: Fotografies en detall d'una E.A.A. A la part superior esquerra es mostra una vista del muntatge de filtració de l'aigua de riu abans d'arribar als analitzadors, a la part superior dreta es mostra el filtre de malla instal·lat en l'analitzador AQUAFOS, i a la part inferior, es mostra el sistema de captació de l'aigua.

L'hidrocicló es fa necessari quan existeixen partícules més denses que l'aigua, i que no siguin llims i 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 eficiència. Tot aquest procés és continu i l'aigua de riu es subministra als analitzadors de forma també contínua. Quan aquest flux s'atura, per exemple, durant una aturada tècnica de l'estació, o quan la terbolesa de l'aigua és molt elevada, etc., els analitzadors es bloquegen de forma automàtica fins que es restableix la circulació de l'aigua. La captació de la mostra es realitza a la ribera del riu uns metres abans de l'estació.

En el cas concret de l'analitzador AQUAFOS, s'instal·la un filtre de malla de tamany de porus de 10 micres (Figura 8.11C), amb la finalitat de reduir l'entrada en el sistema hidràulic de sòlids en suspensió i matèria col·loidal amb el que es millora el rendiment de la columna de preconcentració (previst d'una setmana).

En una etapa inicial es validen en camp els analitzadors situats a Puig del Fí (Tarragona), Colomers i Gurb. El manteniment d'aquests equips es realitza cada setmana i consisteix en el canvi de la columna de preconcentració, canvi de reactius, neteja de l'elèctrode de referència i neteja amb aigua dels tubs de desguàs. A continuació es realitza un calibratge i la mesura de la mostra. Paral·lelament, es recull una mostra d'aigua de riu en ampolla de vidre, que és portada al laboratori per realitzar l'anàlisi de la mateixa a partir del mètode estàndard. Les dades són registrades en el sistema d'adquisició de dades i l'analitzador es comunica via GSM o RTC amb al centre de control. En aquest centre, un sistema d'informació emmagatzema, processa i presenta les dades obtingudes de les estacions de control automàtic. En la Figura 8.12 es mostra la pàgina del centre de control on apareixen les dades corresponents a l'analitzador AQUAFOS de la E.A.A. situada a la localitat de Colomers.

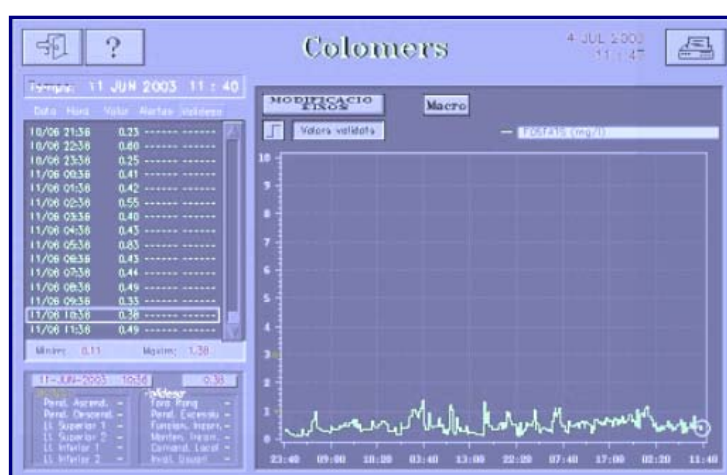


Figura 8.12: Imatge de la pàgina del centre de control situat a la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí, on apareixen les dades subministrades per l'analitzador AQUAFOS en la E.A.A. de la localitat de Colomers.

A continuació es mostren les dades obtingudes amb cadascun dels analitzadors validats, fins al moment validats. En la Figura 8.13 es mostren les dades corresponents a l'equip instal·lat en la E.A.A. de Tarragona.

