

## 6. SISTEMA DE FLUX CONTINU

---

Amb l'objectiu d'avaluar l'elèctrode de cobalt com a detector potenciomètric en un sistema de flux es construeixen sensors de configuració tubular. En aquest cas, s'adapta la metodologia de construcció establerta en el Grup de Sensors i Biosensors per a membranes polimèriques a la construcció d'un sensor basat en una placa metàl·lica (§3.3.2.2).

En la definició del funcionament operacional de l'analitzador cal tenir ja en compte una sèrie de condicionants derivats de l'aplicació final de l'equip. Entre d'altres caldria destacar: baix consum i costos dels reactius, i simplicitat i robustesa del circuit de gestió de fluids a fi de viabilitzar el seu funcionament autònom en continu durant períodes de l'ordre de quinze dies. Sota aquestes premisses es realitzen els estudis i s'optimitzen les variables de les quals depenen el funcionament i les característiques de resposta de l'analitzador<sup>[1-2]</sup>. Inicialment, es determina la configuració d'aquest, i es comproven les característiques de resposta de l'elèctrode, per a finalment avaluar aquelles variables que afecten directament al mecanisme de resposta del sensor amb l'objectiu de disminuir el límit de detecció obtingut en el sistema en discontinu.

## 6.1 OPTIMITZACIÓ DEL SISTEMA DE FLUX

A fi d'avaluar la possibilitat d'emprar l'elèctrode estudiat com a detector es dissenya i construeix un sistema de flux basat en la tècnica FIA. El muntatge incorpora una vàlvula Hamilton de 6 vies que insereix un volum definit de mostra a través d'un bucle d'injecció, i una bomba peristàltica que impulsa els líquids cap el sistema detector (vegeu §3.5.2.1).

### 6.1.1. Sistema de flux en configuració monocanal

Per minimitzar la complexitat, es dissenya inicialment un sistema de flux monocanal, on la mostra és inserida en una dissolució portadora que la transporta cap al detector. Com a avantatges principals d'aquest muntatge cal destacar un menor consum de reactius, una simplificació dels components del sistema, i una menor dilució de la mostra en la dissolució ajustadora el que permet no incrementar el límit de detecció. Es realitza l'optimització de les diferents variables hidrodinàmiques del sistema de flux com són el cabal, el volum d'injecció, etc.

Tenint en compte els estudis realitzats en discontinu, es selecciona inicialment com a dissolució portadora l'hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025M a pH 4.

#### 6.1.1.1 Volum d'injecció

Per realitzar aquest estudi s'injecta aigua bidestil·lada (blanc) i una dissolució patró de concentració 10 ppm ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) de dihidrogenfosfat ambdues ajustades a pH 4. Al pH seleccionat pràcticament el 100% del fosfat present es troba en forma de l'espècie monovalent. A més, al no existir diferències de pH entre mostra i dissolució portadora (hidrogenftalat de potassi) s'eviten possibles problemes de resposta de l'elèctrode a canvis de pH durant el procés de detecció. S'avaluen volums d'injecció des de 330 fins a 1800 microlitres. A la Figura 6.1 es mostren els registres de pic obtinguts per a cada volum d'injecció estudiat.

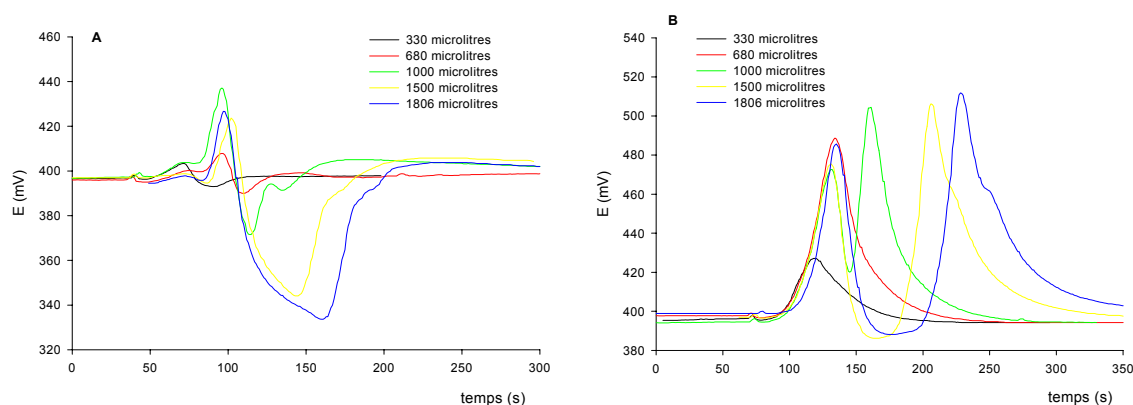


Figura 6.1: Efecte del volum d'injecció. (A): injecció d'aigua bidestil·lada ajustada a pH 4; (B): injecció d'una dissolució patró de concentració 10 ppm ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) de dihidrogenfosfat ajustada a pH 4.

Cal recordar que en aquest cas, tot i que per als sensors potenciomètrics d'espècies aniòniques el pic FIA és decreixent, la representació ha estat invertida per a una més fàcil visualització.

En la Figura 6.1A, es pot observar l'aparició de pics distorsionats o “dobles pics” per a volums d'injecció superiors a 680 microlitres. La comparació dels registres d'aigua bidestil·lada (blanc) i de l'analit ens permet concloure que aquest fet està relacionat amb variacions de la força iònica/conductivitat. Per a volums d'injecció inferiors a 680 microlitres i com a resultat de la dispersió que s'origina en el transport de la mostra cap al detector, existeix una barreja d'aquesta amb la dissolució portadora. Contràriament, quan el volum injectat augmenta, la falta de mescla amb el portador fa que el front de mostra que arriba a l'elèctrode provoqui una disminució de potencial. Aquest fet és més evident, com és lògic, a l'injectar aigua bidestil·lada.

#### 6.1.1.2 Efecte de la força iònica

Amb la finalitat d'avaluar d'igualar la força iònica/conductivitat entre dissolució portadora i mostra per avaluar si la deformació de pic és ocasionada per l'efecte d'aquesta variable es preparen patrons que contenen un fons salí de nitrat potàssic 0.025M (ajustat a pH 4).

De forma anàloga a l'apartat anterior, s'estudia l'efecte del volum d'injecció sobre la forma i l'alçada de pic d'una dissolució de nitrat potàssic 0.025M (blanc) i d'una dissolució de concentració 10 ppm d'ió  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en el mateix fons iònic. En la Figura 6.2 es representen els registres obtinguts.

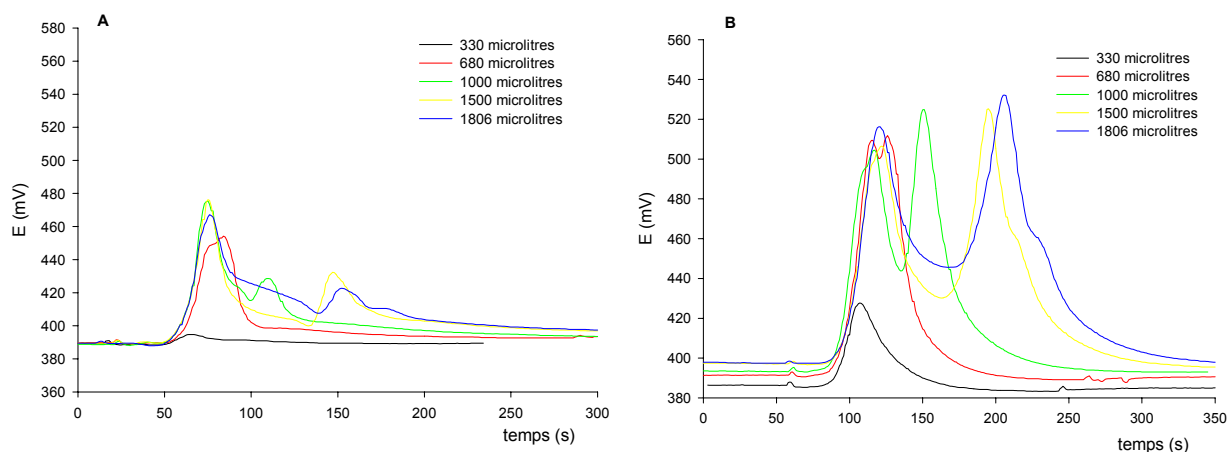


Figura 6.2: Efecte de la força iònica/conductivitat i volum d'injecció. (A): injecció d'una dissolució de nitrat potàssic 0.025 M ajustada a pH 4; (B): injecció d'una dissolució patró de concentració 10 ppm de dihidrogenfosfat en un fons iònic de 0.025 M de nitrat potàssic ajustada a pH 4.

Al comparar la forma de pic a l'ajustar (Figura 6.2 B) i al no ajustar (Figura 6.1 B) la força iònica s'observa com el doble pic que ara apareix per a volums d'injecció superiors a 680 microlitres no és tan pronunciat (Figura 6.2 B). Tot i així, l'aparició d'aquests "doble" pic ens indica que l'elèctrode respon a canvis en la composició del front de mostra que li arriba. Tenint en compte les espècies implicades en el procés de mesura i el complex mecanisme de resposta de l'elèctrode, es podria pensar que el fons salí i/o l'hidrogenftalat podrien ser els responsables de la deformació del pic FIA.

Amb la finalitat d'avaluar si el doble pic és originat per variacions en la concentració de d'hidrogenftalat durant la detecció, es preparen patrons amb un fons iònic d'hidrogenftalat de concentració 0.025 M ajustat a pH 4. Per tant, no existeix variació en la concentració d'hidrogenftalat entre patrons i dissolució portadora.

En la Figura 6.3 es mostra els registres obtinguts. En aquest cas es pot observar el típic pic FIA. S'observa també que, a partir de 680 microlitres, un increment del volum d'injecció no provoca un increment en l'alçada de pic sinó un eixamplament d'aquest. Fet que indica que el nivell de dispersió/dilució sofert per la mostra és nul. Volums superiors a 680 microlitres no proporcionen millores en quant a senyal analític i incrementen tant el consum de reactius com el temps d'anàlisi. Conseqüentment és selecciona aleshores, un volum de 680 microlitres com a òptim.

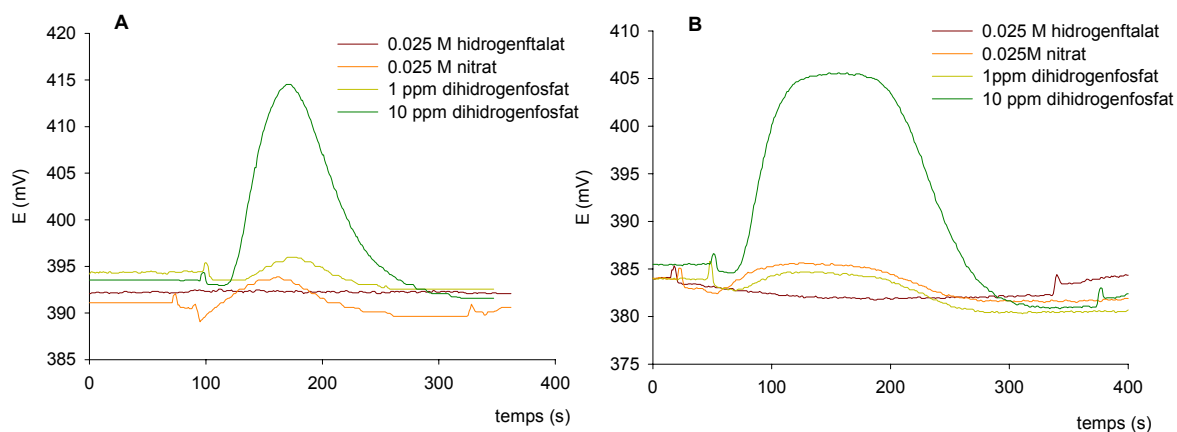


Figura 6.3: Registres obtinguts a l'injectar volums de 680 microlitres (A) i de 1500 microlitres (B) de diferents dissolucions patró amb un fons iònic d'hidrogenftalat de potassi a pH 4.

Es pot concloure, que el doble pic aparegut, un cop ajustada la força iònica i per a valors d'injecció superiors a 300 microlitres (Figura 6.2 B), és degut a variacions en la concentració d'hidrogenftalat durant la detecció.

Amb la finalitat de verificar la interferència que causa l'hidrogenftalat sobre la resposta potenciomètrica del sensor, es realitza un calibratge variant la concentració de dit anió. La

línia base vindrà definida per una dissolució d'hidrogenftalat potàssic de concentració 0.025M utilitzada com a dissolució portadora.

Com mostra la Figura 6.4, canvis en la concentració de l'hidrogenftalat injectat originen variacions en el potencial de l'elèctrode. Quan les dissolucions injectades tenen una concentració superior a la present en la dissolució portadora s'observa un pic positiu que passa a ser negatiu quan aquestes són inferiors. Cal recordar, però, que una part de la resposta obtinguda a les diferents mostres de l'hidrogenftalat pot ser deguda a variacions de força iònica/conductivitat entre patró i dissolució portadora.

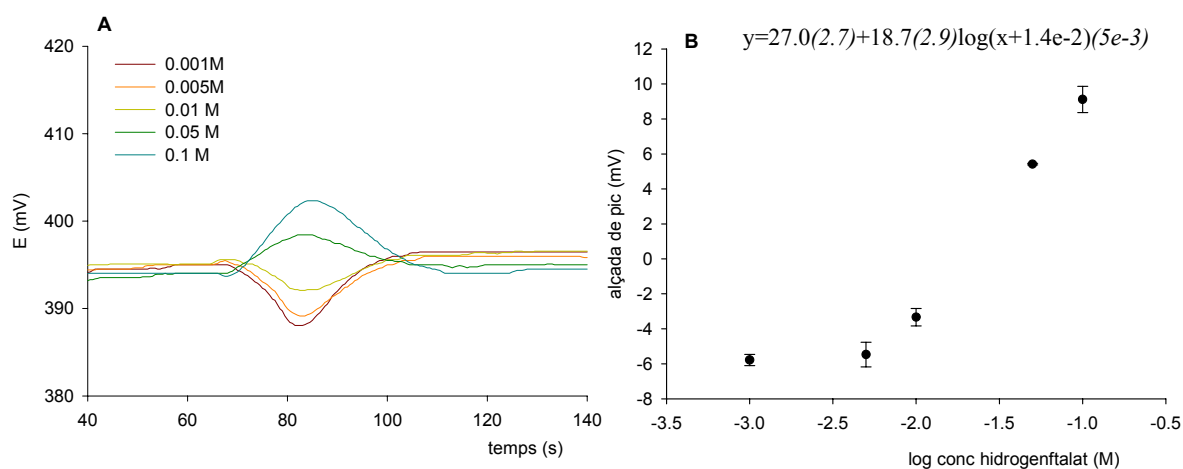


Figura 6.4: (A) Registres de les diferents dissolucions d'hidrogenftalat injectades en un sistema de configuració monocanal. Volum d'injecció 325  $\mu$ l; (B) Corba de calibratge. Ajust no lineal: entre parèntesi i cursiva s'indica l'error de cadascun dels paràmetres de la corba ajustada.

Els resultats mostren la possible intervenció de l'hidrogenftalat en el mecanisme de resposta de l'elèctrode. Si bé, des d'un punt de vista analític, el seu efecte com a ió interferent no sembla ser molt important, s'obté una sensibilitat de 18 mV/dèc, la seva presència permet establir el senyal obtingut. Això corrobora la importància del medi hidrogenftalat de potassi en el mecanisme de resposta del sensor<sup>[3]</sup>.

En funció dels resultats obtinguts, es podria dissenyar un sistema monocanal amb un volum d'injecció de mostra inferior a 500  $\mu$ l. En aquestes condicions experimentals s'obté un típic pic FIA. No obstant això, tenint en compte l'aplicació final en mostres mediambientals on la matriu és complexa i de composició variable, es decideix avaluar la resposta de l'elèctrode integrat en un sistema bicanal. Aquesta configuració ens permetria ajustar i controlar la força iònica, el pH i la concentració d'hidrogenftalat per evitar possibles efectes de matriu en la resposta de l'elèctrode, en funció de la procedència de les mostres.

### 6.1.2 Sistema de flux en configuració bicanal

En funció dels resultats obtinguts es decideix assajar la denominada configuració bicanal, en la qual a l'elèctrode li arriba la mescla de dos canals: mostra o dissolució portadora es mesclen amb la dissolució condicionadora. Aquest tipus de disseny ens permet un millor control de les variables que afecten directament a la lectura potenciomètrica de l'elèctrode. El canal principal conflueix, abans d'arribar al detector, amb un canal auxiliar que transporta la dissolució condicionadora i ajustadora de la força iònica (§3.5.2.1; Figura 3.9).

Inicialment, i de forma arbitrària es fixa en 1 ml/min tant el cabal de la mostra com el de les dissolucions condicionadora i portadora. Es decideix que aquests dos cabals siguin iguals per evitar possibles problemes d'homogeneïtat en la mescla d'ambdues dissolució, després del punt de confluència. Com a dissolució portadora s'emprà aigua bidestil·lada i els patrons es preparen a partir de la sal potàssica del dihidrogenfosfat. La dissolució condicionadora és l'hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025M i pH 4.

En primer lloc es determina el volum d'injecció òptim en les noves condicions. Amb aquest objectiu s'injecten diferents volums d'una dissolució patró de concentració 10 ppm de fosfat, concentració que es troba pràcticament en la zona de resposta no lineal d'acord amb els resultats obtinguts en discontinu. Tenint en compte la possible aplicació final, és interessant optimitzar el sistema a la zona de baixes concentracions.

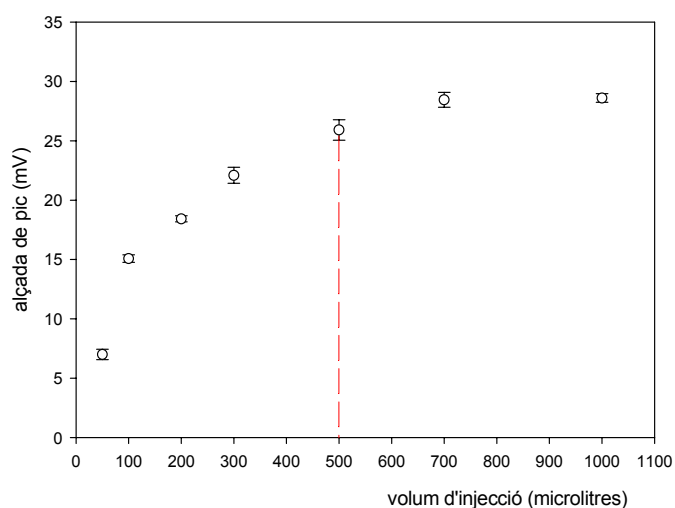


Figura 6.5: Estudi del volum d'injecció.

A la Figura 6.5 s'observa com a l'augmentar el volum d'injecció l'alçada de pic també augmenta fins assolir un valor constant de 29 mV (aproximadament a 700 µl de mostra). De forma general, s'aconsella treballar amb aquell volum d'injecció que ens proporciona una mesura de potencial constant. En aquesta zona, petites variacions de volum no suposen variacions significatives del senyal mesurat. No obstant això, tenint en compte que les mesures en FIA són molt reproduïbles i que volums d'injecció molt elevats comporten un retorn lent a la línia base (temps d'anàlisi major), es decideix treballar amb un volum d'injecció de mostra de 500 µl. Aquest volum ens proporciona un senyal prou diferenciat: 25 mV per a una dissolució patró de fosfats de concentració 10 ppm, i no comporta un temps d'anàlisi molt elevat.

D'igual forma que en el muntatge monocanal, s'optimitzen altres variables hidrodinàmiques que determinen les característiques del sistema de flux. Fixat el volum d'injecció en 500  $\mu\text{l}$ , el cabal òptim, tal i com mostra la Figura 6.6 és de 1.2 ml/min.

De forma general, podem afirmar que a cabals alts, disminueix el temps de contacte entre la zona de mostra i la superfície sensora, el que provoca una disminució en l'alçada de pic. Per altra banda, cabals molt baixos provoquen una major dispersió de la mostra en la dissolució portadora i per tant, una petita disminució de l'alçada i un eixamplament del pic. Això ens porta a una situació de compromís; el temps que la mostra ha d'estar en contacte amb la superfície de l'elèctrode ha de ser suficient però, no molt elevat per evitar problemes de dispersió. Els resultats experimentals confirmen (Figura 6.6) que un cabal de 1.2 ml/min ens permet obtenir un màxim de senyal sense penalitzar el temps d'anàlisi o el consum de reactius.

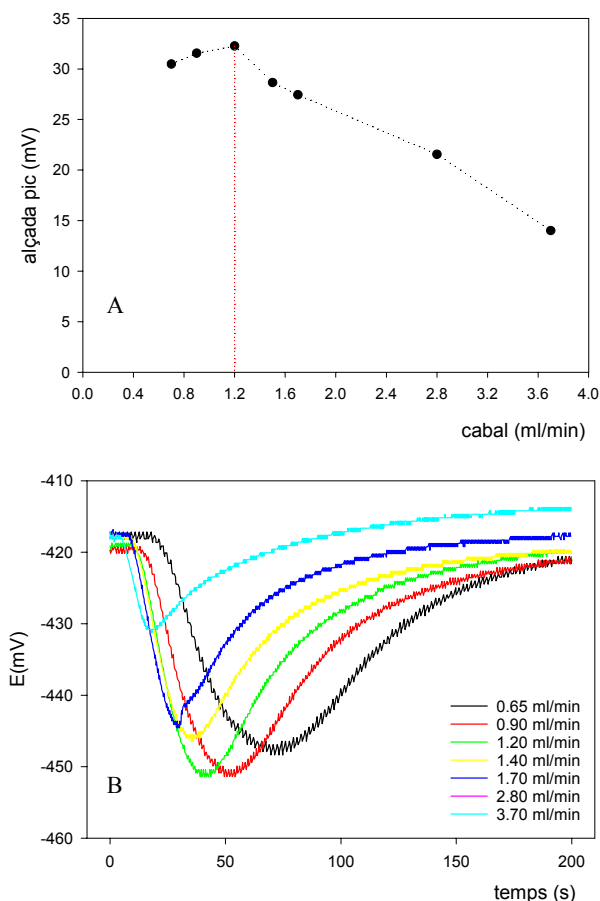


Figura 6.6: Efecte del cabal sobre la resposta potenciomètrica de l'elèctrode. A) Alçada de pic obtinguda en funció del cabal seleccionat i B) Registres de cadascun dels pics obtinguts per als diferents cabals avaluats.