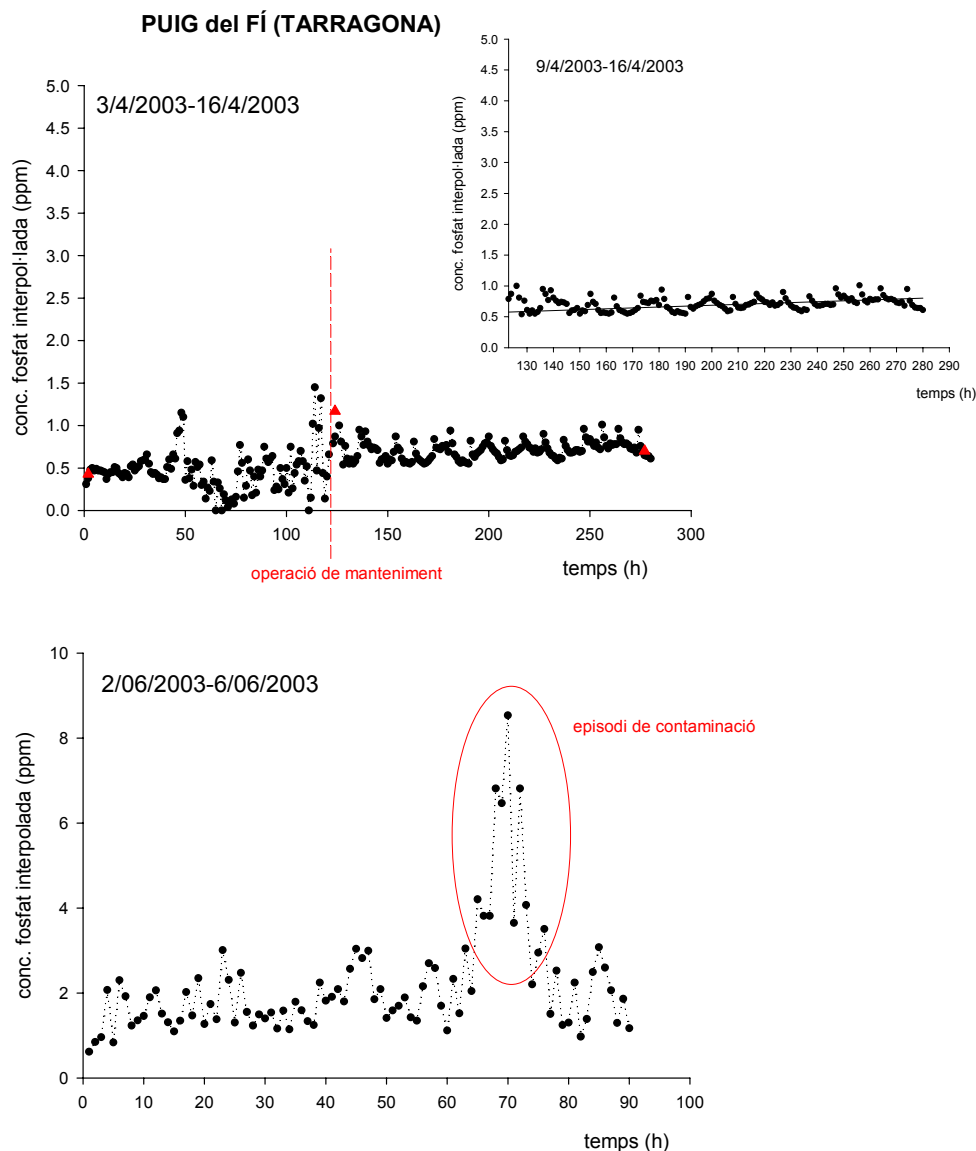


Figura 8.13: Dades proporcionades per l'analitzador AQUAFOS situat a l'estació automàtica d'alerta de Puig del Fí (Tarragona).

En la figura es pot observar la monitorització de l'ió fosfat durant un cert període de temps. Els valors de contrast realitzats amb el mètode estàndard no mostren diferències significatives entre els valors de concentració subministrats per l'analitzador AQUAFOS. Es pot observar que la concentració mitjana trobada durant el més d'abril és de 0.8 ppm, mentre que durant el període d'estiu, la concentració augmenta fins a 2 ppm aproximadament. En la Figura 8.13 es pot observar també un episodi de contaminació on la concentració de fosfat arriba a valors de 8 ppm.

En la Figura 8.14 es mostra la monitorització de l'ió fosfat durant un període d'aproximadament tres setmanes en la E.A.A. situada a Colomers. I en la Figura 8.15 les corresponents a la E.A.A. situada a la localitat de Gurb.

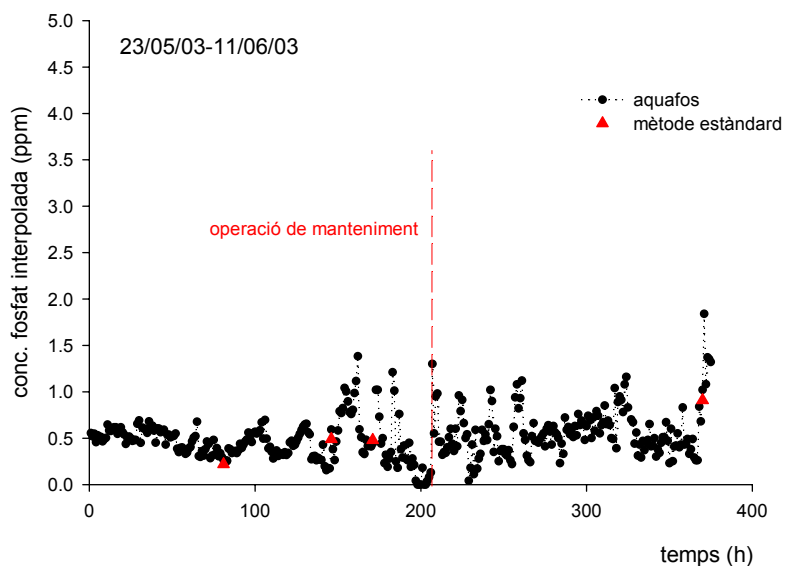


Figura 8.14: Dades proporcionades per l'analitzador AQUAFOS situat a l'estació automàtica d'alerta de Colomers.

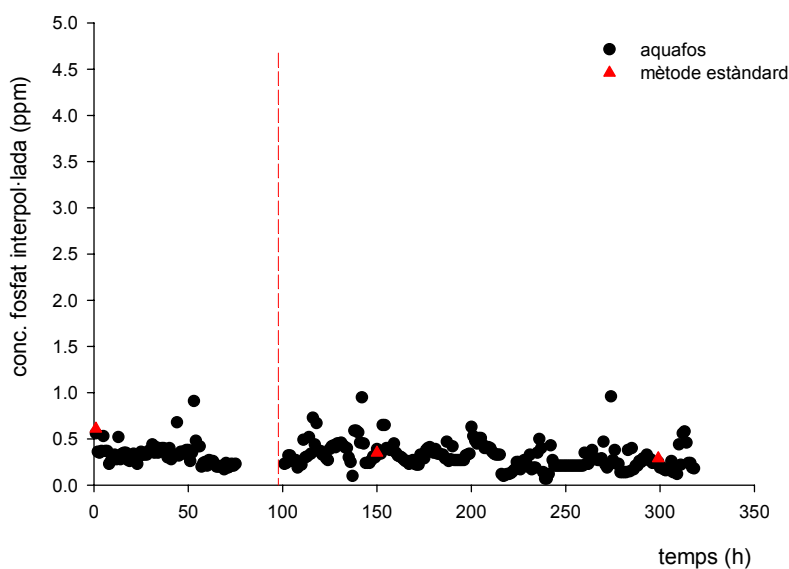


Figura 8.15: Dades proporcionades per l'analitzador AQUAFOS situat a l'estació automàtica d'alerta de Gurb.

Durant el funcionament dels equips en les estacions d'alerta han sorgit diversos problemes, finalment resolts, que ens han permès redactar un protocol de manteniment. Entre aquests, cal destacar diverses modificacions del software que permet incorporar una etapa de condicionament de la columna. Aquesta es realitza cada vegada que es substitueix la columna de preconcentració per una de nova i consisteix en fer passar a través de l'adsorbent la solució d'elució (hidrogenftalat 0.07 M) durant 5 min. i d'aigua bidestil·lada durant 3 min. Addicionalment, s'ha programat un sistema de purga automàtic del filtre de malla que consisteix en injectar aire comprimit a fi de netejar la malla. Aquest s'activa cada vegada que l'equip ha realitzat un autocalibratge amb el que s'evita que el sistema de purga general de l'estació s'activi enmig d'una anàlisi.