Respecte a la longitud de tub des del punt de confluència dels dos canals fins al detector, s'ha fixat un valor de 20 cm, distància suficient per assolir una adequada homogenització d'ambdues dissolucions sense incrementar l'eixamplament dels pics i el temps d'anàlisi.

Aquesta variable no s'ha estudiat en profunditat atenent a la necessitat de treballar amb condicions de baixa dispersió per obtenir el màxim de sensibilitat.

Un cop seleccionades les variables bàsiques que defineixen el sistema FIA, es procedeix a realitzar una sèrie de calibratges a fi de determinar les característiques de resposta de l'elèctrode. Es construeixen dos sensors nous i es calibren junt amb un que presenta un temps d'ús superior a un mes. A continuació es comparen els resultats obtinguts i es calculen els paràmetres de calibratge, pendent i terme c. Aquest últim l'obtenim en efectuar l'ajust no lineal descrit en l'apartat 4.4.2.

En la Figura 6.7 s'han representat les corbes de calibratge promig obtingudes després de realitzar successius calibratges (n=5) per a tots tres elèctrodes.

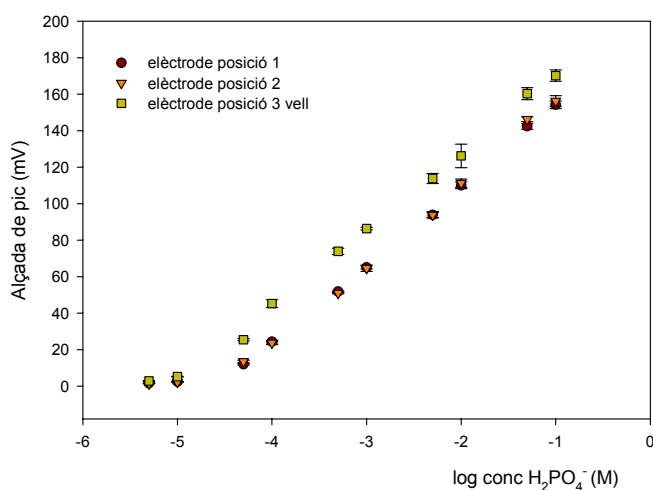


Figura 6.7: Corbes de calibratge.

Com es pot observar els elèctrodes sense història prèvia presenten una alçada de pic menor, d'aproximadament 8 mV. En el cas de l'elèctrode amb un temps d'ús superior a un mes, l'envelliment de la superfície sensora ens proporciona una major estabilitat i sensibilitat en la mesura. Cal però destacar, que és més sensible tant per patrons de fosfat com per aigua bidestil·lada (senyal del blanc). Si bé els elèctrodes nous presenten un senyal de 1.4 mV per a l'aigua bidestil·lada, l'elèctrode vell dóna una alçada de pic de 4.5 mV. Això queda reflexat en el ajust matemàtic realitzat on es pot observar com els paràmetres de resposta no difereixen significativament en funció de l'elèctrode emprat. Es realitza un ajust no lineal incloent tots els valors dels calibratges. D'aquesta manera, l'error calculat té en compte l'error intrínsec del propi ajust i la repetitivitat de les mesures per a cada concentració. També s'inclou el punt 0 corresponent a l'aigua bidestil·lada. En el cas dels elèctrodes nous es realitza un test de comparació entre els dos dispositius avaluats<sup>[4]</sup>. Es conclou que aquests no difereixen



significativament, i per tant, les mesures realitzades amb aquests dos elèctrodes són considerats replicats i s'inclouen en el mateix ajust. L'expressió matemàtica que descriu la resposta, és:  $y=204.0(1.76)+46.2(0.70)\log(x+3.53e-5)(4.67e-6)$  per als elèctrodes nous i  $y=217.8(2.95)+44.5(1.13)\log(x+9.51e-6)(3.09e-6)$  per a l'elèctrode vell.

Les característiques de resposta són comparables entre els tres dispositius i es pot concloure que el procés de fabricació dels dispositius és reproducible i els elèctrodes avaluats, sota les condicions de treball prèviament optimitzades, són repetitius. Els sensors presenten una sensibilitat de 45 mV/dèc. i un límit de detecció aparent vers l'ió dihidrogenfosfat (terme c de l'equació no lineal) al voltant de  $3e-5$  M (3 ppm).

## 6.2 EFECTE DE LA CONCENTRACIÓ DE LA DISSOLUCIÓ CONDICIONADORA

En funció dels resultats obtinguts, i tenint en compte les dades bibliogràfiques disponibles<sup>[5-6]</sup>, es pot afirmar que l'hidrogenftalat juga un paper decisiu en la resposta del sensor. Amb la finalitat de millorar el límit de detecció obtingut fins al moment, s'avalua quin és l'efecte que sobre la sensibilitat i límit de detecció de l'elèctrode causa la concentració de l'hidrogenftalat emprat com a dissolució condicionadora.

Es realitzen calibratges utilitzant dissolucions d'hidrogenftalat de concentració 0.05, 0.025, 0.01 i 0.001 M. A continuació es mostren els resultats obtinguts a l'injectar 500 microlitres de patrons de dihidrogenfosfat (concentracions de  $1 \cdot 10^{-6}$  M a 0.1 M) en un sistema bicanal on la concentració de la dissolució condicionadora és la variable a estudiar.

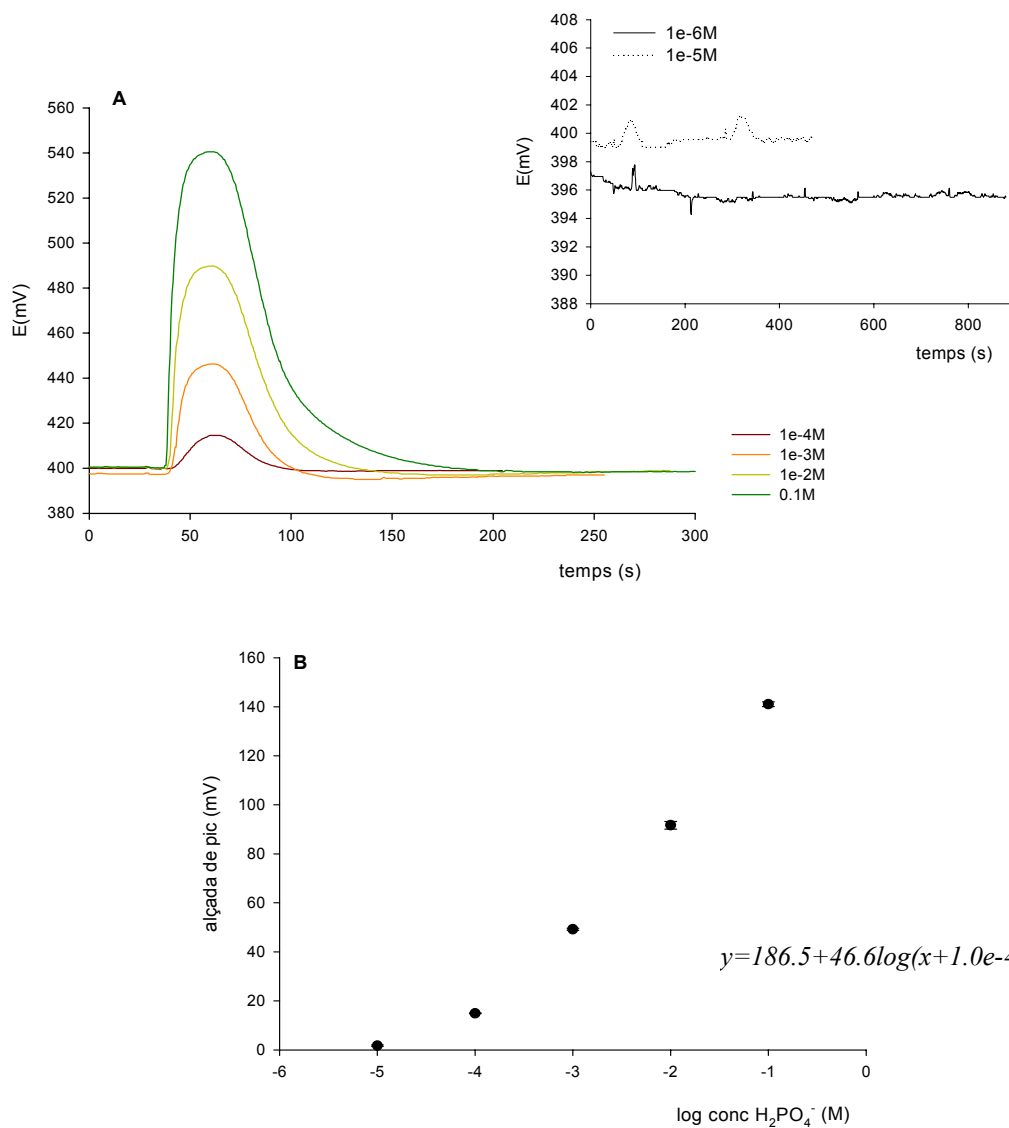


Figura 6.8: (A) Registres dels patrons de fosfat injectant 500 microlitres de mostra en un sistema bicanal on s'emptra hidrogenftalat de potassi 0.05 M com a dissolució condicionadora. En el gràfic de la dreta es mostren els registres dels patrons de més baixa concentració, a on s'ha ampliat l'escala; (B) Corba de calibratge i ajust no lineal obtinguts en les condicions anteriorment descrites.

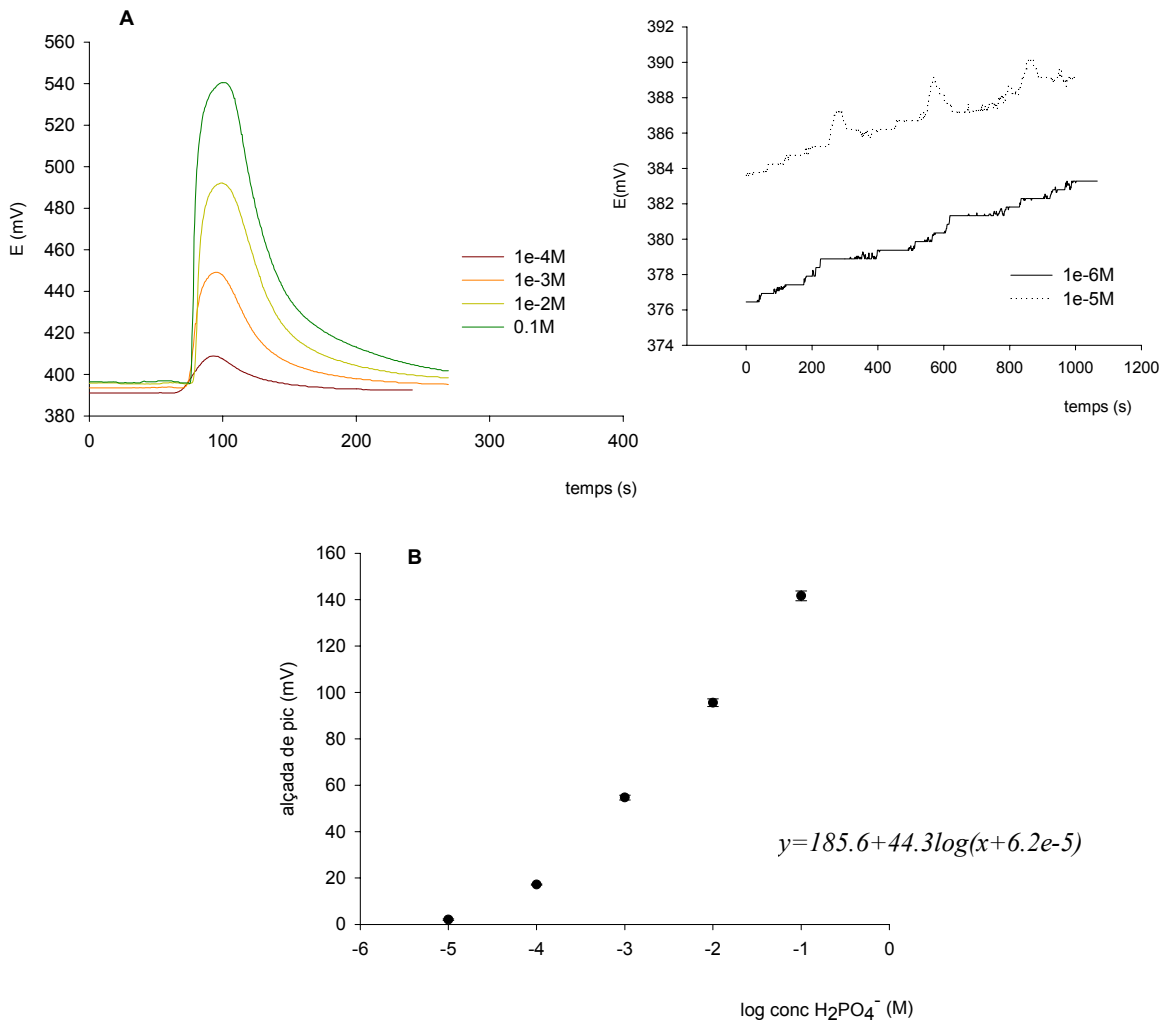


Figura 6.9: (A) Registres dels patrons de fosfat injectant 500 microlitres de mostra en un sistema bicanal on s'empra hidrogenftalat de potassi 0.025 M com a dissolució condicionadora. En el gràfic de la dreta es mostren els registres dels patrons de més baixa concentració, a on s'ha ampliat l'escala; (B) Corba de calibratge i ajust no lineal obtinguts en les condicions anteriorment descrites

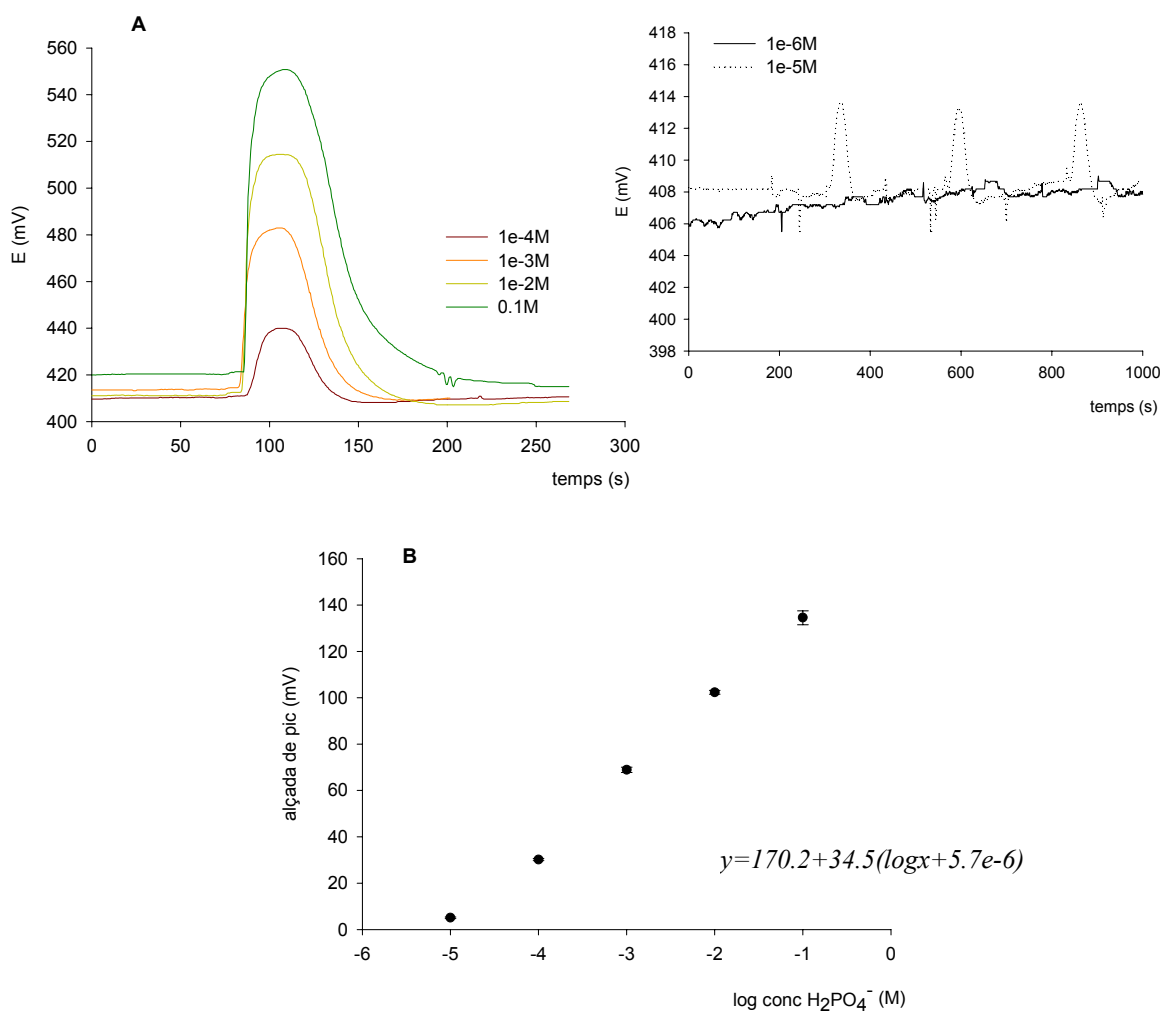


Figura 6.10: (A) Registres dels patrons de fòsfat injectant 500 microlitres de mostra en un sistema bicanal on s'empra hidrogenftalat de potassi 0.01 M com a dissolució condicionadora. En el gràfic de la dreta es mostren els registres dels patrons de més baixa concentració, a on s'ha ampliat l'escala; (B) Corba de calibratge i ajust no lineal obtinguts en les condicions anteriorment descrites

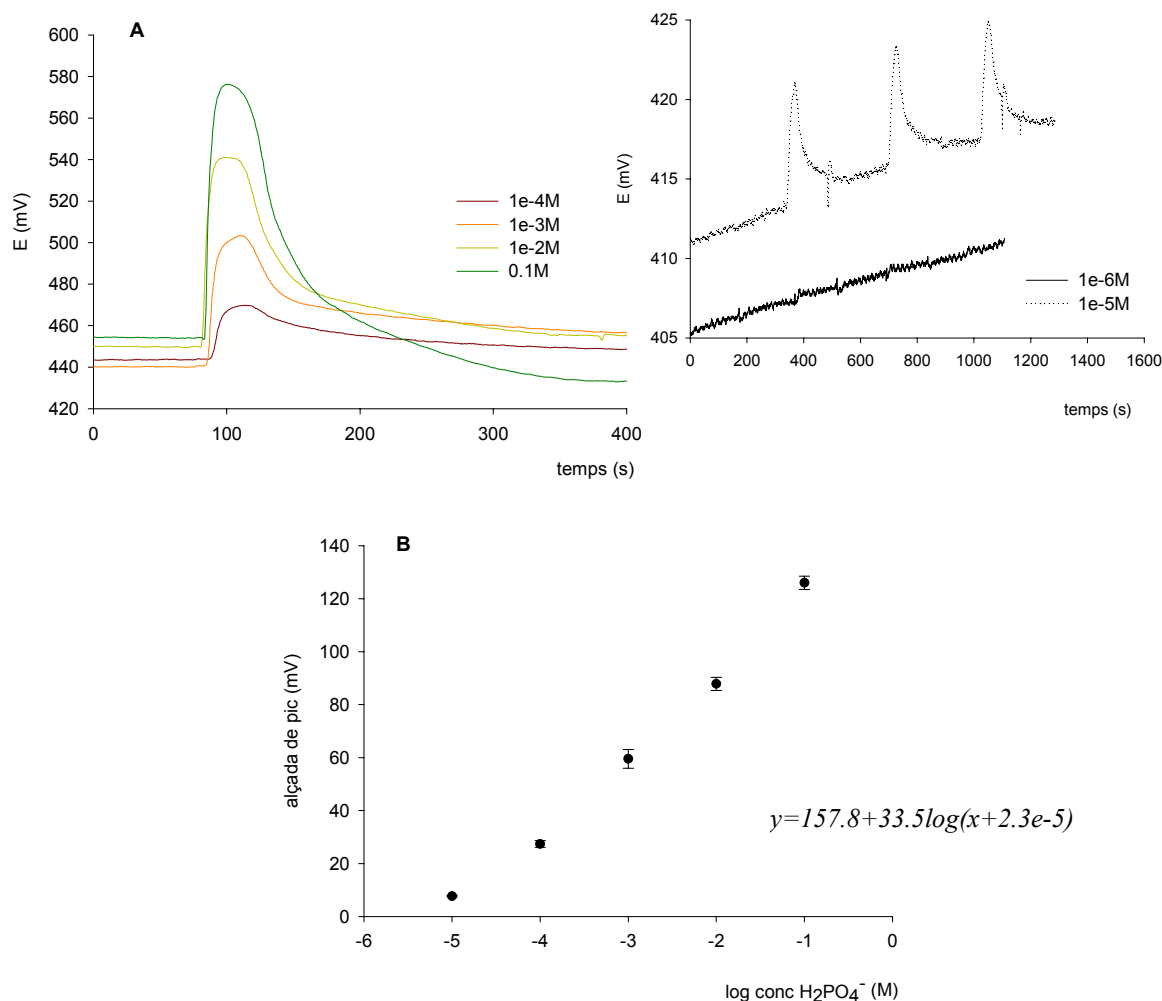


Figura 6.11: (A) Registres dels patrons de fosfat injectant 500 microlitres de mostra en un sistema bicanal on s'empra hidrogenftalat de potassi 0.001 M com a dissolució condicionadora. En el gràfic de la dreta es mostren els registres dels patrons de més baixa concentració, a on s'ha ampliat l'escala; (B) Corba de calibratge i ajust no lineal obtinguts en les condicions anteriorment descrites.

Si l'hidrogenftalat interfereix en la resposta potenciomètrica del sensor, cal esperar que a concentracions menors d'aquest el límit de detecció disminueixi. Existeix, per tant, una situació de compromís; si bé, una baixa concentració d'hidrogenftalat pot permetre millorar el límit de detecció, la força iònica del medi ha de ser suficient com per a no ocasionar distorsions en el pic FIA per problemes de baixa conductivitat/ajust de força iònica.

Es pot observar en els gràfics anteriors com el valor de la línia base varia en funció de la concentració d'hidrogenftalat. Així, en la Figura 6.8 i en la Figura 6.9 on la concentració utilitzada és de 0.05M o 0.025M respectivament, observem que la línia base es troba al voltant de 400 mV. Quan la concentració és de 0.01M (Figura 6.10) pren un valor de 415 mV,

i quan la concentració disminueix fins a 0.001M el valor de la línia base es situa al voltant de 445 mV (Figura 6.11). Això ens indica l'efecte de l'hidrogenftalat sobre l'estabilització del potencial i sobre la resposta potenciomètrica del sensor.

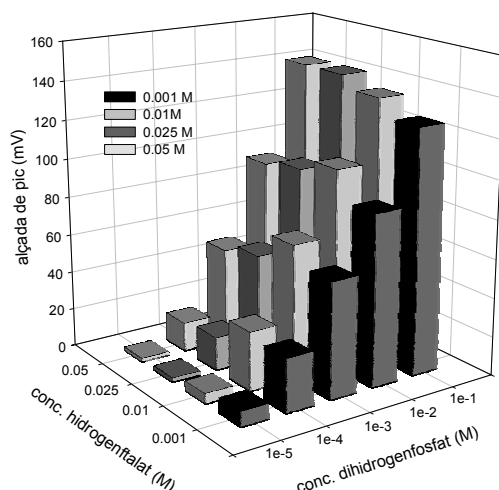


Figura 6.12: Efecte de la concentració de l'hidrogenftalat en el senyal mesurat.

Es representa en la Figura 6.12, l'alçada de pic de cada patró injectat en funció de la concentració d'hidrogenftalat emprada. Els valors de les alçades es troben en la Taula 6.1.

Es pot observar, que l'alçada de pic disminueix a l'augmentar la concentració d'hidrogenftalat de potassi de 0.01 M a 0.05 M. Aquest resultat es correspon amb l'obtingut a l'avaluar l'efecte que l'hidrogenftalat té sobre la resposta potenciomètrica del sensor (vegeu Figura 6.4). La corba de calibratge mostra que l'elèctrode respon a canvis en la concentració d'hidrogenftalat a partir d'un valor de concentració de 0.014 M (terme  $c$ ; Figura 6.4B), tot i que amb una baixa sensibilitat (19 mV/dèc.).

No succeeix el mateix a l'augmentar la concentració de la solució condicionadora de 0.001 M a 0.01 M on s'observa un augment en el senyal mesurat. Això té sentit si es pensa en la possible intervenció de l'hidrogenftalat en el mecanisme de resposta del sensor. Una concentració mínima és necessària per obtenir un senyal estable i una bona resposta a l'anió d'interès.

A fi de quantificar el grau d'interferència de l'hidrogenftalat, es realitza un ajust del tipus  $E = E^0 + B_2 \log(C_{H_2PO_4^-} + K_{pot} C_{KHP} + c)$  amb les dades experimentals de la taula 6.1, i s'obtenen els següents paràmetres:  $E = 174.2 + 39.2 \log(C_{H_2PO_4^-} + 3.6e-5)$  amb una  $K_{x,y}^{pot}$  pràcticament 0. Per tant, podem concloure que l'hidrogenftalat de potassi no interfereix en la resposta potenciomètrica, o bé, el que és més lògic pensar, que tot l'efecte possible queda englobat dins de l'error del sistema.

Des d'una vessant més teòrica de mecanisme de resposta, i basant-nos en les equacions proposades per *Chen et al.*<sup>[6]</sup> (§5.3.1), en les quals s'inclou l'efecte de la concentració del medi iònic (hidrogenftalat), es podria explicar el resultat experimental obtinguts. D'acord amb aquests autors, cal esperar una disminució del senyal a l'augmentar la concentració d'hidrogenftalat, ja que s'afavoreix la formació del complex cobalt-ftalat disminuint la concentració de  $\text{Co}^{2+}$  lliure. Un augment de la concentració d'hidrogenftalat desfavoreix la formació de la sal  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , el que provoca una disminució de senyal.

Taula 6.1: Alçada de pic obtinguda per a diferents patrons de dihidrogenfosfat en funció de la concentració d'hidrogenftalat emprada com a dissolució condicionadora.

Conc fosfat (M)	0.001 M KHP*	0.01 M KHP*	0.025 M KHP*	0.05 M KHP*
1e-5M	7.7 (0.3)	5.1 (0.3)	2.1 (0.3)	1.8 (0.3)
1e-4M	27.4 (1.3)	30.2 (0.5)	17.2 (0.2)	14.9 (0.2)
1e-3M	59.5 (3.5)	68.9 (1.2)	54.7 (1.0)	49.2 (0.4)
1e-2M	87.8 (2.5)	102.4 (0.8)	95.6 (1.7)	91.6 (1.6)
1e-1M	126.0 (2.5)	134.50 (3.0)	141.0 (2.1)	141.0 (1.0)

\* KHP: hidrogenftalat de potassi. Entre parèntesi s'indiquen el valor de la desviació estàndard per a n=3.

A la Taula 6.2 es mostren els paràmetres de resposta del sensor en funció de la concentració d'hidrogenftalat.

Taula 6.2: Paràmetres de resposta obtinguts en funció de la concentració d'hidrogenftalat utilitzada com a dissolució condicionadora.

Conc fosfat (M)	0.001M KHP	0.01M KHP	0.025M KHP	0.05M KHP
<b>A (mV)</b>	157.8 (1.3%)	170.2 (0.9%)	185.6 (0.6%)	186.5 (0.7%)
<b>B (mV/dèc.)</b>	33.46 (2.6%)	34.46 (1.9%)	44.31 (1.2%)	46.64 (1.3%)
<b>C (M)</b>	2.28e-5 (28%)	5.70e-6 (43%)	6.19e-5 (8.9%)	1.04e-4 (9.9%)

Entre parèntesi s'indica el valor de l'error en tant per cent de cadascun dels paràmetres de l'ajust no lineal.

Els valors experimentals obtinguts mostren com a mesura que augmenta la concentració d'hidrogenftalat augmenta la sensibilitat, expressada aquesta en mV per dècada de concentració (terme B). Concentracions de 0.01 i 0.001 M proporcionen pendents de 33 mV/dèc. i una concentració d'hidrogenftalat de 0.025 o 0.05 M de l'ordre de 45 mV/dèc., respectivament. La disminució de la sensibilitat al treballar amb baixes concentracions de

dissolució condicionadora pot relacionar-se amb la capacitat tampó de l'hidrogenftalat i un mecanisme de resposta encara no estabilitzat (no completa).

Cal fer l'incís de què, les dissolucions de dihidrogenfosfat de concentració igual o superior a  $1 \cdot 10^{-2}$  M en cap cas són tamponades amb un medi amortidor de concentració màxima  $5 \cdot 10^{-2}$  M. No obstant això, el pH original d'una dissolució de dihidrogenfosfat de concentració  $1 \cdot 10^{-2}$  M o superior es troba al voltant de quatre i per tant, és el propi fosfat el que manté el pH de treball. De cara a una aplicació final, la concentració de fosfat de mostres mediambientals no mai estarà per sobre de  $1 \cdot 10^{-3}$  M.

En referència al límit de detecció aparent (terme c de l'equació no lineal), s'observa com aquest no varia de forma significativa, tenint en compte l'error percentual, quan la concentració és de 0.001, 0.01 o 0.025 M i s'observa un lleuger augment quan la concentració emprada és de 0.05 M que associem a l'efecte directe de l'hidrogenftalat sobre la resposta del sensor.

En funció dels resultats obtinguts es selecciona com a òptima una dissolució condicionadora d'hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025 M. Treballant en aquestes condicions s'obté una sensibilitat de 44 mV/dèc., valor comparable a l'obtingut en el sistema en discontinu (§5.3.2.2). El límit de detecció aparent, però, a la mateixa concentració de dissolució condicionadora, és de  $6.2 \cdot 10^{-5}$  M, menor que l'obtingut en un sistema en discontinu.

La mesura amb ESIs en condicions de flux ha conduït, en alguns casos, a una substancial millora en el valor del límit de determinació<sup>[7]</sup>. Una possible explicació a aquest fet és que, des del punt de vista de la detecció amb un ESI, la mesura de potencial en flux té avantatges especials; com ara que la superfície sensora està en contacte continu amb dissolució de reactiu fresc, alhora que el flux de la dissolució assegura en molts casos una disminució del gruix de la capa de difusió i, per tant, és possible aconseguir una resposta més ràpida de l'elèctrode.

### 6.3 EFECTE DEL pH

A fi d'avaluar l'efecte del pH sobre la resposta del sistema, es planteja la utilització de ftalat de potassi ajustat a pH 9 com a dissolució condicionadora. L'espècie existent a aquest pH és el ftalat amb dues càrregues negatives i la mostra s'ajusta al mateix pH de la dissolució condicionadora per evitar variacions de pH quan aquesta arriba al detector. Al treballar a pH 9, l'espècie majoritària en el medi és el  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Els resultats es comparen amb els obtinguts a l'emprar hidrogenftalat a pH 4 com a dissolució condicionadora. En aquest cas l'espècie que es determina és el dihidrogenfosfat.



En la Figura 6.13A es mostren els resultats obtinguts en un medi bàsic. Inicialment, s'estabilitza la línia base de l'elèctrode en les noves condicions de pH. En la Figura 6.13 A es mostren els registres de potencial al llarg del temps, per a tres dies successius.

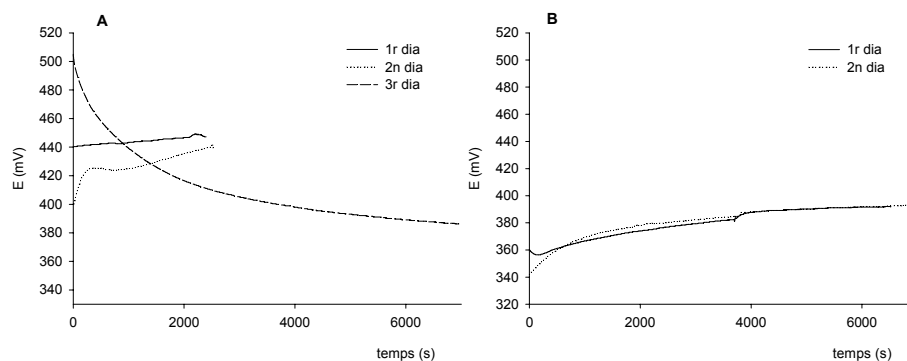


Figura 6.13: Estabilització de la línia base. A: ftalat a pH 9 ; B: hidrogenftalat a pH 4.

S'observa com el valor de la línia base a pH 9 varia al llarg dels dies essent bastant inestable. Tot i que es deixa condicionar l'elèctrode amb el ftalat ajustat a pH 9 durant 12 hores, no s'arriba a un potencial constant en els dies successius.

Contràriament, al tornar a condicionar els elèctrodes amb hidrogenftalat a pH 4 s'assoleix el valor de línia base original i aquest es manté constant al llarg dels dies, tal i com es mostra en la Figura 6.13B.

L'hidrogenftalat a pH 4 estabilitza el potencial inicial, i sembla que la seva presència és indispensable per obtenir un senyal estable i reproduïble al llarg del temps.

A continuació és mostren en la Figura 6.14 els registres obtinguts a l'injectar aigua destil·lada (blanc), i patrons de concentració 1 i 10 ppm d'ortofosfat de forma consecutiva. En funció del pH de la dissolució condicionadora l'espècie majoritària serà l'ió dihidrogenfosfat (pH 4) o l'ió monohidrogenfosfat (pH 9).

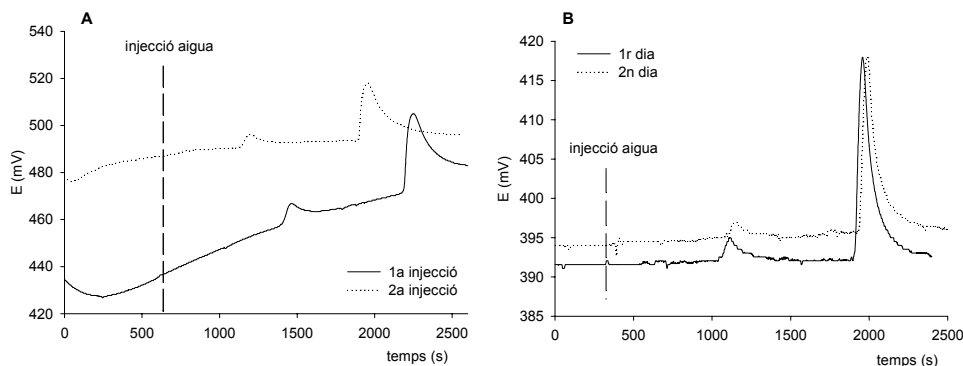


Figura 6.14: Registres obtinguts a l'injectar aigua destil·lada i patrons de concentració 1 i 10 ppm de fosfat. (A): emprant ftalat a pH 9 com a dissolució condicionadora; (B): emprant hidrogenftalat a pH 4 com a dissolució condicionadora.

S'observa en els successius registres la deriva de la línia base (prèviament condicionat l'elèctrode durant 30-45 min) a l'emprar com a dissolució condicionadora ftalat a pH 9 (Figura 6.14A). L'alçada de pic, en aquestes condicions, per a la dissolució de 1 ppm és de 5-6 mV, mentre que per a la dissolució de 10 ppm és de 28-30 mV.

Al treballar amb hidrogenftalat a pH 4 (Figura 6.14A) s'obté una línia base que no presenta deriva. L'alçada de pic és de 3 mV per a la dissolució patró de 1 ppm i de 23 mV per a la dissolució de 10 ppm de dihidrogenfosfat.

La inestabilitat en la lectura al treballar a pH 9 es reflexa en un augment de la desviació estàndard. El valor de la desviació a l'emprar com a dissolució condicionadora ftalat a pH 9 és el doble que a l'utilitzar hidrogenftalat a pH 4. Al treballar en medi bàsic s'obté una RSD del 7.6 %, per a una dissolució de fosfat de 10 ppm, mentre que en medi àcid, la RSD obtinguda és del 3.9 %.

Es confirma la importància del medi amortidor sobre el mecanisme de resposta. Per tant, en funció de tots els resultats obtinguts fins al moment, sembla que el mecanisme basat en un potencial mixt<sup>[3][6]</sup> explicaria la resposta de la placa metàl·lica de cobalt i l'efecte que sobre la resposta provoquen el pH i el medi amortidor.

S'escull com a dissolució condicionadora hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025 M a pH 4 (pH original de la dissolució) degut a la major reproductibilitat obtinguda en els resultats.

#### **6.4 EFECTE DE L'OXIGEN DE LA MOSTRA**

Donat que el mecanisme de resposta proposat per a l'elèctrode involucra l'oxidació del cobalt i la reducció de l'oxigen, cal avaluar quin és l'efecte que provoca la quantitat d'oxigen dissolt que presenten les mostres en la resposta potenciomètrica de l'elèctrode a fosfats<sup>[8]</sup>.

Es fa bombollejar nitrogen durant diferent temps a dues mostres de fosfat, de concentracions 10 i 100 ppm, a fi d'eliminar parcialment i totalment l'oxigen que contenen. Els resultats obtinguts es mostren en la Figura 6.15. S'observa per a la mostra de 10 ppm (Figura 6.15 A) un lleuger augment del senyal, aproximadament uns 5 mV, quan la mostra és desoxigenada. Quan s'injecta al sistema una concentració major, en aquest cas de 100 ppm (Figura 6.15 B), no s'observen diferències significatives entre l'alçada de pic de la mostra que ha estat desoxigenada i la mostra que està en equilibri amb l'oxigen atmosfèric.

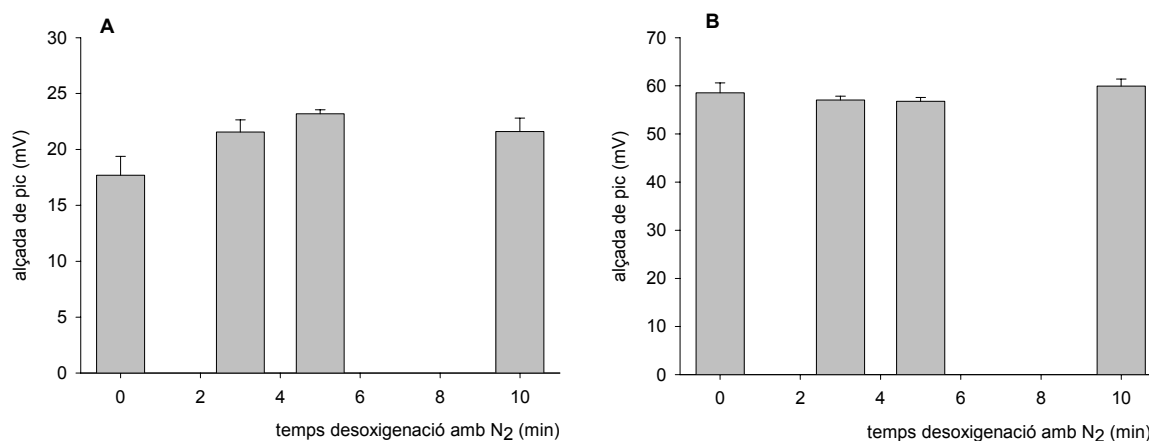


Figura 6.15: (A) Efecte de l'oxigen sobre l'alçada de pic d'una dissolució patró de concentració de 10 ppm de dihidrogenfosfat i (B) d'una dissolució patró de concentració 100 ppm de dihidrogenfosfat.

Aquests resultats es corresponen amb els trobats en la bibliografia i confirmen l'efecte de l'oxigen sobre el mecanisme de resposta. Una explicació d'aquest fet apareix reportada en diferents articles de *Meruva et al.*<sup>[3][8-9]</sup>, on la contribució de l'oxigen a la resposta existeix però es veu minimitzada per la presència d'altres espècies, com el fosfat, que passiven la superfície de l'elèctrode. Tal i com mostren els resultats obtinguts, aquesta passivació sembla existir a l'injectar en el sistema una mostra de concentració 100 ppm d'ió fosfat (Figura 6.15B). En aquests cas l'efecte del O<sub>2</sub> és menyspreable.

Sota condicions d'un circuit obert, a fi de què el corrent net sigui igual a zero, la suma algebraica dels corrents parcials de cada reacció ( $i_a + i_c$ ) ha de ser igual a zero. L'oxidació del cobalt constitueix el corrent anòdic, i la reducció de l'oxigen i el producte Co<sup>2+</sup>, el corrent catòdic.

Si tan sols considerem l'oxidació del cobalt i la reducció de l'oxigen com a reaccions que tenen lloc, el procés es pot descriure mitjançant la següent expressió:

$$E_m = K + \frac{RT}{2(1 - \alpha_a + \alpha_c)F} \ln(P_{O_2}) \quad (6.1)$$

Quan l'elèctrode és nou, és a dir quan la superfície està acabada de polir, la reacció catòdica si que podem considerar que és deguda bàsicament a la reducció de l'oxigen, però quan l'elèctrode està en contacte amb una dissolució d'hidrogenfitalat de potassi (o de fosfat de potassi), la concentració d'òxid de cobalt augmenta en la superfície, fet que origina que la reducció del Co<sup>2+</sup> a cobalt metàl·lic, contribueixi també al corrent catòdic. Meruva i Meyerhoff descriuen com aquest fet provoca una disminució del pendent de calibratge de l'elèctrode vers la pressió parcial d'oxigen i un augment del límit de detecció a mesura que l'elèctrode es calibra de forma successiva. Tot i la passivació de la superfície ocasionada per

l'òxid de cobalt, com aquest és un òxid molt porós la capa que es forma permet mantenir en contacte la superfície metàl·lica amb l'electròlit.

Meruva i Meyerhoff<sup>[3]</sup>, proposen, en funció de les dades experimentals obtingudes, un mecanisme de resposta basat en potencials mixts. Observen que a l'augmentar la concentració de fosfat de la dissolució, disminueix la resposta vers a l'oxigen dissolt, disminuint el pendent de la corba de calibratge. Si afegim una sal de cobalt(II) també s'observa el mateix efecte. Això ens indica que existeix una competència entre el fosfat i l'oxigen dissolt. Voltamperogrames cíclics (corbes C-V) mostren que la presència de fosfat en el medi afavoreix al procés de corrosió desplaçant el potencial cap a valors més negatius. Així mateix mostren que la presència d'altres anions com el clorur no presenta un efecte tan pronunciat sobre el procés de corrosió del metall i que la presència d'oxigen dissolt en el medi provoca el desplaçament del potencial mixt cap a valors més positius. Per tant, el fosfat i l'oxigen canvien el potencial mixt en dues direccions oposades, el que explica que la resposta de l'oxigen disminueixi en presència de fosfat en el medi, però, l'efecte de l'oxigen disminueix amb l'envelliment de la capa d'òxid de l'elèctrode.