Les condicions d'operació de l'equip, fixades finalment, permeten realitzar 32 anàlisis per dia (d'aigua de riu) i 4 autocalibracions, podent modular la freqüència d'anàlisi en funció dels períodes estacionals. El protocol de manteniment defineix el canvi dels tubs de bomba de forma mensual i la columna de preconcentració i reactius cada 7-10 dies.

Els resultats obtinguts amb l'analitzador funcionament ininterrompudament en les estacions validades de la xarxa XACQA, demostren la viabilitat operativa i robustesa de l'equip de camp. A més, l'analitzador AQUAFOS, permet assolir l'objectiu bàsic plantejat a l'inici d'aquesta tesi: l'analitzador proveeix informació sobre la qualitat de l'aigua en temps quasi real.

VIII BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.gencat.net/aca/cat/principal.htm>
- [2] A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, (ed.); *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20^a Edició, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, Washington (1998). Ref. 4500-P Phosphorous.
- [3] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 2nd Edition, Chichester: Ellis Horwood Limited (1988).
- [4] http://www.agbaring.com/ad_exp_XACQA.htm

Conclusions
generals



9. CONCLUSIONS GENERALS

Com a conclusió global podem establir que al llarg del present treball s'ha dissenyat, construït, optimitzat i instal·lat en camp un analitzador totalment automatitzat i autònom que permet la monitorització *on-line* del fosfat present en aigües superficials. L'equip està basat en la tècnica d'Anàlisi per Injecció en Flux (FIA) amb detecció potenciomètrica mitjançant un elèctrode selectiu d'ions (ISE).

A continuació s'especifiquen les conclusions que es poden extreure de la present memòria de forma més detallada:

1. Després de l'avaluació de diferents possibles ionòfors d'ió fosfat, en discontinu, es conclou que el millor elèctrode selectiu d'aquest anió és el que està basat en la utilització d'una placa metàl·lica de cobalt com a element de reconeixement. Fins al moment no s'ha aconseguit dissenyar, sintetitzar i incorporar en membranes plàstiques un receptor amb propietats idònies, degut, principalment, a la interferència de l'ió hidrogencarbonat en la resposta potenciomètrica. Aquesta és una línia d'investigació actual i futura en el nostre grup de recerca.
2. Els elèctrodes basats en una placa metàl·lica de cobalt mostren una resposta potenciomètrica envers fosfats, encara que s'observa una influència del fons salí en la resposta del sensor. S'obtenen pendents supernernstianes en treballar en un medi

d'EPPS com a solució amortidora a pH 8.5, però l'elèctrode no presenta resposta quan es treballa amb amoni-amoníac o perborat sòdic com a medis amortidors a pH 9.5. S'escull com a medi tamponant una solució 0.025 M d'hidrogenftalat de potassi a pH 4.0, i s'obté una resposta potenciomètrica envers l'espècie dihidrogenfosfat, que és l'espècie majoritàriament present en aquest pH de treball. En aquestes condicions experimentals la recta de calibratge presenta una sensibilitat lineal de -41 mV/dèc. i un límit de detecció de $2.5 \cdot 10^{-4}$ M (24 ppm). Les característiques de resposta obtingudes són reproduïbles, fins i tot després de polir i regenerar de nou la superfície del sensor. L'excel·lent selectivitat de l'elèctrode en front d'anions com clorur, nitrat i sulfat el fan especial per a la seva aplicació posterior en aigües superficials. En funció d'aquest fet, i tot i l'elevat límit de detecció que presenta, s'avaluen les seves característiques de resposta del dispositiu dissenyat, al ser incorporat en sistemes de flux continu.