## 6.5 ESTUDI D'INTERFERÈNCIES

Amb la finalitat d'avaluar les interferències que poden causar sobre la resposta de l'elèctrode els ions més comunament presents en aigües de riu, s'injecten patrons de sulfat potàssic, clorur potàssic, nitrat potàssic i hidrogencarbonat de sodi de concentració  $1 \cdot 10^{-2}$  M. Les alçades de pic obtingudes es comparen amb el senyal obtingut per a l'anió dihidrogenfosfat. En la Figura 6.16 es mostren els resultats obtinguts.

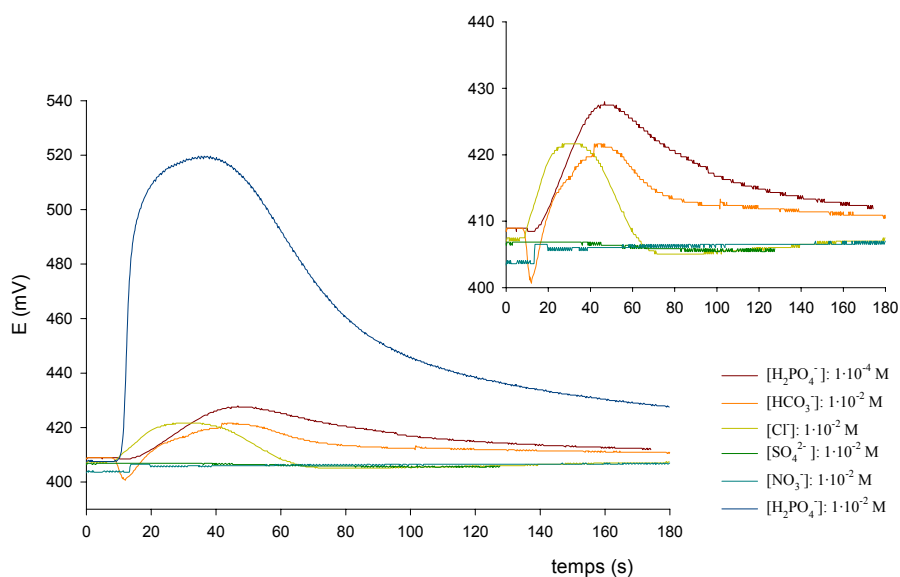


Figura 6.16: Estudi d'interferències. Registres de diferents dissolucions patró d'anions presents habitualment en mostres d'aigües superficials.

S' observa, com per a un nivell de concentració de  $1 \cdot 10^{-2}$  M, no s'obté senyal per a l'anió sulfat i nitrat, el que ens confirma que aquests ions no interfereixen en la resposta potenciomètrica del sensor. Aquests resultats es corresponen amb els citats a la bibliografia<sup>[3]</sup> on els anions clorur, nitrat i sulfat no originen canvis en el potencial mixt de l'elèctrode després de ser afegits a la dissolució de treball. Chen i De Marco<sup>[10]</sup> obtenen un  $\log K_{x,y}^{pot}$  de -3.24 (no interferent) per a l'anió sulfat i de -1.85 (interferent) per a l'anió nitrat.

Els resultats obtinguts en el sistema en continu no es corresponen amb els obtinguts en discontinu (§5.3.2.4), on es demostrava que era l'anió sulfat el que més interferia en la resposta potenciomètrica del sensor amb un  $\log K_{x,y}^{pot}$  de -1.36. A més, aquest fet pot confirmar l'avantatge assumit generalment sobre l'existència d'una discriminació cinètica que ens dona la tècnica FIA<sup>[11]</sup>: major velocitat de resposta a l'ió principal en front de l'interferent.

Per a l'ió clorur i hidrogencarbonat s'obté una alçada de pic de 14 mV i 18 mV, respectivament. Aquesta alçada és molt menor que la corresponent a un patró de fosfat d'igual concentració que presenta un senyal de 112 mV.

A partir de cada alçada de pic es pot calcular un coeficient de selectivitat potenciomètric aparent per a cadascun dels casos<sup>[12-13]</sup>. Es qualifica d'apparent ja que es treballa amb concentració i no amb activitats dels corresponents ions. Aquest valor ens proporciona una idea quantitativa de l'efecte que causen els anions interferents en la resposta en unes condicions operacionals determinades. El valor que s'obté és de  $4.3 \cdot 10^{-3}$  per a l'anió clorur i  $6.1 \cdot 10^{-3}$  per a l'anió hidrogencarbonat. En la Taula 6.3 es representen els valors de dites constants i les alçades de pic dels diferents patrons injectats.

Taula 6.3: Alçades de pic i  $K_{x,y}^{pot}$  aparent calculada per als diferents anions.

Equació emprada en els càlculs de  $K_{x,y}^{pot}$ :  $E=204.0 + 46.23 \log (conc + 3.53e-5)$

Anió	Concentració (M)	Alçada de pic (mV)	$K_{x,y}^{pot}$	$\log K_{x,y}^{pot}$
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	25.75	-	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	112.21	-	
KNO <sub>3</sub>	1·10 <sup>-2</sup>	No s'obté senyal	-	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1·10 <sup>-2</sup>	No s'obté senyal	-	
NaCl	1·10 <sup>-2</sup>	14.20	$4.1 \cdot 10^{-3}$	-2.37
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	18.37	$5.8 \cdot 10^{-3}$	-2.21

En funció de les constants de selectivitat obtingudes, es pot afirmar que els anions clorur, nitrat, sulfat i hidrogencarbonat no interfereixen de forma important en la resposta de l'elèctrode. Tot i així, s'ha de tenir present que la concentració mitja d'aquests anions en

aigües superficials és molt superior a la de l'ió ortofosfat. Amb la finalitat d'avaluar quin és el possible efecte matriu d'aquests anions es preparen mostres sintètiques amb una composició similar a la trobada en aigües de riu, concretament a l'aigua del riu Llobregat a pocs quilòmetres de la seva desembocadura.

En funció del mecanisme descrit<sup>[3]</sup>, s'esperen interferències d'aquells anions capaços d'interaccionar amb el  $\text{Co}^{2+}$ . Així, és sabut que el carbonat interacciona amb el cobalt formant una sal insoluble amb una  $K_{ps}$  de  $1.4 \cdot 10^{-13}$  [6][14]. Amb aquest objectiu i a fi de comparar, s'injecten al sistema cinc dissolucions o patrons sintètics: una dissolució patró de dihidrogenfosfat de 10 ppm; una dissolució sintètica que incorpora, a més dels 10 ppm de l'anió d'interès, un fons iònic anàleg al de l'aigua de riu (400 ppm d'ió clorur, 15 ppm d'ió nitrat i 100 ppm d'ió sulfat); una dissolució sintètica que incorpora, a més de 10 ppm de l'anió d'interès, un fons idèntic a l'anterior però incorporant 250 ppm d'ió hidrogencarbonat; i per últim, un patró amb els corresponents fons iònics sense la presència de l'analit.

En la Figura 6.17 s'ha representat les alçades de pic corresponents a cadascuna de les dissolucions i patrons avaluats.

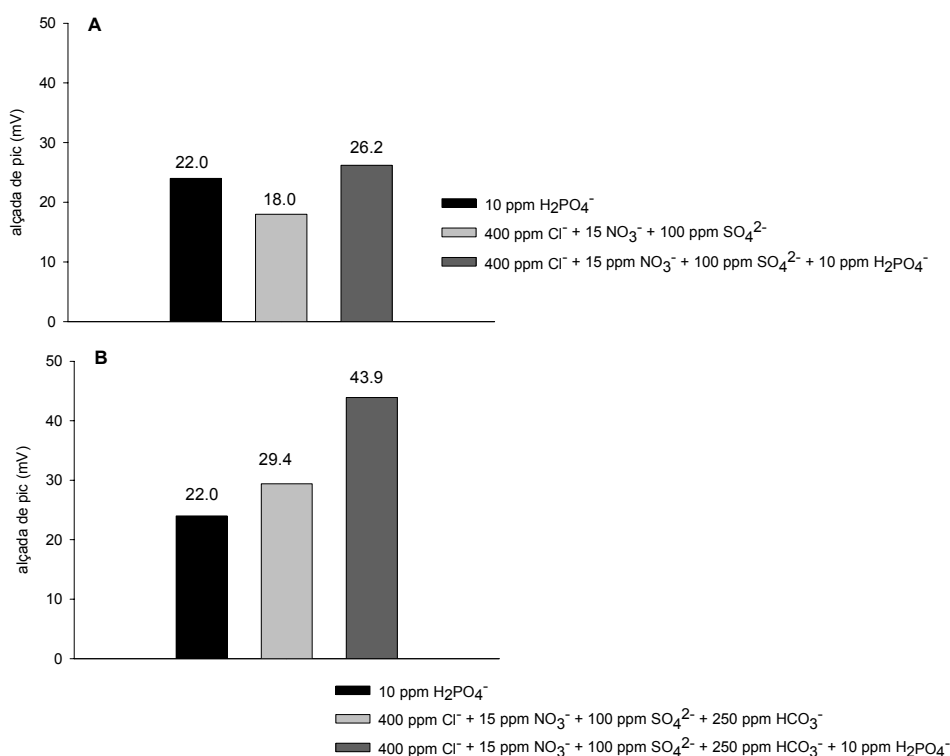


Figura 6.17: Alçada de pic de diferents dissolucions iòniques.

En la Figura 6.17 A s'observa un lleuger augment de senyal per a la mostra que conté l'ió fosfat respecte el senyal del fons iònic. S'obté una alçada de pic de 18 mV en la injecció del fons iònic i una alçada de 26.2 mV per a la mostra que conté 10 ppm de fosfat en el mateix fons. L'elèctrode detecta fosfat en presència d'una concentració elevada d'altres anions.

Si es comparen els dos gràfics de barres, s'observa un augment del senyal per als patrons que contenen hidrogencarbonat (Figura 6.17 B). Augment que pot estar associat a l'efecte que aquest anió provoca sobre la resposta de l'elèctrode. L'alçada de pic del patró que conté 10 ppm en aquests fons iònic és de 43.9 mV i el senyal del fons sols és de 29.4 mV, el que ens confirma de nou, que l'elèctrode detecta ortofosfat en presència d'altres anions.

Cal tenir present, que en el medi de mesura, hidrogenftalat a pH 4 com a solució condicionadora, l'ió  $\text{HCO}_3^-$  no és manté com a tal i una fracció és eliminada al passar a àcid carbònic i finalment a  $\text{CO}_2$ . Tot i així, estudis realitzats en el nostre grup de recerca indiquen que es necessari treballar amb una dissolució àcida a pH 2.5 a fi d'eliminar tot el  $\text{HCO}_3^-$  de la mostra i transformar aquest en àcid carbònic i conseqüentment en  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ .

Els resultats confirmen la probable interferència provocada per l'ió hidrogencarbonat en la resposta de l'elèctrode. Aquest intervé en el mecanisme de resposta interaccionant amb el producte de corrosió formant la sal insoluble de cobalt ( $\text{CoCO}_3$ ), el què desplaçarà el potencial cap a valors més negatius. Això es tradueix en un augment de senyal en presència d'hidrogencarbonat en el medi.

Els resultats obtinguts mostren la selectivitat de l'elèctrode dissenyat. En funció de les experiències realitzades sembla factible la determinació de l'ió fosfat en presència d'una elevada concentració d'anions clorur, nitrat, sulfat i hidrogencarbonat. Fet molt important, tenint en compte l'aplicació prevista en mostres reals.

## 6.6 CARACTERÍSTIQUES DE RESPOSTA DE L'ELÈCTRODE

### 6.6.1 Ajust no lineal

Sota les condicions de mesura optimitzades (Taula 6.4) es calibren els elèctrodes de forma successiva amb l'objectiu de definir els paràmetres de resposta del sensor en un sistema de flux continu.

Taula 6.4: Variables optimitzades per al sistema FIA en configuració bicanal dissenyat.

<i>Dissolució condicionadora:</i>	Hidrogenftalat de potassi 0.025 M
<i>Dissolució portadora:</i>	Aigua bidestil·lada
<i>Mostra:</i>	Patrons $\text{KH}_2\text{PO}_4$
<i>Volum d'injecció:</i>	500 $\mu\text{l}$
<i>Cabal:</i>	1.2 ml/min per a la mostra, la dissolució condicionadora i la dissolució portadora

A la Figura 6.18B, es mostra una corba de calibratge obtinguda en les condicions de flux prèviament optimitzades, així com els registres de cadascun dels patrons injectats (Figura 6.18 A). Es representa la variació de potencial al llarg del temps i posteriorment es calcula l'alçada de cada pic que es representa en front del logaritme de la concentració de l'ió dihidrogenfosfat.

S'observa en la corba de calibratge (Figura 6.18B), que per a concentracions de dihidrogenfosfat elevades existeix una lleu curvatura associada possiblement a variacions en la força iònica. Es treballa amb concentracions, i existeix una petita variació en el coeficient d'activitat quan la concentració del patró s'igualava amb la concentració salina de la dissolució condicionadora, el que es tradueix amb una disminució en la concentració efectiva.

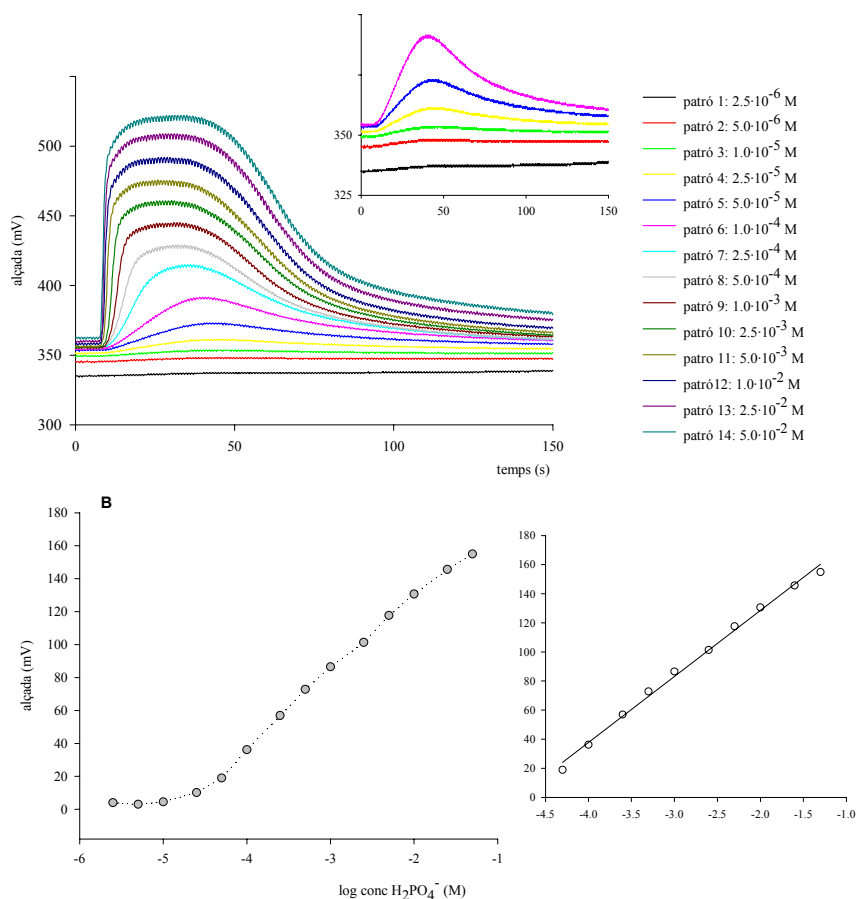


Figura 6.18: (A) Registres obtinguts amb diferents dissolucions patró de dihidrogenfosfat. (B) Corba de calibratge, en el gràfic de la dreta es representa la zona lineal de la mateixa.

Les característiques de resposta del sensor venen definides per la següent equació:

$$E = 185.6 (0.62\%) + 44.3 (1.2\%) \log (\text{conc} + 6.2 \cdot 10^{-5} (8.9\%))$$

S'obté una sensibilitat de 44.3 mV/dèc. i un límit de detecció aparent de  $6.2 \cdot 10^{-5}$  M, que expressat en ppm pren un valor de 6 ppm. Aquests resultats es corresponen amb els reportats



en la bibliografia<sup>[10]</sup> on la sensibilitat del sensor obtinguda és inferior a la predita per l'equació de Nernst per a un anió monovalent.

El límit de detecció que presenten els elèctrodes, d'aproximadament 6 ppm, és massa alt per a la monitorització de l'anió fosfat en aigües superficials on la concentració d'ió fosfat habitualment oscil·la entre 0.1 i 10 ppm, en zones on existeixen abocaments. Com a solució es proposa, aprofitant la versatilitat de la tècnica FIA, incorporar una etapa de pretractament de la mostra, que permeti separar i preconcentrar l'anió fosfat i assolir així els límits de concentració desitjats.

## 6.7 VALIDACIÓ AMB MOSTRES REALS

Amb l'objectiu d'establir la viabilitat del sistema amb mostres reals es van analitzar aigües provinents del riu Guadarramilla, afluent del Guadiana, concretament del punt de mostreig situat a la E.A.A. El Viso; SAICA Guadiana. A l'actualitat per la llera d'aquest riu circulen fonamentalment aigües residuals sense tractar dels abocaments de Pozoblanco, així com d'altres municipis de la comarca de Los Pedroches on s'inclouen abocaments de les granges de la zona.

Les mostres estudiades han estat conservades en nevera (4°C) i s'han classificat en funció del pH. Així tenim:

- ⇒ Mostres on s'ha ajustat el pH amb àcid sulfúric fins a un valor de 1, després de la seva recollida (dos replicats).
- ⇒ Mostres sense tractament previ que presenten el pH original: 7.9 (dos replicats).

Per a l'anàlisi s'ha emprat el sistema de flux en configuració bicanal optimitzat (Taula 6.4). Les primeres mostres injectades van generar un senyal corresponent a l'anió ortofosfat però també un senyal en el sentit contrari al de l'analit. L'existència de variacions en la força iònica/conductivitat del medi (matriu complexa) provocaven distorsions en la mesura. Així, es van modificar les variables en funció de les característiques de la mostra a analitzar. En aquest sentit, es va tenir en compte, sobretot, l'elevada conductivitat (contingut salí) que presentaven, en conseqüència s'injecta menys quantitat de mostra (100 µl), i la dissolució condicionadora d'hidrogenftalat potàssic 0.025M presenta ara una concentració d'ió nitrat de 800 ppm. Així, augmentem la força iònica de la dissolució condicionadora amb un ió que no provoca interferència en la resposta potenciomètrica de l'elèctrode.

Es realitza un calibratge amb patrons que cobreixen tot l'interval de concentracions previstes (segons l'analitzador espectrofotomètric instal·lat actualment al punt de mostreig, la mostra presenta una concentració de 16 ppm d'ió fosfat). Les mostres s'han injectat després de ser filtrades amb un filtre de fibra de vidre de 0.7 micres de diàmetre de porus:

1. *Mostra 1*: Continguda en un recipient de vidre i conservada a pH 0.9. En el moment de la injecció, el pH s'ajusta a pH neutre amb NaOH (pH dels patrons).
2. *Mostra 2*: Continguda en un recipient de plàstic i conservada a pH 0.9. En el moment de la injecció, el pH s'ajusta a pH neutre amb NaOH (pH dels patrons).
3. *Mostra 3*: Continguda en un recipient de vidre i amb el pH original de 7.9.
4. *Mostra 4*: Continguda en un recipient de plàstic i amb el pH original de 7.9.

Els resultats obtinguts es mostren en la Figura 6.19:

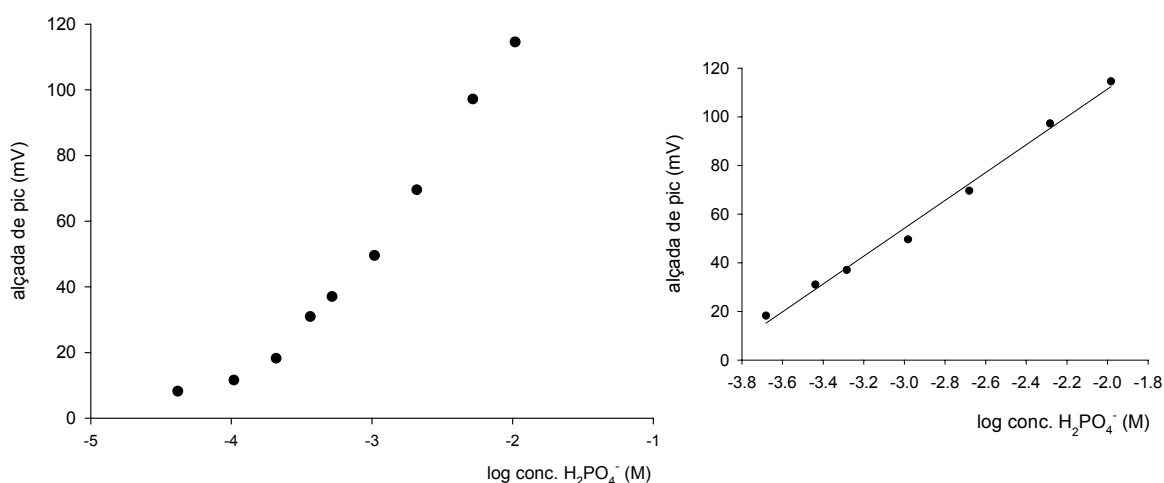


Figura 6.19: Corba de calibratge. En el gràfic de la dreta s'ha representat tan sols la zona lineal del calibratge.

S'han interpolat les alçades de pic corresponents a cadascuna de les mostres en la recta de calibratge utilitzant l'ajust no lineal,  $E=254.5(6.9)+70.3(2.9)\log(\text{conc}+2.6e-4(4.5e-5))$ . Els resultats obtinguts es resumeixen en la següent taula:

Taula 6.5: Alçada de pic i concentració interpolada de fosfat obtinguda per a cadascuna de les mostres injectades.

Codi mostra	Conc. Interpolada (ppm)
<i>Mostra 1</i>	$28.5 \pm 2.2$ ( $n=4$ )
<i>Mostra 2</i>	$26.1 \pm 1.6$ ( $n=4$ )
<i>Mostra 3</i>	$68.3 \pm 2.0$ ( $n=2$ )
<i>Mostra 4</i>	$79.9 \pm 15.2$ ( $n=2$ )

*L'error indicat correspon a la desviació estàndard*

Els resultats obtinguts mostren que existeix una clara diferència entre les mostres que han estat acidificades després de la seva recollida i les que no han estat tractades. Per a les mostres 1 i 2, conservades a pH 0.9 fins la realització de l'anàlisi, s'obté un contingut de fosfat de 28.5 i 26.1 ppm, respectivament. Mentre que les mostres conservades sense pre-tractament a pH 7.9 (mostres 3 i 4) presenten 68.3 i 79.9 ppm de dit ió.

Per tant, a les mostres 3 i 4, es procedeix a estudiar l'efecte matriu que sembla existir. Amb aquesta finalitat s'utilitza el mètode de l'addició estàndard per determinar els fosfats presents a les dues mostres<sup>[15]</sup>. El resultat que s'obté per a la mostra 3, és de 27.1 ppm d'ió fosfat, mentre que per a la mostra 4 el valor obtingut és de 29.3 ppm de dit ió. Aquests resultats, més congruents, coincideixen amb els obtinguts en els Laboratoris que AGBAR té a la planta potabilitzadora de St. Joan Despí a on les mostres van ser analitzades simultàniament (Taula 6.6). A més, són similars als trobats en les mostres 1 i 2.

Taula 6.6: Resultats obtinguts al Laboratori de Sant Joan Despí.

Mostra	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/ml)	pH	TAC (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
1	27	<2				
2	28	<2				
3	26	7.70	550	74	<0.1	230
4	28	8.00	553	67	<0.1	230

\* TAC correspon a l'alcalinitat total en aigües naturals. Aquesta depèn del seu contingut en carbonats, hidrogencarbonat i hidròxids. També, però, en menor proporció a borats, fosfats, silicats i altres bases i metalls ferroalcalins. La mesura es realitza per valoració potenciomètrica. Per expressar el valor en hidrogencarbonat cal multiplicar per un factor de 1.21.

A mena de comprovació, es procedeix d'igual manera amb la mostra 2 i, s'avalua mitjançant addició estàndard els possibles efectes matriu. S'obté com a resultat que la mostra 2 presenta 29.9 ppm de fosfat. Això ens indica que no tenim efecte de matriu en la determinació dels fosfats a la mostra 2.

Pel que fa a la interferència observada en la mostra 3 i 4, podria suposar-se que l'elevada quantitat de carbonat/hidrogencarbonat present influeix en la mesura potenciomètrica. En les mostres ajustades a pH 1 (mostres 1 i 2), els carbonats presents passen a àcid carbònic anhidrid (gas), pel que desapareixen de la dissolució. En canvi les mostres 3 i 4 presenten aproximadament 550 ppm de CaCO<sub>3</sub>. Finalment es conclou, basant-nos amb els estudis anteriors, que la interferència és causada per la presència de l'hidrogencarbonat en la mostra.

Per tant, podem concloure que els resultats es corresponen amb els obtinguts al laboratori de Sant Joan Despí. Cal destacar que l'elèctrode no es veu influenciat per la presència de clorur, nitrat i sulfat en elevades concentracions, però en canvi, l'anió hidrogencarbonat provoca un augment del potencial el que indica la seva influència sobre la mesura. A fi de solucionar aquest problema es planteja la possibilitat de dissenyar un sistema que acidifiqui la mostra a fi de transformar els carbonats en  $\text{CO}_2$ . Estudis realitzats en el nostre grup de recerca<sup>[16]</sup> demostren que es necessari treballar a un pH d'aproximadament 2.5, molt més àcid del teòric (pH 4), a fi d'eliminar quantitativament l'hidrogencarbonat de la mostra. Instrumentalment es podria acidificar la mostra amb àcid nítric abans de ser injectada incorporant un nou canal al sistema. En aquests cas concret, on la mostra presenta una elevada concentració de fosfats, la dilució d'aquest nou canal no afectaria a la detecció però, quan les mostres presentin un nivell de concentració molt més baix caldria qüestionar-se aquesta opció. A més, ajustar la mostra o dissolució condicionadora a un pH molt àcid implicaria treballar a un pH diferent del trobat com a òptim per al bon funcionament de l'elèctrode, i treballar amb una concentració inferior de l'espècie aniònica  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Com alternativa es proposa la introducció de l'hidrogencarbonat en els patrons de calibratge simulant la matriu de la mostra. Tenint en compte que l'anió sempre és troba present en aigües de riu i que la seva concentració oscil·la entre 100 i 300 ppm, l'opció d'incorporar una concentració fixa en els patrons de calibratge seria l'opció més viable, ja que no caldria modificar el sistema de flux i al no pretractar la mostra abans de la detecció s'evita la dilució de la mateixa. Aquesta opció seria viable si coneixem la concentració de carbonats de la mostra i aquesta no varia de forma apreciable.

En aquest apartat s'ha volgut mostrar la viabilitat de l'elèctrode basat en una placa metàl·lica de cobalt per a la determinació d'ió fosfat en aigües de riu (matriu complexa). No obstant això, la concentració d'ió fosfat present en aquesta mostra, per sort, no és freqüent. Els valors habituals d'ió fosfat en aigües de riu oscil·len entre 0.1 i 3 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 separat i preconcentrat amb la finalitat d'assolir els límits de detecció desitjats.

En la segona part de la tesi es presenta els resultats obtinguts amb l'analitzador que incorpora aquesta etapa de preconcentració, prèvia a la detecció de la mostra.

## VI- BIBLIOGRAFIA

- [1] I.M.P.L.V.O. Ferreira, J.L.F.C. Lima, *Analyst*, **119** (1994): 209.
- [2] J. Alonso. *Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA. Tesi Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona (1987).
- [3] R.K. Meruva, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **66** (1996): 2022.
- [4] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Chichester: Ellis Horwood Limited (1988).
- [5] D. Xiao, H. Yuan, J. Li, R.Q. Yu, *Anal. Chem.*, **67** (1995): 288.
- [6] Z. Chen, P. Grierson, M.A. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **363** (1998): 191.
- [7] R.A. Llenado, G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **45** (1973): 2165.
- [8] R.K. Meruva, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **341** (1997): 187.
- [9] R.K. Meruva, M.E. Meyerhoff, *Electroanalysis*, **11** (1995): 1020.
- [10] Z. Chen, R. De Marco, P.W. Alexander, *Anal. Comm.*, **34** (1997): 93.
- [11] D. Diamond, R.J. Forster, *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993): 75.
- [12] M.A. Koupparis, T.P. Hadjiioannou, *Anal. Chim. Acta*, **94** (1977): 367.
- [13] G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Talanta*, **19** (1972): 623.
- [14] Z. Chen, M.A. Adams, *Talanta*, **47** (1998): 779.
- [15] R. Keller (Ed.) J.M. Mermet, M.Otto, H.M. Widmer, *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1998).
- [16] E.J. Barquero. *Disseny, construcció i avaluació d'analitzadors per a la monitorització mediambiental. Tesi Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra (2001).

## 7. SISTEMA DE FLUX CONTINU AMB ETAPA DE PRECONCENTRACIÓ

---

### 7.1 INTRODUCCIÓ

De l'avaluació de l'elèctrode basat en la placa de cobalt, tant en discontinu com integrat en un sistema de flux, es desprèn que la limitació més important que aquest presenta és el seu elevat límit de detecció. Aquest problema suposa un inconvenient si tenim en compte els nivells habituals de concentració de l'ió fosfat en aigües naturals. Donada la manca d'alternatives, respecte a sensors d'aquest ió, i valorant les possibilitats que ofereixen els sistemes de flux continu per incorporar etapes de pretractament de la mostra, es va decidir estudiar la incorporació d'una etapa de preconcentració *on-line* de l'analit que solucionés el problema.

En primer lloc, es van estudiar diferents materials sorbents capaços de retenir l'ió fosfat i posteriorment, es va abordar la metodologia d'integració en el sistema de flux de columnes de preconcentració reblertes amb l'adsorbent seleccionat.

Amb l'objectiu de preconcentrar l'anió fosfat s'han descrit diferents medis adsorbents que s'han avaluat tant en discontinu com en sistemes de flux. Entre d'altres, s'han emprat resines catióniques funcionalitzades amb Fe(III) i zirconi<sup>[1-4]</sup>, molibdè i ions Fe(III) sobre un suport de carbó actiu<sup>[5]</sup> i òxids de ferro hidratats<sup>[6]</sup>. També s'han aplicat, en la preconcentració de fosfats en aigües naturals, mètodes de coprecipitació utilitzant òxids d'alumini hidratats<sup>[7]</sup>, de

magnesi<sup>[8]</sup> i de zirconi<sup>[9]</sup>. No obstant això, pocs d'ells tenen una utilitat pràctica degut al procés laboriós i complicat que implica el tractament d'aigües diluïdes que contenen una baixa concentració de l'ió fosfat. Es requereixen més de 15 hores per tractar 1 litre d'una dissolució aquosa amb aquests mètodes en columna<sup>[10]</sup>.

S'ha avaluat també la utilització de zirconi adsorbit sobre una matriu de carbó actiu en pols. En aquest cas, l'adsorció i desorció de l'analit depèn directament del pH. La mostra es fa passar a través de l'adsorbent a pH 1.5 i és eluïda a pH bàsic amb hidròxid de sodi 1 M. Aquest material ha estat emprat per la preconcentració en continu de fosfat de mostres mediambientals en un sistema de flux amb detecció espectrofotomètrica, obtenint resultats satisfactoris<sup>[11]</sup>.

Alguns inconvenients d'aquests materials són la poca selectivitat vers l'ió fosfat en front d'espècies competitives com sulfat, clorur, hidrogencarbonat, etc., baixa capacitat de treball a pH neutre, regeneració ineficient i una pèrdua gradual de capacitat degut a la dissolució del sorbent o a processos d'adsorció originats de matèria orgànica (*fouling*).

Una alternativa a aquests materials són les resines quelatants, les quals interaccionen selectivament amb l'anió fosfat. Amb aquesta finalitat, a l'igual que en el disseny de ionòfors selectius de dit anió, s'usa la gran capacitat que presenta l'espècie  $\text{HPO}_4^{2-}$  per formar complexes amb metalls de transició. En la bibliografia apareix descrit l'ús del que s'anomenen bescanviadors iònics polimèrics (PLE)<sup>[12-13]</sup>. Aquest bescanviadors es preparen a partir d'un copolímer d'estirè divinilbenzè que fa de suport; un grup funcional quelatant enllaçat covalentment, el qual presenta grups donadors derivats de grups funcionals bipiridínics; i un catió metàl·lic (per exemple, el Cu II) que actua com a àcid de Lewis. El metall es troba fortament coordinat al grup quelatant de tal manera que la seva càrrega positiva no està neutralitzada. Les interaccions que es mantenen entre el metall i l'anió d'interès són del tipus electrostàtic per mantenir l'electroneutralitat del compost i del tipus àcid-base de Lewis entre el metall i els grups donadors (oxígens) del fosfat.

Compostos organometàl·lics del tipus  $A_2SnX_2$ , on  $A$  és un grup octil o nonil i  $X$  un grup  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{Cl}^-$ , presenten la capacitat d'extreure quantitativament ions ortofosfat i pirofosfat<sup>[14]</sup>. S'ha avaluat la separació i extracció cromatogràfica d'ions orto i pirofosfats en un suport inert modificat amb un extractant organoestànnic per a la seva posterior determinació espectrofotomètrica en un sistema de flux. El mètode proposat ha estat aplicat en l'anàlisi de mostres d'aigua de riu<sup>[15]</sup>.

També s'han estudiat resines bescanviadores fortes d'anions, basades en grups amoni quaternari, menys selectives que les anteriors, que retenen anions en funció, principalment, de la càrrega i del radi iònic. Resines d'aquest tipus empaquetades en mini columnes i acoblades

en un sistema automàtic d'anàlisi s'han emprat per a la preconcentració i posterior detecció colorimètrica de l'anió fosfat en mostres d'aigua de riu<sup>[16]</sup>.

## 7.2 ASPECTES PRÀCTICS SOBRE L'OPTIMITZACIÓ DE L'ETAPA DE PRECONCENTRACIÓ

L'extracció en fase sòlida mitjançant una columna de dimensions reduïdes pot dur-se a terme en sistemes en discontinu o bé, en processos en continu. En aquesta modalitat, el sorbent és empaquetat en una mini columna a través de la qual es fa passar un volum de mostra determinat. Les dimensions i naturalesa de la columna són variables i depenen de la mostra a tractar. Es poden trobar des de simples dispositius basats en una pipeta Pasteur fins a dispositius més sofisticats que permeten el tractament simultani d'un número elevat de mostres. Pel que fa al tractament de la mostra, aquest pot tenir lloc tant *off-line* com *on-line*. En aquesta última configuració, la columna és acoblada directament a l'instrument de mesura. Això permet que la preconcentració de la mostra, la desorció i, finalment, la detecció puguin tenir lloc de forma automàtica i continua.

El procés de preconcentració *on-line* té lloc mitjançant la seqüència de tres passos que comprenen:

- *Condicionament de la columna de preconcentració amb l'eluent adequat.* Aquest pas és necessari per mantenir unes condicions reproduïbles després d'injectar la mostra, ja que cada cicle parteix de les mateixes condicions operacionals.
- *Injecció de la mostra.* Es fa passar mostra a través de l'adsorbent. Cal tenir en compte que el volum de la mostra i el cabal han de ser totalment reproduïbles.
- *Etapa d'elució.* Transport de l'analit adsorbit cap al detector mitjançant un eluent adequat. El volum d'eluent emprat ha d'ésser el menor possible a fi d'evitar la dilució de la mostra i ha de ser també reproduïble.

Finalment, té lloc la *detecció de l'analit preconcentrat* mitjançant un detector adequat. De forma general, les condicions de treball d'aquest últim han estat optimitzades independentment de la columna de preconcentració, i per tant, serà necessari compatibilitzar les condicions experimentals de l'etapa de preconcentració amb les del sistema detector.

El sistema més simple que permet incorporar una columna de preconcentració en mode *on-line* és el que es mostra en la Figura 7.1, a on es descriuen els passos seguits en el procés de preconcentració<sup>[17]</sup>. El sistema està format per una vàlvula de sis vies i una bomba peristàltica. En aquest cas concret, l'elució es pot realitzar tant a concurrent com a contracorrent.



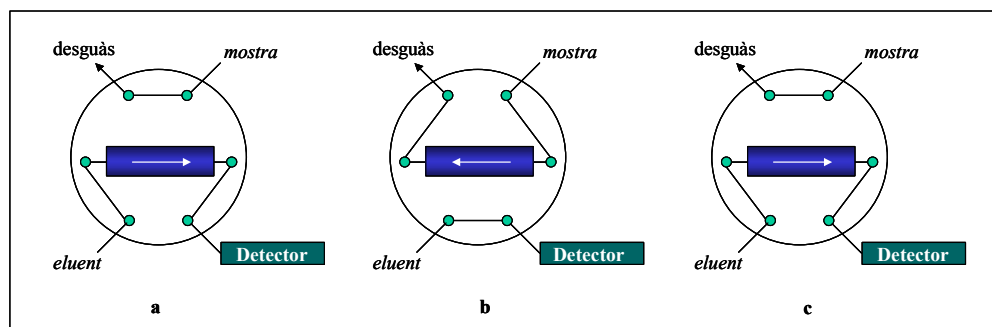


Figura 7.1: Passos seguits en el procés de preconcentració. (a) Equilibració/estabilització de la resina amb l'eluent. (b) Inserció de la mostra. (c) Elució.

L'etapa d'elució a contracorrent permet evitar problemes de compactació del material adsorbent i disminuir la dispersió de l'analit, quan aquest presenti una major preferència pel material adsorbent. Al ser eluït a contracorrent, l'analit serà el primer en ser transportat cap el detector minimitzant així la dispersió.

El sistema representat a la Figura 7.1, que incorpora una única vàlvula, presenta com a avantatges una gran simplicitat i fàcil operativitat. No obstant això, aquesta simplicitat impossibilita variar els reactius durant l'elució; és el mateix eluent usat per equilibrar la columna l'emprat per eluir la mostra i realitzar la detecció.

Quan la mostra a preconcentrar conté baixes concentracions d'anions inorgànics, l'èxit de la tècnica depèn de diferents paràmetres experimentals. Aquests inclouen: tipus d'eluent emprat per equilibrar la columna de preconcentració abans de la inserció de la mostra, volum de la mostra utilitzat i velocitat a la qual té lloc la injecció. Paral·lelament, cal tenir present les característiques de la columna de preconcentració usada (paràmetres que serà necessari optimitzar).

En referència a les propietats de l'eluent, aquest ha de complir tres funcions essencials: ha de permetre al solut enllaçar-se al sorbent durant el procés de preconcentració, ha de transferir quantitativament l'analit preconcentrat cap al sistema detector, ha de proporcionar una adequada resolució i ésser compatible amb el sistema detector, en aquest cas, amb l'elèctrode selectiu d'ions.

Els múltiples requeriments exigits limiten el nombre d'eluent que és possible usar. En la preconcentració d'anions, s'han avaluat un gran nombre d'àcids sulfònics i carboxílics com a eluents<sup>[18]</sup> i s'ha demostrat que la recuperació dels ions de la mostra depèn de la naturalesa de l'eluent emprat. La principal raó és que algunes espècies eluents s'enllacen fortament al sorbent durant el procés d'equilibració, el que dificulta el bescanvi amb els ions de la mostra durant el procés de preconcentració.

L'eficiència del procés d'adsorció dels ions en la columna ve governat pels següents factors: coeficient de desplaçament de l'eluent per l'analit; cabal al qual la mostra és impulsada a través de la columna de preconcentració i volum de mostra a preconcentrar.

Tot i que, no és necessari que el procés de preconcentració tingui lloc de forma quantitativa sinó reproducible, és preferible que les condicions operacionals del procés es seleccionin amb l'objectiu d'assolir una eficiència del 100%. No obstant això, existeixen algunes limitacions pràctiques en l'extracció de mostres de forma quantitativa. Per aquest motiu i atesa la reproductibilitat del procés és preferible, de forma general, emprar un volum elevat de mostra per augmentar la sensibilitat i eluir a un cabal elevat a fi de reduir el temps d'anàlisi. Certs estudis mostren que per a columnes amb llocs fixes bescanviadors d'anions, el volum i el cabal màxim de la mostra depenen de la naturalesa de l'eluent emprat per equilibrar el material adsorbent i de la seva afinitat per interaccionar amb la resina<sup>[19]</sup>.

En referència a la columna de preconcentració és necessari avaluar i optimitzar: la naturalesa del substrat emprat per suportar el grup bescanviador aniònic<sup>[20]</sup>, la naturalesa del grup funcional bescanviador d'anions, la capacitat bescanviadora de la columna de preconcentració i les dimensions de la mateixa.

Tots aquests aspectes pràctics sobre les columnes de preconcentració, tant del disseny del sistema com de l'optimització d'aquelles variables que intervenen de forma directa sobre l'extracció i preconcentració de l'anió d'interès seran abordats en el present capítol amb l'objectiu de seleccionar aquell material adsorbent que més s'adeqüi a les nostres necessitats.

La finalitat d'incorporar una etapa de preconcentració en línia és reduir l'elevat límit de detecció que presenta el sistema de flux dissenyat. Com a principals premisses ens plantejem simplificar al màxim l'equip automàtic a desenvolupar així com, les necessitats de manteniment per a què l'analitzador sigui operatiu en règim autònom durant un període d'entre una setmana i quinze dies.

### **7.3 SELECCIÓ DEL MATERIAL ADSORBENT**

Partint de la idea d'un sistema simple, ens plantejem inicialment l'avaluació i estudi com a material adsorbent de resines de bescanvi aniònic. Aquestes presenten unes condicions d'operativitat menys dràstiques i un fàcil manteniment.

La selecció del sorbent està basada principalment en els grups funcionals carregats que presenta l'analit i la composició de la matriu de la mostra (Taula 7.1).

Taula 7.1: Tipus de bescanviadors aniònics comercials.

TIPUS DE RESINES DE BSCANVI ANIÒNIC	GRUP FUNCIONAL DE L'ANALIT	MATRIU DE LA MOSTRA	ELUENT
<b>SAX</b> ( <i>strong anion exchange</i> )	<u>Anions:</u>	<u>Aquosa:</u>	
<b>WAX</b> ( <i>weak anion exchange</i> )	Àcids carboxílics	Aigua	Tampó àcid
<b>PSA</b> ( <i>primary/secondary amine</i> )	Àcids sulfònics	Alcalina	Tampó d'elevada força iònica
<b>NH<sub>2</sub>-aminopropil</b>		Tampons	
<b>DEAE</b> ( <i>diethyl-aminoetil</i> )	Fosfats	Fluids biològics	

En la classificació presentada a la Taula 7.1 es diferencien dos tipus de resines de bescanvi aniònic: les de base forta (SAX) funcionalitzades amb amines quaternàries, i les de base feble (WAX), basades en amines primàries, secundàries i terciàries que es troben protonades i actuen com a bescanviadors d'ions en funció del pH del medi.