3. Es construeixen elèctrodes de configuració tubular, adaptant la metodologia establerta en el nostre grup de recerca per la construcció d'elèctrodes tubulars de membrana plàstica. S'optimitzen les variables que determinen el sistema de flux bicanal dissenyat: cabals de la mostra i dissolucions portadora i condicionadora 1.2 ml/min; volum d'injecció de 500 microlitres; aigua bidestil·lada com a dissolució portadora i hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025M com a dissolució condicionadora. En aquestes condicions experimentals, l'elèctrode mostra una sensibilitat de -44.3 mV/dèc. i un límit de detecció de $6.2 \cdot 10^{-5}$ M (6 ppm). Es comprova que els sensors són repetitius obtenint-se RSD inferiors al 3%, i que el procés de construcció i avaluació dels elèctrodes, a nivell de laboratori, ens proporcionen resultats reproduïbles entre diferents dispositius.
4. L'avaluació dels anions potencialment interferents en un sistema en continu mostra de nou l'excel·lent selectivitat de l'elèctrode a l'ió fosfat. Els anions avaluats: clorur, nitrat i sulfat, no provoquen una interferència significativa en la resposta, mentre que l'ió hidrogencarbonat interfereix de forma lleu ($K_{pot}=6 \cdot 10^{-3}$). Aquesta interferència és deguda a la probable implicació d'aquest anió en el mecanisme de resposta de l'elèctrode.
5. La validació amb mostres reals del sistema FIA dissenyat ens proporciona resultats molt satisfactoris. La determinació de fosfat en una mostra d'aigua de riu de matriu complexa ens proporciona resultats comparables als obtinguts amb el mètode de referència. En aquest cas, l'elevat contingut d'aquest anió permet realitzar l'anàlisi sense la necessitat de pretractar la mostra. Es comprova l'efecte de l'ió hidrogencarbonat en la resposta sensora i es proposa la utilització de patrons d'autocalibració que incloguin aquest anió.

6. Els valors habituals d'ió fosfat en aigües de riu oscil·len entre 0.1 i 10 ppm en zones on existeixen abocaments. Això ens obliga a incorporar en el sistema una etapa prèvia de tractament de la mostra, en la qual el fosfat és preconcentrat/separat amb la finalitat d'assolir els límits de detecció desitjats. S'escull com a material adsorbent una resina de bescanvi aniònica feble, Lichrolut-NH₂, que presenta una matriu de sílica i un grup funcional amina primària, que a pH inferiors a 8 actua com a bescanviador d'anions.
7. Es construeix el prototipus d'analitzador AQUAFOS i s'optimitzen les variables del sistema FIA que incorpora la columna de preconcentració en línia. L'analitzador funciona de manera totalment automàtica utilitzant tres patrons d'autocalibració, podent-se programar la freqüència d'anàlisi. L'ajust no lineal dels punts experimentals a través del software de l'equip ens determinen la sensibilitat i límit de detecció del sistema.

Paràmetres d'operació de l'analitzador AQUAFOS

| Cabals (ml/min) | Temps (s) | Altres |
|--|---|--|
| <i>Dissolució d'elució</i> Hidrogenftalat de potassi 0.07 M: 1.6 | Refresc: 60 Neteja: 120 Preconcentració: 180 | <i>Columna de preconcentració</i> 1.8 mm diàmetre intern 6 cm de longitud 36 mg de resina Lichrolut-NH ₂ |
| <i>Dissolució de neteja</i> aigua bidestil·lada: 1.6 Mostra i patrons interns: 1.6 | Estabilització: 180 Elució: 180 Regeneració: 60 | <i>Patrons interns</i> Presenten un fons iònic de 350 ppm Cl ⁻ ; 200 ppm SO ₄ ²⁻ ; 250 ppm HCO ₃ ⁻ ; 15 ppm NO ₃ ⁻ |

En aquestes condicions s'obté una sensibilitat de 53.7 mV/dèc. i un límit de detecció de 0.23 ppm. El factor de preconcentració és de 26, tenint en compte que el temps de preconcentració és de 3 minuts. La freqüència d'anàlisi màxima és de 6 anàlisis per hora. El factor d'enriquiment obtingut no és molt elevat però ens permet assolir els límits prefixats en quant a detecció.