D'entre les resines més utilitzades i disponibles comercialment es troben les formades per amines terciàries (DEAE) amb un  $pK_a$  de 9.4; les que presenten grups aminopropil (amina primària) amb un  $pK_a$  de 9.8 i les PSA (*primary-secondary amine*) que combinen dos grups amino: un primari i un secundari amb  $pK_a$ s de 10.1 i 10.9, respectivament. En aquest cas, les dues amines poden actuar com a lligand bidentat.

Una característica important dels reblliments emprats és la matriu polimèrica a la qual estan units els grups funcionals. Els més usats són la sílica, esfèrica o bé en partícules irregulars, i els copolímers sintètics, com el comunament utilitzat, estiré divinilbenzè.

És important definir el volum de partícula així com, la distribució, uniforme o no, d'aquest, ja que són factors que afecten directament a la cinètica de bescanvi, especialment en les resines febles. De forma general, quan el que es vol aconseguir és una bona resolució en la separació de pics és convenient treballar amb resines poc poroses i que presentin un grau de reticulació o entrecreuament elevat, el que implica velocitats d'anàlisi menors.

El volum de partícula de la sílica i la seva distribució afecta a l'empaquetament de les columnes. Així, a fi de que aquests siguin reproduïbles, hi ha autors que aconsellen les partícules de sílica esfèriques i regulars<sup>[21]</sup>.

Inicialment, i per a simplificar l'estudi de la integració d'una etapa de preconcentració en el sistema de flux dissenyat, s'avalua una resina aniònica forta degut principalment a que presenta un mecanisme de funcionament relativament senzill i es disposa de gran informació sobre el seu funcionament.

### 7.3.1 Resina de bescanvi aniònica forta

S'avalua com a possible material adsorbent una resina de bescanvi iònic de base forta, funcionalitzada amb grups amino quaternaris, de la casa comercial WATERS. Es fixen, com a condicions experimentals les mostrades a la Taula 7.2. La columna s'empaqueta amb el rebliment seleccionat seguint el protocol descrit en l'apartat 3.4.1. i el disseny del sistema de mesura és el mostrat a la Figura 3.11 (vegeu §3.5.2.2).

Taula 7.2: Paràmetres seleccionats en l'optimització del procés de preconcentració emprant com a material bescanviador una resina aniònica forta (WATERS).

<i>Disseny de la columna:</i>	L 32 mm, 1.8 mm d.i.
<i>Quantitat de resina:</i>	20 mg
<i>Volum de mostra preconcentrada:</i>	15 ml
<i>Dissolució d'elució:</i>	Hidrogenftalat de potassi 0.025 M pH 4
<i>Dissolució regeneradora:</i>	KNO <sub>3</sub> 0.1 M
<i>Cabal de mostra i eluent:</i>	1.2 ml/min

En primer lloc, s'avalua la dissolució d'eluent i els requisits necessaris per regenerar la columna després de cada anàlisi. Amb la finalitat de simplificar el sistema s'utilitza com a eluent una dissolució d'hidrogenftalat de potassi de concentració  $2.5 \cdot 10^{-2}$  M a pH 4, emprada també com a dissolució condicionadora en el sistema de flux optimitzada.

Inicialment, es satura la columna amb 10 ml d'una dissolució patró de 10 ppm d'ió dihidrogenfosfat. L'experiment plantejat consisteix en recollir fraccions de 1 ml de mostra a la sortida de la columna que s'injecten en el sistema FIP de mesura, fins que el senyal es correspon amb l'obtingut amb un patró de concentració 10 ppm (sense preconcentrar). A continuació, s'elueix l'analit amb fraccions de 1 ml de la dissolució d'elució, i d'igual manera que en el procés de preconcentració de la mostra, les fraccions són injectades en el sistema de flux dissenyat. Els resultats mostren (Figura 7.2) la viabilitat d'usar l'hidrogenftalat de potassi com a eluent. Un volum de 1 ml permet eluir el 90% dels ions fosfat retinguts durant l'etapa de preconcentració (Figura 7.2 dreta).

Després de l'etapa d'elució, es fa passar a través de la columna una dissolució de KNO<sub>3</sub> de concentració 0.1 M amb l'objectiu de regenerar la resina per a l'anàlisi següent.

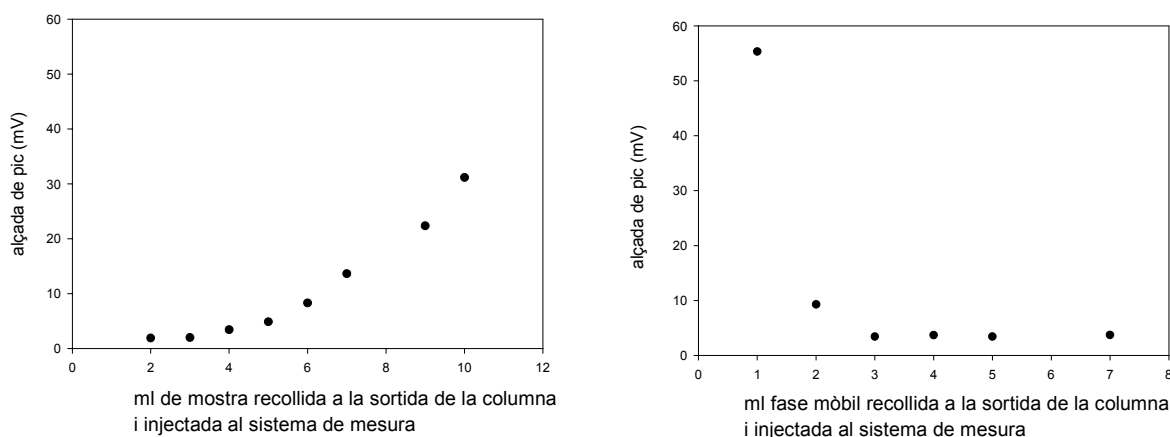


Figura 7.2: Saturació de la resina amb una mostra de concentració 10 ppm d'ió monohidrogenfosfat (gràfic esquerra). Elució dels anions retinguts (gràfic dreta).

El volum de mostra preconcentrat determina directament la resposta del sistema. Un increment d'aquest, augmenta el factor de preconcentració disminuint el límit de detecció. Per quantificar aquesta disminució es comparen les corbes de calibratge obtingudes preconcentrant 6, 12 i 15 ml de dissolucions patró de fosfat. Un volum de 15 ml de mostra ens permet obtenir un límit de detecció inferior a 0.1 ppm. Considerant totes aquestes experiències, els paràmetres experimentals optimitzats i els valors fixats són els que s'han descrit en la Taula 7.2.

Un cop seleccionades les condicions experimentals, es determinen els paràmetres de calibratge del sistema que incorpora la columna de preconcentració en línia. A la Figura 7.3 es comparen les corba de calibratge amb detecció directa i amb l'etapa de preconcentració. Com es pot visualitzar el límit de detecció disminueix fins a 0.06 ppm al preconcentrat la mostra, mentre que la sensibilitat resta inalterable

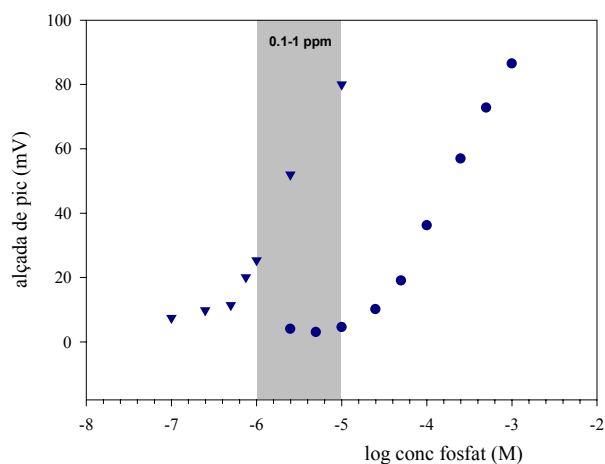
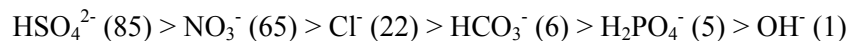


Figura 7.3: Comparació de les corbes de calibratge obtingudes al incorporar l'etapa de preconcentració en el sistema FIP (▼), i amb detecció directa (●).

Amb l'objectiu de validar la resposta obtinguda tenint en compte l'aplicació mediambiental del futur analitzador, es realitza un estudi de la influència que causen els anions clorur, nitrat i sulfat en el procés de preconcentració. Es preparen diferents dissolucions de fosfat i anions potencialment interferents per determinar l'efecte del procés de preconcentració sobre el senyal subministrat per l'elèctrode. Inicialment es mesuren les dissolucions de cadascun dels ions per separat i posteriorment, es preparen dissolucions que contenen 1 ppm d'ió fosfat i un dels anions interferents, a fi de comparar els senyals es preparen dissolucions. A més, aquestes dissolucions són ajustades a pH 5, 8 i 10 amb la finalitat d'avaluar també quin és l'efecte que aquesta variable provoca sobre la retenció de l'analit d'interès.

Com el bescanvi iònic es basa en interaccions electrostàtiques, la selectivitat és funció, principalment, de la càrrega i del radi iònic hidratat dels ions que competeixen per un mateix lloc de bescanvi. Al considerar-se ions d'igual valència, aquests tindran afinitats inversament proporcionals al seu radi iònic hidratat, mentre que els ions de major càrrega presentaran una major afinitat vers la resina que aquells de menor càrrega<sup>[22]</sup>.

Cal tenir present, que una resina de bescanvi aniònic forta presenta la següent sèrie de selectivitat relativa al contraïó<sup>[23]</sup>:



En funció d'aquestes dades es decideix avaluar quin és l'efecte de la càrrega de l'anió ortofosfat en el procés de preconcentració. A pH 9.5, l'espècie majoritària serà el  $\text{HPO}_4^{2-}$  amb dues càrregues negatives. Aquesta espècie presentarà una major afinitat per la resina que l'espècie  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i que d'altres anions monovalents.

Es mesura l'alçada de pic de cada mostra sintètica i s'avalua l'efecte que causa l'anió potencialment interferent tant en el procés de preconcentració com sobre la resposta potenciomètrica del sensor. Així mateix s'estudia l'efecte del pH en la retenció de l'anió fosfat.

En la Figura 7.4 s'ha representat l'alçada de pic dels patrons sintètics preconcentrats, tant dels anions potencialment interferents com de les dissolucions de fosfat a diferents pHs.

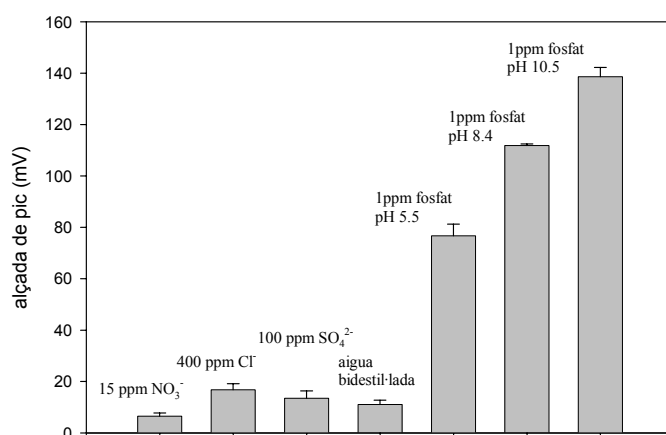


Figura 7.4: Senyal obtingut al preconcentrar patrons sintètics d'anions nitrat, clorur i sulfat, així com de l'anió fosfat ajustat a tres pH diferents. També es mostra el senyal del blanc corresponent a l'aigua bidestil·lada.

En el cas de l'anió clorur, nitrat i sulfat, com és lògic, es comprova que l'alçada de pic és independent del pH i per tant, s'ha representat un únic senyal. L'alçada de pic obtinguda al preconcentrar clorur, nitrat o sulfat és de l'ordre del senyal obtingut al preconcentrar aigua bidestil·lada. Aquest fet mostra l'excel·lent selectivitat de l'elèctrode vers l'anió fosfat després d'una etapa de preconcentració. Tot i preconcentrar una quantitat elevada d'aquests anions, 400 ppm en el cas de l'anió clorur, 100 ppm de sulfat i 15 ppm de l'anió nitrat, l'alçada que s'obté oscil·la entre valors de 7 i 18 mV, senyal molt inferior a l'obtingut per una mostra de fosfat de 1 ppm que es troba entre 75 i 138 mV depenent del pH de la mostra preconcentrada.

Una altra dada observada és la influència de la càrrega de l'anió fosfat (Figura 7.4) sobre la selectivitat d'aquest tipus de resines de bescanvi. A pH 8.4, en el medi està present pràcticament el 90 % de l'espècie divalent mentre que a pH majors de 9.5 comença a aparèixer l'espècie PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. L'augment de càrrega de l'analit permet una major adsorció d'aquest en la resina, el que es tradueix en un augment en l'alçada de pic mesurada. Cal recordar que l'elució es realitza amb hidrogenftalat de potassi a pH 4 i per tant, l'espècie finalment detectada per l'elèctrode selectiu és el dihidrogenfosfat en tots els casos estudiats.

A continuació es mostren els gràfics on es compara el senyal obtingut per a una dissolució patró de fosfat de concentració 1 ppm amb el senyal que s'obté al preconcentrar patrons sintètics que contenen clorur, nitrat o sulfat i 1 ppm de l'analit. Addicionalment, les dissolucions són ajustades a pH 5, 8 i 10 a fi d'avaluar com influeix la càrrega de l'analit sobre la selectivitat de la resina en presència d'anions que competeixen pels llocs actius.

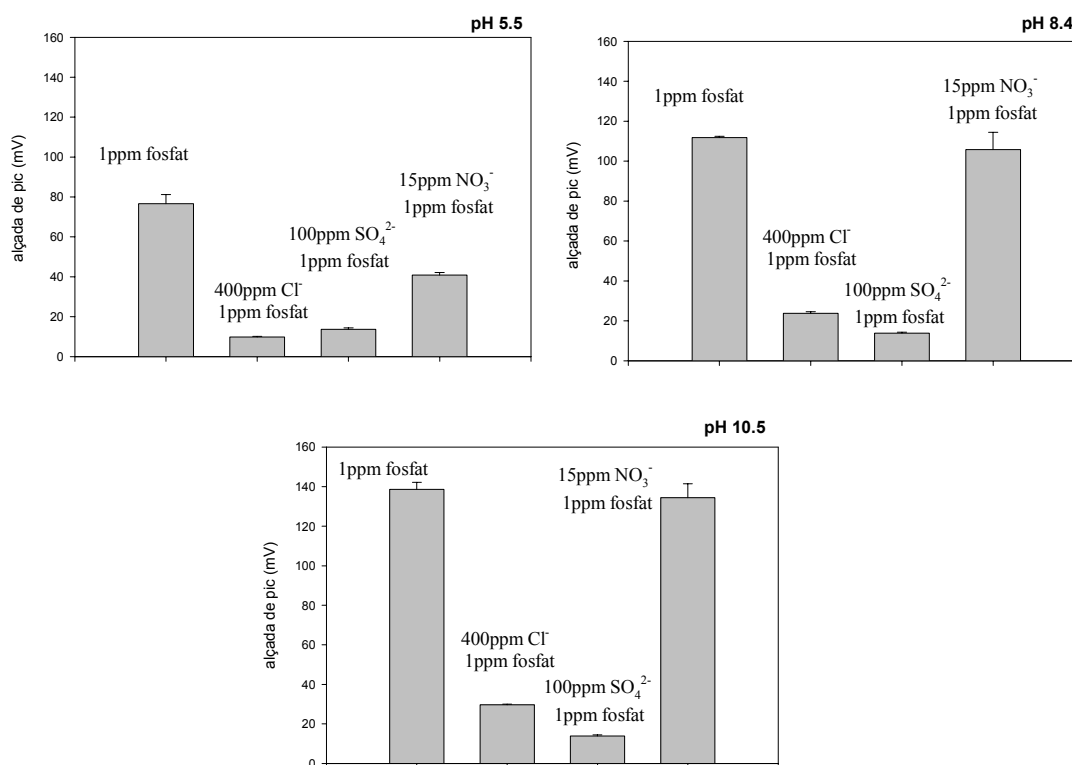


Figura 7.5: Alçada de pic d'una dissolució patró de fosfat de concentració 1 ppm i diverses dissolucions patró d'anions potencialment interferents en el procés de preconcentració.

De les dades obtingudes (Figura 7.5) es pot concloure que els anions sulfat i clorur, a les concentracions assajades, impedeixen la retenció de l'ió fosfat, desplaçant a aquest dels llocs actius de la resina independentment de la seva càrrega. La presència de l'ió nitrat, en una proporció menor que la resta d'anions interferents, no sembla competir amb els ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  pels llocs actius de la resina. S'obté, en aquest cas, alçades de pic de 105 mV (Figura 7.5 pH 8.4) per al patró de concentració 1 ppm d'ió fosfat amb 15 ppm d'ió nitrat, i 111 mV per a la dissolució patró que conté 1 ppm de l'ió fosfat. Succeeix el mateix quan el pH és de 10.5 (Figura 7.5 pH 10.5). A pH 5.5 l'efecte de l'ió nitrat és més acusat i s'observa una disminució del senyal.



## CONCLUSIONS

Queda demostrada la potencialitat del sistema detector amb preconcentració per mesurar ortofosfats als nivells presents en aigües naturals. No obstant això, la manca de selectivitat del material adsorbent i la relació de concentracions existent entre el fosfat i els anions potencialment interferents en aquest tipus de mostra fan inviable el sistema.

### 7.3.2 Resina quelatant de Coure

Com alternativa a les resines de bescanvi iònic, i a fi de solventar la manca de selectivitat d'aquestes, s'avaluen resines més selectives per a l'anió d'interès, en les quals s'estableix una interacció entre un centre metàl·lic i l'anió fosfat. Zhao *et al.* presenten un nou material polimèric per a l'eliminació de fosfats d'aigües residuals<sup>[12-13]</sup> que es caracteritza per ésser molt selectiu vers l'ió fosfat, químicament estable i de fàcil i eficient regeneració. La matriu està constituïda per un copolímer d'estiré-divinilbenzè. El grup funcional, un grup bis-picolilamina, està unit a la matriu covalentment i té propietats quelatants degut als nitrògens "donadors" (Figura 7.6).

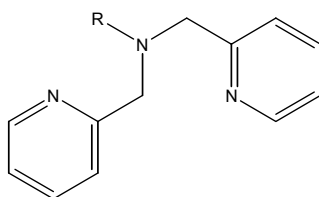


Figura 7.6: Grup funcional de la resina Dowex M4195.

El coure, que és un àcid de Lewis, es coordina fortament al grup funcional de manera que la seves càrregues positives no queden neutralitzades. La resina presenta una capacitat de 2.5 meq/g en forma de Cu.

La resina, que rep el nom comercial de DOWEX M4195, es presenta en forma d'esferes, el 97% de les quals tenen un diàmetre superior a 0.297 mm, amb un diàmetre nominal de 0.5 mm. La resina es mol i tamisa a fi d'obtenir un tamany de partícula de 100 micrometres, òptim per a la nostra aplicació.

L'ortofosfat, que és l'espècie predominant del fòsfor, es troba, principalment, en forma d'ió divalent ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) per sobre de pH neutre. La capacitat que té aquest anió per formar complexes amb metalls de transició és significativament més gran que la d'altres anions inorgànics presents a les aigües. Un ió divalent que fos coordinat pel metall estaria sota la influència de dos tipus de forces: la deguda a la interacció àcid-base de Lewis i la deguda a la interacció electrostàtica.

Els autors utilitzen una dissolució de clorur de sodi aproximadament 1 M (a pH 4.3) per eluir l'analit i regenerar, al mateix temps, la columna. Els clorurs desplaçarien el fosfat retingut i la

resina es trobaria per a una posterior anàlisi en la forma  $R-Cu^{2+}2Cl^-$ . En el nostre cas, a fi de simplificar el sistema i tenint en compte el paper de l'hidrogenftalat en la resposta potenciomètrica del sensor, es proposa la utilització d'una dissolució d'hidrogenftalat de potassi 0.025 M com a eluent, tal i com ja s'havia fet en la resina aniònica forta. El suposat mecanisme de bescanvi i el procés global de l'etapa de preconcentració és el que es mostra en la Figura 7.7.

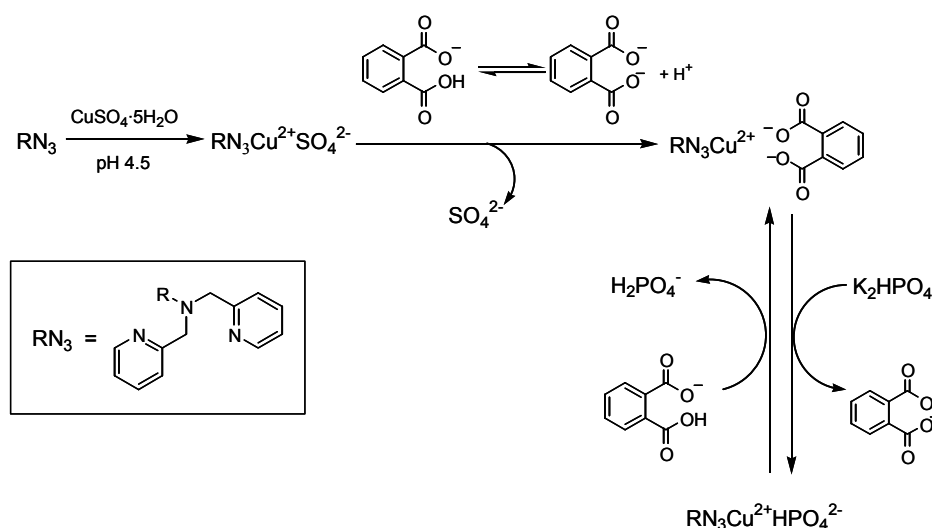


Figura 7.7: Mecanisme de preconcentració mitjançant l'hidrogenftalat de coure (II).

L'existència del complex entre el coure (II) i el lligand bis-picolilamina queda justificada per l'alta constant de formació ( $\log K=12.8$ ). Donat que la constant del complex hidrogenftalat de coure no és gaire elevada ( $\log K=3.1$ ), sembla factible que l'hidrogenfosfat desplaci l'ió hidrogenftalat amb facilitat, ja que ell es complexa més fortament amb el metall ( $\log K=16.5$ ). En l'etapa d'elució, el desplaçament de l'analit per l'hidrogenftalat té lloc degut a la protonació de l'hidrogenfosfat, i a la elevada concentració d'hidrogenftalat en front del dihidrogenfosfat.

Els estudis realitzats en el nostre grup de recerca<sup>[24]</sup> amb aquest tipus d'adsorbent mostren la possibilitat d'emprar aquest tipus de material per a la preconcentració de l'ió fosfat. No obstant això, la cinètica del procés de bescanvi, juga, en aquest cas, un paper molt important. S'obté un límit de detecció de l'ordre de 0.08 ppm (amb matrius sintètiques) a un cabal de preconcentració de 0.53 ml/min. Tot i així, va ser inviable la utilització d'aquests tipus de resines degut a la manca de repetitivitat en la mesura. Aquest fet té a veure amb la dificultat de regenerar eficientment els centres actius del material bescanviador i amb l'enverinament de la superfície de l'elèctrode amb ions coure provinents de la resina.

Arribat aquest punt, s'avalua l'ús d'una resina de bescanvi aniònic del tipus base feble. Aquestes s'utilitzen per absorbir àcids minerals de dissolucions aquoses i mostren un patró de selectivitat que millora la retenció dels fosfats<sup>[25-26]</sup> respecte a la resina de bescanvi iònic forta.

### 7.3.3 Resina de bescanvi aniònica feble

En funció de l'ordre de selectivitat descrit a la bibliografia<sup>[27]</sup>, per a resines aniòniques febles, es decideix estudiar el seu comportament per a la preconcentració de l'ió fosfat. Aquest tipus de resines, degut a que les interaccions que s'estableixen entre la fase estacionària i la fase mòbil són més febles, necessiten una elució i regeneració menys dràstica que les aniòniques fortes. L'ordre de selectivitat descrit és el que es mostra a continuació:



La selectivitat del procés de preconcentració vindrà determinada, especialment, pels grups funcionals de la resina, i en menor grau, per la porositat i tamany de partícula d'aquesta. Aquests últims factors afecten bàsicament a la cinètica de bescanvi. També juga un paper important les característiques de la dissolució externa, és a dir, de la mostra.

No obstant això, la selectivitat global del procés d'anàlisi vindria donada pel sistema detector emprat: la detecció potenciomètrica mitjançant un elèctrode selectiu basat en una placa de cobalt, ha de permetre la detecció de l'ió ortofosfat en un fons d'anions (preconcentrats) potencialment interferents assolint el límit de detecció prefixat anteriorment de 0.1 ppm.

La resina seleccionada, Lichrolut-NH<sub>2</sub> (Merck), presenta un grup aminopropil (amina secundària, pK<sub>a</sub> 9.8) enllaçat a una matriu de sílica sintètica amb una distribució de tamany de partícula de 40-63 micres i elevada porositat. La resina actuarà com a bescanviador aniònic a pH igual o inferior a 7.8. Valors de pH superiors implicarien la desprotonació del grup funcional.

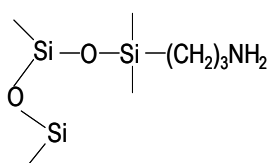


Figura 7.8: Grup funcional de la resina Lichrolut-NH<sub>2</sub><sup>®</sup>.

Basant-nos en els resultats obtinguts amb la resina aniònica forta es fixen com a condicions inicials les mostrades en la Taula 7.3. El disseny del sistema de mesura es el representat en la figura 3.11 (§3.5.2.2) i el protocol seguit en el rebliment de la columna ve descrit en l'apartat 3.4.1.

Taula 7.3: Paràmetres del procés de preconcentració emprant com a material bescanviador la resina aniònica feble (Lichrolut-NH<sub>2</sub>).

<i>Disseny de la columna</i>	L 32 mm, 1.8 mm d.i.
<i>Quantitat de resina</i>	20 mg
<i>Volum de mostra preconcentrada</i>	15 ml
<i>Eluent</i>	KHP 0.025 M
<i>Dissolució regeneradora</i>	KNO <sub>3</sub> 0.1 M
<i>Cabal de mostra i eluent</i>	1.2 ml/min

Inicialment, es realitza un estudi preliminar per confirmar la possibilitat d'emprar aquest tipus de material adsorbent per a la preconcentració de l'ió fosfat en una matriu sintètica amb una elevada concentració iònica.

A l'igual que en els apartats anteriors, s'avalua la possibilitat d'emprar l'hidrogenftalat de potassi de concentració  $2.5 \cdot 10^{-2}$  M com a dissolució d'elució. Això ens permetria simplificar el disseny del sistema de flux i mantenir les condicions òptimes de resposta de l'elèctrode atès el paper determinant de l'hidrogenftalat en el mecanisme de resposta.

En les proves inicials es va verificar que la columna es satura amb 5 ml d'una dissolució patró de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>  $1 \cdot 10^{-4}$  M i que els ions retinguts poden ser eluits amb 1 ml d'hidrogenftalat, el que demostra la possibilitat d'usar aquesta dissolució com a fase mòbil o eluent.

Treballant sota les condicions experimentals descrites en la Taula 7.3 s'avaluen els paràmetres de calibratge del sistema. En la Figura 7.9 es compara el senyal que s'obté al preconcentrar dissolucions patró de fosfat, amb l'alçada de pic obtinguda al preconcentrar mostres sintètiques d'aigua de riu. Els resultats permeten concloure que és possible preconcentrar baixes concentracions de l'anió fosfat en presència d'una concentració major d'ions clorur, nitrat, sulfat i hidrogencarbonat.

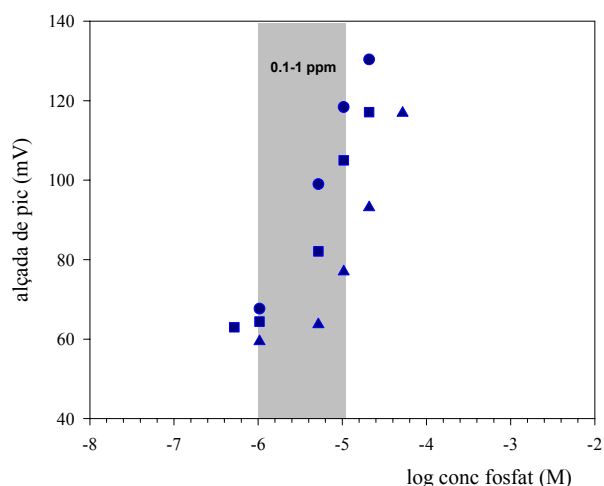


Figura 7.9: Comparació de les corbes de calibratge obtingudes a l'incorporar l'etapa de preconcentració en el sistema FIP (volum de preconcentració 15 ml): patrons de fosfat (●); patrons mixtes que contenen un fons aniónic de 400 ppm Cl<sup>-</sup>, 15 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 200 ppm SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i una concentració variable de l'anió fosfat (▲); patrons mixtes que contenen un fons aniónic de 400 ppm Cl<sup>-</sup>, 15 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 200 ppm SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 250 ppm HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i una concentració variable de l'anió fosfat (■).

A continuació s'avalua la necessitat de regenerar la columna després de cada anàlisi. Inicialment, s'escull una dissolució d'aigua bidestil·lada que s'encarrega d'eliminar les restes d'hidrogenftalat emprat durant l'etapa d'elució. Per verificar si aquesta etapa és eficient es realitzen cinc anàlisis consecutives preconcentrant un patró de concentració 0.5 ppm d'ió fosfat i un fons iònic de 400 ppm Cl<sup>-</sup>, 15 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 200 ppm SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i 250 ppm HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Entre cada una d'elles s'intercala el procés de regeneració amb aigua bidestil·lada. S'obté un valor promig de 83.8 mV amb una RSD de 1.1%. El mateix procediment es realitza amb una mostra de concentració 2 ppm amb el mateix fons iònic i el valor promig obtingut és de 139.6 mV amb una RSD de 1.6%. Es pot concloure que l'hidrogenftalat és capaç d'eluir els ions retinguts i alhora regenerar la columna per a una anàlisi posterior de forma reproducible. Així, s'incorpora al sistema una etapa de neteja/regeneració amb aigua bidestil·lada amb la finalitat d'eliminar les restes d'hidrogenftalat emprat durant l'elució, i en un futur, l'aigua bidestil·lada s'encarregaria d'arrossegar possibles partícules orgàniques adsorbides sobre la resina en l'anàlisi de mostres reals.

Un cop comprovada la viabilitat d'emprar la resina Lichrolut-NH<sub>2</sub> per a la preconcentració de l'anió fosfat en matrius sintètiques d'aigua de riu, es procedeix a realitzar l'optimització dels paràmetres més influents en el procés de preconcentració, tal com: composició i cabal de l'eluent, regeneració de la columna per a una nova anàlisi, volum i cabal de mostra, efecte d'anions interferents, etc. Els resultats obtinguts es mostren en el següent apartat.

## 7.4 OPTIMITZACIÓ DE L'ETAPA DE PRECONCENTRACIÓ

### 7.4.1 Sistema de mesura

Un cop comprovada l'adequada selectivitat dels elèctrodes i la possibilitat inicial d'emprar la resina Lichrolut-NH<sub>2</sub> per a la preconcentració de l'ió fosfat, es construeix un primer prototipus d'analitzador amb la finalitat d'optimitzar l'etapa de preconcentració en línia. Molts dels components instrumentals utilitzats en el laboratori han estat substituïts per dotar de robustesa i estabilitat al prototipus de camp. La bomba emprada és una bomba Ismatec de velocitat fixa i la vàlvula injectora de sis vies es substitueix per vàlvules solenoides de pinçament.

Les característiques de l'equip i les etapes de l'anàlisi es troben descrites en l'apartat 3.5.2.3. A continuació a la Figura 7.10 es mostra l'esquema general de l'analitzador AQUAFOS, i en la Taula 7.4 es descriuen les diferents etapes que l'equip realitza durant una anàlisi de mostra o patró, amb els temps inicials seleccionats.

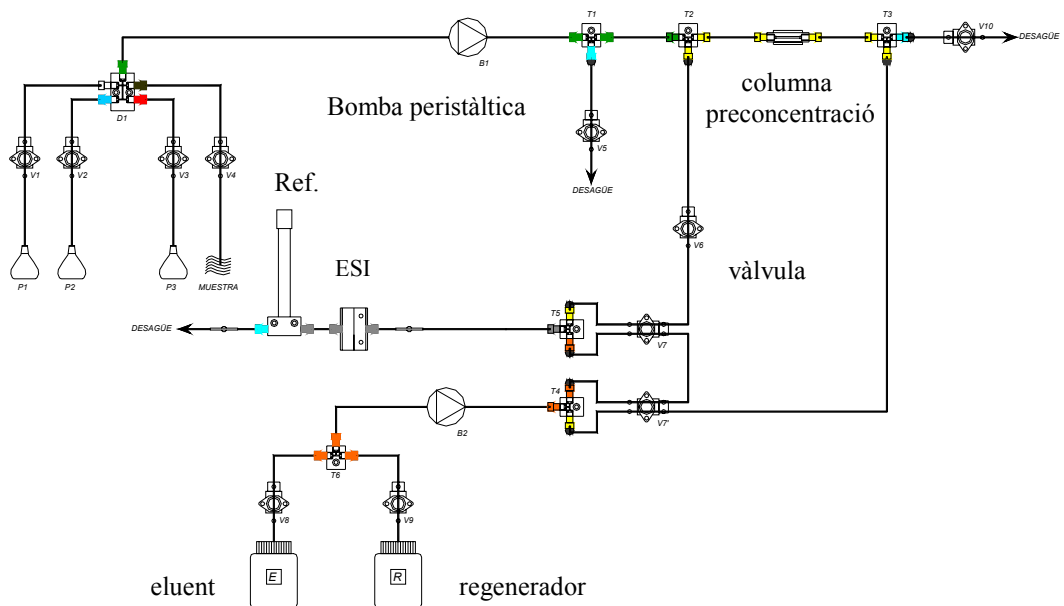


Figura 7.10: Esquema del prototipus d'analitzador amb preconcentració en línia.

La dissolució d'elució és hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025 M a pH 4 i com a solució de regeneració s'utilitza aigua bidestil·lada.

Taula 7.4: Etapes de l'analitzador AQUAFOS i temps inicials predefinitos per l'una anàlisi de mostra o patró. Cabals de solució condicionadora, eluent, regenerador i mostra 1.6 ml/min.

<i>Refresc (mostra): 60s</i>
<i>Neteja (columna): 120s</i>
<i>Preconcentració (columna): 360s</i>
<i>Estabilització (línia base elèctrode): 180s</i>
<i>Elució (columna): 180s</i>
<i>Regeneració (columna): 120s</i>

#### 7.4.1.1 Sentit del flux d'elució

Cal destacar, com a principal diferència respecte al sistema de laboratori emprat inicialment en la selecció del material adsorbent, que l'elució es realitza a contracorrent, és a dir, en sentit contrari al flux de preconcentració.

La influència del sentit del flux responsable de l'etapa d'elució ha estat objecte d'estudi<sup>[28]</sup>. Una elució amb sentit contrari al flux de preconcentració té com a objectiu evitar una excessiva compactació de la resina en els extrems de la columna. Això podria causar un augment de la pressió interna i, conseqüentment, una alteració del cabal de les dissolucions que travessen la columna. També s'ha de considerar que una elució a contracorrent evita una dispersió indesitjada dels analits en l'interior de la columna situació que seria particularment crítica en el cas d'analits amb alta afinitat pel material sorbent<sup>[29]</sup>.

Altres avantatges de realitzar l'elució a contracorrent, són: un augment en l'eficiència de la regeneració, una disminució de l'efecte de memòria i, en conseqüència, una disminució de la contaminació entre mostres<sup>[30]</sup>.

Inicialment es fixen les mateixes condicions que les avaluades en el sistema de laboratori pel que fa al disseny de la columna de preconcentració i l'eluent emprat, hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025M a pH 4. Es comprova que el mateix eluent es capaç de regenerar la columna per a una nova anàlisi i s'utilitza com a solució de regeneració, aigua bidestil·lada (vegeu §7.3.3).

El cabal de mostra i eluent es fixen inicialment en 1.6 ml/min i es preconcentren en aquestes condicions 9.6 ml de mostra (360 s). Es programa l'analitzador amb els temps mostrats en la Taula 7.4 i es realitza un calibratge amb la finalitat d'estudiar les característiques de resposta de l'elèctrode i el procés de preconcentració.

A continuació s'estudia la forma del pic obtingut a fi d'esbrinar quin paper juguen els anions potencialment interferents tenint en compte la selectivitat de la resina.

#### 7.4.2 Estudi del senyal obtingut

La injecció de patrons sintètics que contenen un fons d'anions interferents origina un senyal FIA poc usual. S'obtenen dobles pics que indiquen que més d'una espècie és detectada.

L'estudi de la forma del pic cromatogràfic obtingut en l'anàlisi de mostres sintètiques ens proporciona informació útil sobre el procés de preconcentració. Concretament, ens permet obtenir informació qualitativa sobre la selectivitat de la resina en front dels diferents anions presents en la mostra, i alhora, ens proporciona informació sobre la selectivitat de l'elèctrode.

En primer lloc, es determina l'efecte que provoquen els ions clorur, nitrat, sulfat i hidrogencarbonat sobre el procés de preconcentració injectant mostres que contenen 400 ppm d'ió clorur, 15 ppm d'ió nitrat, 200 ppm d'ió sulfat i 250 ppm d'ió hidrogencarbonat. Els pics registrats es comparen amb els pics obtinguts al injectar un patró de concentració 1 ppm d'ió fosfat en un mateix fons iònic. La Figura 7.11 mostra els registres obtinguts per a cadascuna de les dissolucions analitzades (A,B,D i E).

El procés de preconcentració d'una mostra sintètica de composició similar a l'aigua de riu (Figura 7.11 C) origina un doble pic cromatogràfic que ens indica l'elució, i posterior detecció de diverses espècies iòniques. L'anàlisi per separat de cadascun dels anions presents a la mostra ens permetrà avaluar l'efecte d'aquests sobre el procés de preconcentració i detecció final.

Es pot observar en els gràfics mostrats a la Figura 7.11, que l'ió fosfat és sempre eluit en segona posició independentment dels ions presents en la matriu de la mostra. Això podria estar relacionat amb la retenció de l'anió en la columna. Degut a la seva baixa concentració respecte la resta d'ions, el fosfat pot ésser arrossegat a l'extrem inferior de la columna on queda retingut durant el procés de preconcentració. En l'elució a contracorrent, el fosfat arribaria en última posició al detector. L'eluent també juga un paper decisiu en el procés global de preconcentració. Així podria ocórrer que l'hidrogenftalat desplaqués inicialment als ions clorur, nitrat, sulfat i hidrogencarbonat de la resina per a finalment, eluir al fosfat com a conseqüència de l'equilibri àcid-base que protona l'espècie  $\text{HPO}_4^{2-}$  transformant-la en l'espècie  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , menys selectiva per a la resina degut a la pèrdua d'una càrrega negativa.



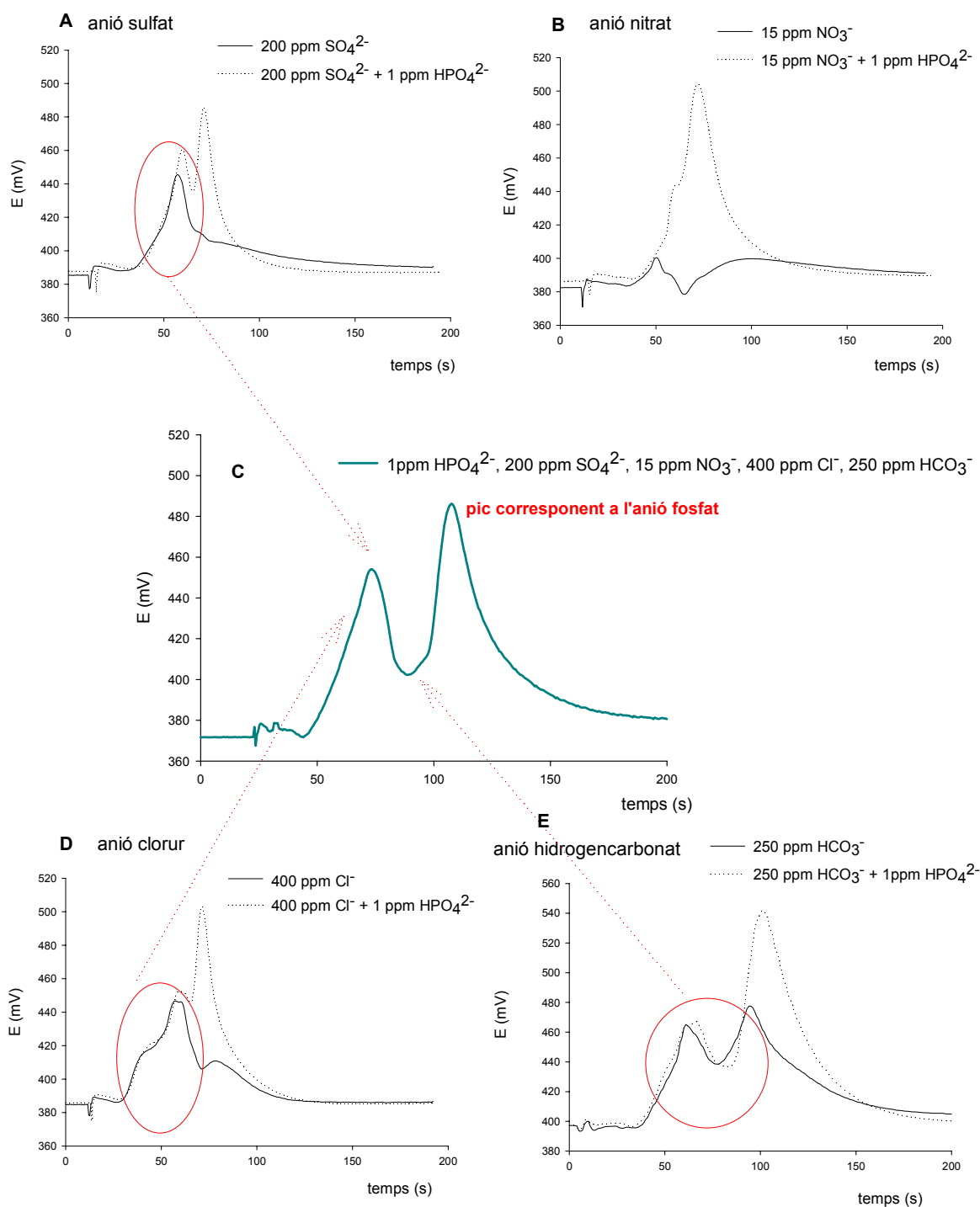


Figura 7.11: Senyal obtingut al preconcentrar els anions més comunament trobats en aigües superficials. Estudi de l'efecte que provoquen dits anions sobre la preconcentració de l'anió fosfat.