8. La validació a nivell de laboratori, amb mostres reals de diferent procedència, es realitza comparant els resultats subministrats per l'analitzador AQUAFOS amb els obtinguts en els laboratoris de la Societat General d'Aigües de Barcelona ubicats a la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí, mitjançant el mètode de referència del blau de molibdè. Els resultats de la comparació estadística realitzada utilitzant el test t de Student per a mostres aparellades i la comparació de mètodes per regressió lineal ens

confirmen que no existeixen diferències significatives entre ambdós mètodes. Aquest fet ens permet concloure que l'analitzador dissenyat compleix els objectius fixats per a la monitorització de l'ió fosfat en aigües superficials.

9. Amb l'analitzador funcionant en camp, s'incorpora a l'equip un filtre de malla de tamany de porus 10 micres. En aquestes condicions, l'analitzador funciona en règim autònom durant un període de 20-25 dies realitzant anàlisis de mostra cada 45 minuts i calibratges cada 6 hores.

L'analitzador AQUAFOS s'instal·la en estacions d'alerta automàtiques i es valida en camp obtenint-se resultats molt satisfactoris. L'equip realitza anàlisis de mostra cada 45 minuts i calibratges cada sis hores, amb un manteniment semanal durant el qual es substitueix la columna de preconcentració per una de nova. Els valors de contrast realitzats als laboratoris de la planta potabilitzadora de Sant Joan Despí ens confirmen els bons resultats obtinguts amb una exactitud inferior al 20 % (requeriment del programa SAICA per aquest tipus d'analitzadors).

Per a concloure aquest treball, s'exposa que els resultats mostrats al llarg d'aquesta tesi demostren la possibilitat d'aplicar l'analitzador AQUAFOS per a la monitorització *on-line* de l'anió fosfat en aigües superficials a fi de millorar el coneixement i obtenir informació sobre els processos mediambientals que tenen lloc, tant en la vessant de nivells basals en aigües no contaminades, com en el seguiment de la contaminació provocada per fonts difuses i per abocaments puntuals.

PERSPECTIVES FUTURES

Fins al moment i com mostra aquesta tesi, la monitorització *in-situ* de paràmetres mediambientals s'ha dut a terme amb equips de laboratori adaptats per al seu funcionament en continu instal·lats en estacions automàtiques de control de qualitat (p. ex. xarxa SAICA). En aquestes estacions s'intenta mimetitzar les condicions de treball d'un laboratori convencional. Tot i que aquestes subministren informació en temps real, no estan dotades de mobilitat. En molts casos, l'adaptació realitzada dels equips no té en compte el consum de mostra i reactius. Aquest fet ha obligat per un costat a sobredimensionar els sistemes de captació de mostra i per un altre a limitar la freqüència d'anàlisi per no reduir el nivell d'autonomia de les estacions automàtiques.

El desenvolupament de sistemes miniaturitzats d'anàlisi permetria solucionar molts dels problemes plantejats. La miniaturització dels equips permetria, addicionalment, dotar aquests de portabilitat el que facilitaria la seva integració en estacions de control mòbil per a l'obtenció d'informació dotada d'una component temporal i espacial.

En aquesta direcció, s'han iniciat els treballs dirigits a miniaturitzar l'analitzador AQUAFOS. Amb aquest objectiu, s'han desenvolupat microsisemes de gestió de fluids, tant en tecnologia microelectrònica com amb tecnologia LTCC a on s'integra el sensor de fosfat avaluat en aquesta tesi. Aquests sistemes presenten com a principals avantatges: la reducció tant del consum de mostra i reactius com de la generació de residus; l'increment de la velocitat d'anàlisi; un disseny compacte, robustesa i senzillesa operacional; portabilitat, etc.

Paral·lelament, i per simplificar el sistema i dotar de robustesa al microsisema de gestió de fluid, es continua en els nostre grup d'investigació el disseny, síntesi i caracterització de nous ionòfors selectius d'ió fosfat que permetin eliminar l'etapa de preconcentració.