L'avaluació de cadascun dels pics per separat ens permet concloure que l'ió nitrat (Figura 7.11B), present en menor concentració que la resta, no sembla influir en el procés de preconcentració de forma significativa: s'obté un únic pic en l'elució de la mostra que conté 1 ppm de l'ió fosfat i 15 ppm de l'ió nitrat. Els ions clorur i sulfat, Figura 7.11D i A

respectivament, són eluïts en primera posició i detectats per l'elèctrode selectiu d'ions. S'obté una alçada de pic de 59 mV per a l'ió clorur i de 57 mV per a l'ió sulfat.

L'anió hidrogencarbonat origina un doble pic quan és eluït amb hidrogenftalat a pH 4 (Figura 7.11E). S'obté un segon pic que apareix en la mateixa posició que l'anió fosfat amb una alçada de pic de 60 mV aproximadament.

En la Figura 7.12 s'ha representat l'alçada de pic corresponent a l'ió fosfat (segon pic eluït) per a cadascuna de les mostres preconcentrades.

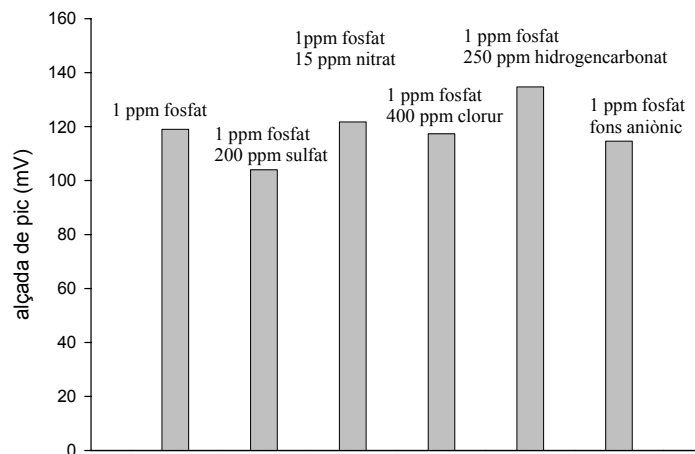


Figura 7.12: Alçades de pic corresponents a l'elució de l'anió fosfat (segon pic obtingut en els registres cromatogràfics) en funció dels diferents medis iònics estudiats. El fons aniònic conté tots els anions potencialment interferents.

Dels resultats mostrats es pot concloure que és l'ió sulfat el que més interfereix en el procés de preconcentració, s'obté un alçada de pic menor que l'obtinguda al preconcentrar una dissolució patró de fosfat de 1 ppm. El resultat és lògic tenint en compte per una banda, la sèrie de selectivitat descrita per aquest tipus resines, on a igual càrrega, l'anió sulfat presenta una major afinitat; i per una altra banda, la diferent concentració a la qual es troben els anions en estudi (relació 200:1).

Contràriament, l'efecte que causa la preconcentració d'una mostra sintètica que conté l'ió hidrogencarbonat és un augment en l'alçada de pic de 14 mV respecte al senyal obtingut en la preconcentració d'un patró de fosfat de concentració 1 ppm. Com s'ha mostrat anteriorment en el capítol 6, l'anió hidrogencarbonat interfereix en la mesura potenciomètrica de l'elèctrode. Aquest fet es tradueix en un augment en el potencial mesurat tal i com indiquen els resultats obtinguts al incorporar l'etapa de preconcentració en línia.

Finalment, els ions nitrat i clorur no influeixen de forma significativa ni en el procés de preconcentració ni en la detecció de l'ió fosfat. L'alçada de pic d'una dissolució patró de

fosfat de concentració 1 ppm és de 119 mV, mentre que s'obté un senyal de 121 mV quan la mostra presenta 15 ppm d'ió nitrat i 117 mV quan la mostra conté 350 ppm d'ió clorur.

En funció dels resultats obtinguts, i abans de continuar amb l'optimització dels paràmetres de l'etapa de preconcentració, ens plantegem realitzar un estudi exhaustiu sobre l'efecte que provoquen variacions en la concentració dels ions clorur, sulfat i hidrogencarbonat sobre el procés de preconcentració i de detecció.

### **7.4.3 Efecte dels ions potencialment interferents en el procés de preconcentració i detecció.**

Cal considerar que la velocitat de difusió dels diferents contraions es veu influenciada per la presència d'altres anions<sup>[29]</sup>. Per tant, una dissolució amb alta concentració d'electròlits pot alterar la sorció de l'analit, principalment, si aquest es troba en menor concentració que els ions potencialment interferents, com seria el nostre cas.

Amb aquest objectiu, es preconcentren mostres sintètiques de 1 ppm d'ió fosfat que presenta també un fons d'anió interferent. La forma i alçada de pic es compara amb el senyal obtingut al preconcentrar la matriu iònica sense analit, és a dir, el fons iònic. S'avalua si la columna és capaç de preconcentrar l'anió d'interès, si l'elució és selectiva i l'efecte sobre la mesura potenciomètrica.

Es realitza un estudi dels anions clorur, sulfat i hidrogencarbonat. L'ió nitrat no s'avalua degut a que en la concentració a la que es troba en les mostres reals, no mostra interferència en el procés de detecció.

#### **ANIÓ CLORUR**

En el cas de l'anió clorur, s'estudia l'efecte que provoca la injecció de quatre dissolucions patrons que cobreixen un interval de concentracions de 50 a 900 ppm. Concretament, es preconcentren mostres de 50 ppm, 150 ppm, 350 ppm i 900 ppm d'ió Cl<sup>-</sup> i el senyal obtingut es compara amb la preconcentració de mostres sintètiques que contenen, a més del fons d'ió clorur, 1 ppm d'ió fosfat. La Figura 7.13 compara els registres obtinguts per a cada parella de mostres.

Al superposar els registres de les mostres que contenen fosfat i les que no contenen, es corrobora que l'anió clorur és l'eluit en primera posició i que a continuació o fa l'anió fosfat.

Si observem el pic que origina una mostra de clorur sense analit, s'aprecia un doble pic: un primer molt més acusat i que varia en funció de la concentració, i un segon molt més ample i menys intens que no depèn de la concentració de clorur i que sembla indicar variacions en la concentració d'hidrogenftalat i/o de pH durant el procés d'elució.

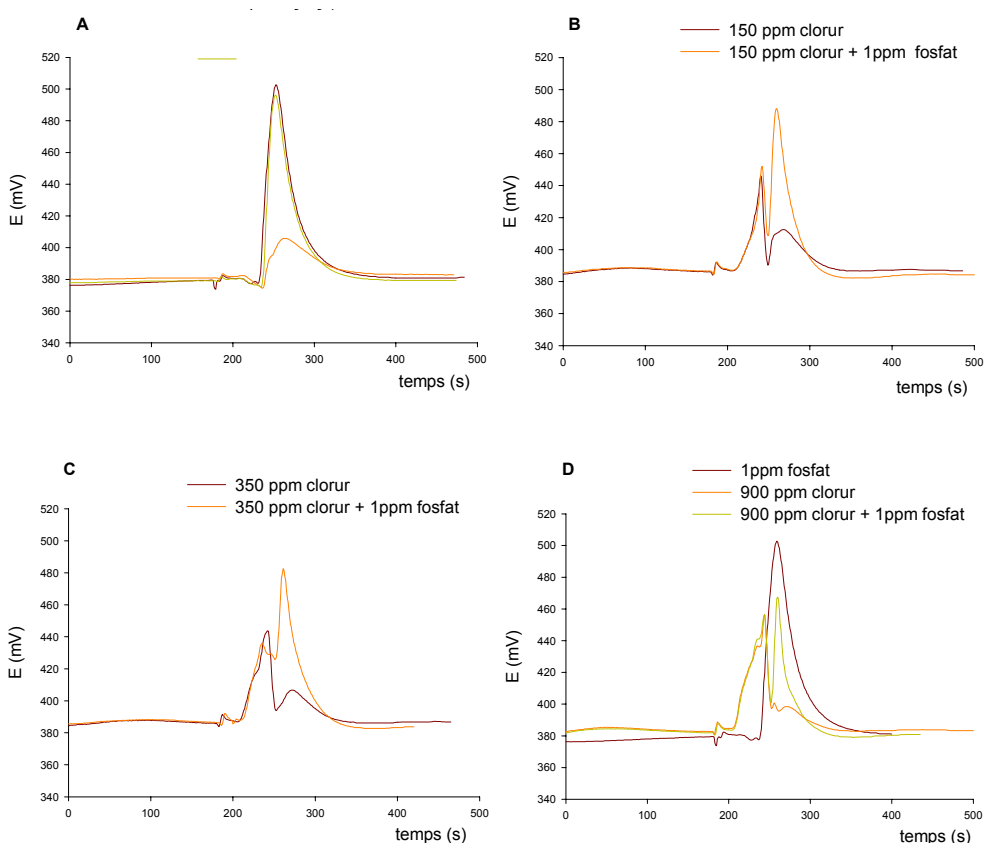


Figura 7.13: Efecte de la concentració de l'anió clorur sobre el procés de preconcentració. Registres dels pics obtinguts al preconcentrar mostres que contenen un fons d'anió clorur de concentració creixent.

A la Figura 7.14 es representa l'alçada de pic corresponent a l'ió clorur (1r pic eluit, Figura 7.14A) i a l'ió fosfat (2n pic eluit, Figura 7.14B) per a cada concentració avaluada.

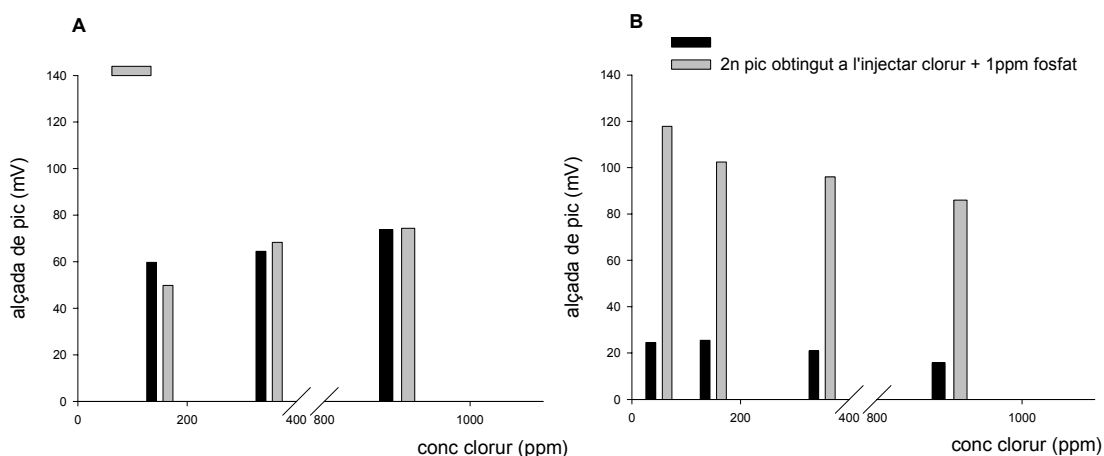


Figura 7.14: Efecte quantitatiu de l'anió clorur en el procés de preconcentració. Alçades de pic obtingudes en la preconcentració de diferents patrons de clorur, i patrons mixtes de clorur i fosfat.

Si es realitza un ajust lineal dels tres punts corresponents als senyals obtinguts en la preconcentració de l'anió clorur en absència de l'analit (Figura 7.14A), s'obté la següent expressió:  $E=16.8 \cdot \log(X) + 22.6$  ( $r=0.98$ ). Aquest fet indica que l'elèctrode respon a variacions en la concentració d'ió clorur, prèvia preconcentració, amb una sensibilitat de 17 mV/dèc. en l'interval de concentració assajat. L'alçada de pic obtinguda per a la mostra de 150 ppm d'ió clorur és de 60 mV mentre que l'aigua bidestil·lada pren un valor de 47 mV, per tant, el límit de detecció d'aquesta espècie es situaria al voltant dels 100 ppm.

En la Figura 7.14B, on es representa l'alçada de pic corresponent a l'elució de l'ió fosfat (1 ppm en presència d'un fons iònic de clorur) s'observa una disminució de potencial a mesura que augmenta la concentració de fons de l'ió clorur. Si es realitza l'ajust lineal dels tres últims punts, corresponents a les dissolucions de concentració 150, 350 i 900 ppm de clorur, s'obté una sensibilitat de -21 mV/dèc. La disminució de potencial es relaciona directament amb la interferència que causa un augment de la concentració d'ió clorur en el procés de preconcentració de la mostra. L'ió clorur i l'ió monohidrogenfosfat competeixen pels llocs actius de la resina i una major concentració de clorur impedeix l'adsorció de l'ió fosfat. Aquest fet origina la disminució en l'alçada de pic corresponent a l'analit d'interès.

#### ANIÓ SULFAT

Es realitza un estudi similar per a l'anió sulfat seguint el mateix procediment que en l'apartat anterior. S'avalua un interval de concentracions de 50 a 300 ppm de l'ió  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En la Figura 7.15 s'han representat els registres obtinguts en cada anàlisi. Es compara la forma del pic de les mostres que contenen fosfat en un fons d'ió sulfat amb aquelles que tan sols presenten el fons interferent. Es pot observar l'aparició d'un doble pic cromatogràfic poc resolt, en alguns casos una petita esquena (variacions de pH, concentració d'hidrogenfitalat...). De nou, la superposició dels registres obtinguts per a cada parell de patrons mostra que l'ió fosfat és eluït en segona posició i que és l'ió sulfat el primer en ésser detectat.

S'observa una disminució de la resposta del sensor d'aproximadament 10 mV en l'interval de concentracions de 50 a 300 ppm d'ió sulfat. Existeix, però, una relació no lineal entre l'alçada de pic i el logaritme de la concentració d'ió sulfat per a les mostres que contenen 1 ppm d'ió fosfat. Els últims tres punts experimentals corresponents a concentracions de 200, 250 i 300 ppm presenten la mateixa alçada de pic (Figura 7.16B).

La variació en l'alçada de pic sembla estar relacionada amb l'etapa de preconcentració més que amb la detecció potenciomètrica de l'elèctrode. La presència d'aquesta espècie aniònica amb dues càrregues negatives provoca una petita disminució del factor de preconcentració de l'ió fosfat, degut a la competència d'ambdues espècies per a un mateix lloc de bescanvi.

Tenint en compte que la concentració promig de sulfat en aigües de riu, de forma general, oscil·la entre 100 i 250 ppm, variacions dins d'aquest interval en funció de la procedència de la mostra no suposaran una interferència significativa en la mesura potenciomètrica.

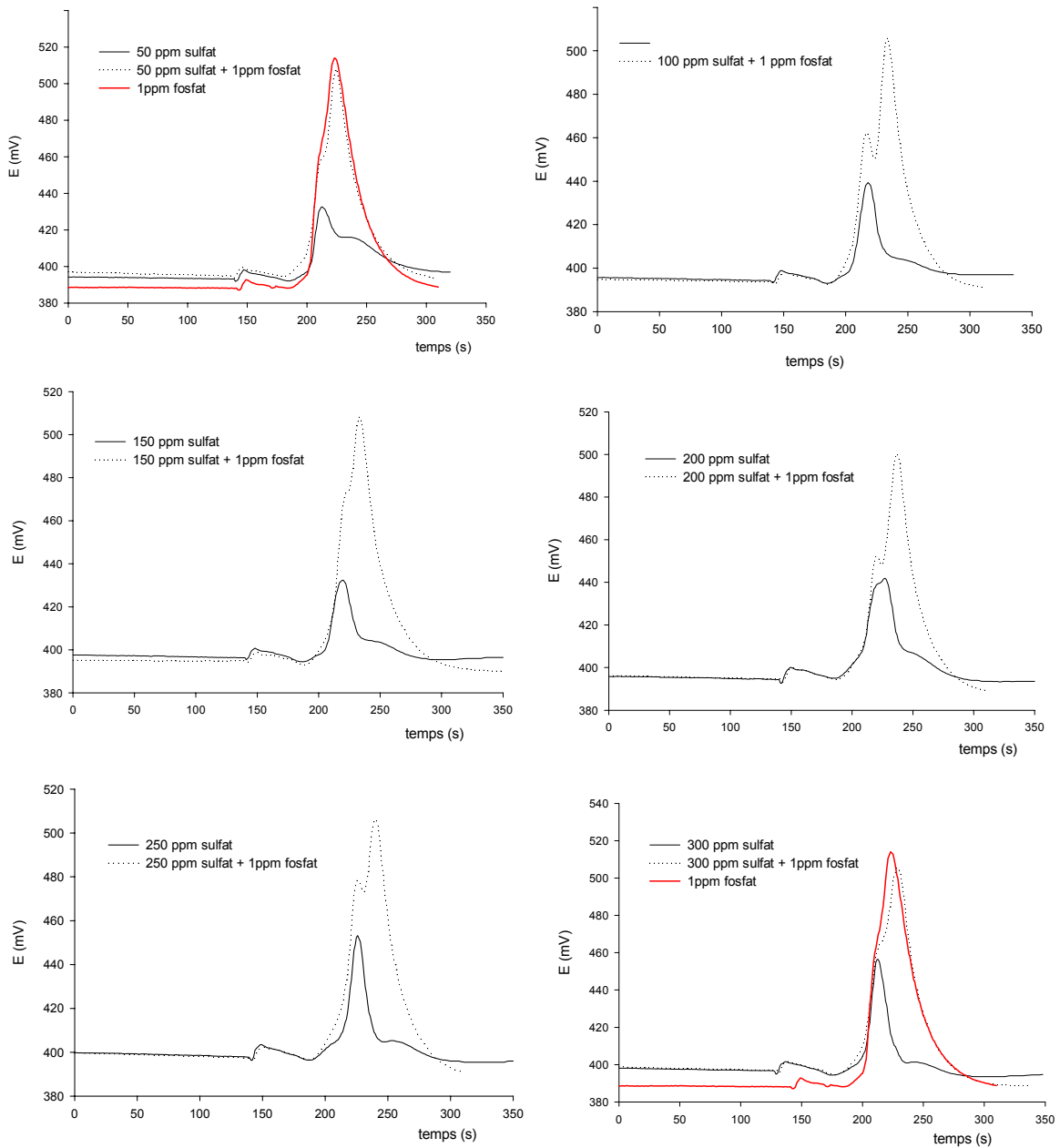


Figura 7.15: Efecte de l'anió sulfat sobre el procés de preconcentració. Registres obtinguts per a cadascuna de les mostres preconcentrades.

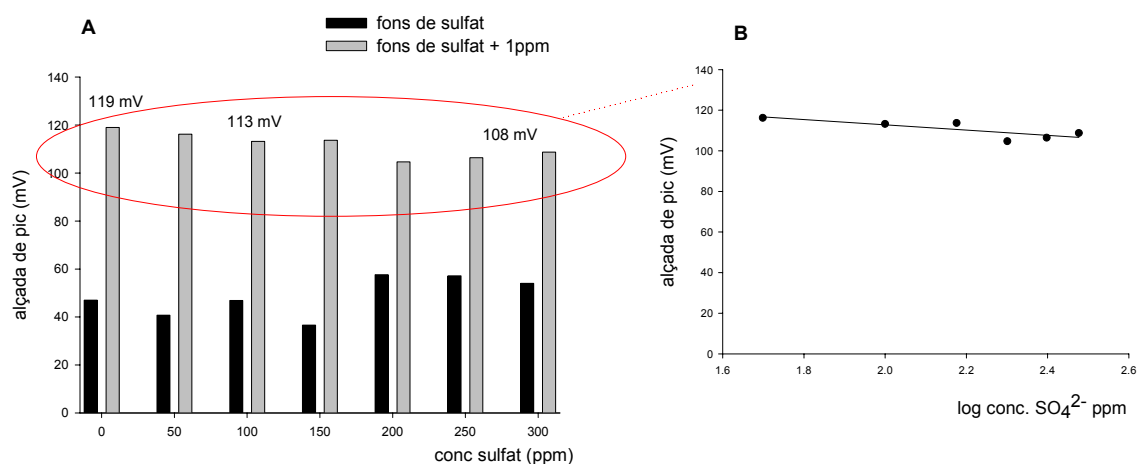


Figura 7.16: Alçades de pic per a cadascun dels registres. El senyal del zero correspon a la preconcentració d'un patró de fosfat de concentració 1 ppm i el senyal correspon a la preconcentració d'aigua bidestil·lada.

Quan la concentració de sulfat oscil·la entre 50 i 150 ppm (vegeu alçada de pic corresponent al fons de sulfat, Figura 7.16 A), el senyal obtingut no difereix significativament del blanc realitzat amb aigua bidestil·lada (senyal del zero). Quan la concentració augmenta fins a 200 ppm s'observa un increment de 8-9 mV respecte al senyal obtingut per a l'aigua bidestil·lada, senyal que es manté constant per a concentracions de 200, 250 i 300 ppm amb un valor d'alçada de pic de 55 mV aproximadament. Aquest fet mostra que l'elèctrode no respon de forma nernstiana a canvis en la concentració d'ió sulfat. El senyal de l'aigua bidestil·lada s'associa a variacions en la concentració de l'hidrogenfitalat i/o pH respecte a la línia base que són detectats per l'elèctrode.

#### ANIÓ HIDROGENCARBONAT

Finalment, es procedeix a l'avaluació de l'anió hidrogencarbonat. Estudis realitzats en la caracterització prèvia de la resposta de l'elèctrode mostren que aquest anió interfereix en la mesura potenciomètrica (vegeu §6.5). Tot i que es troba en l'última posició en la sèrie de selectivitat del material adsorbent, és necessari avaluar l'efecte que origina en el procés de preconcentració, i posteriorment, en el procés de detecció.

D'igual manera que en els apartats anteriors, es comparen patrons d'hidrogencarbonat amb patrons mixtes que contenen el mateix fons d'ió hidrogencarbonat més 1 ppm d'ió fosfat. S'avalua un interval de concentracions que varia de 150 a 600 ppm. En la Figura 7.17 s'ha representat els registres obtinguts per a cadascuna de les concentracions assajades.

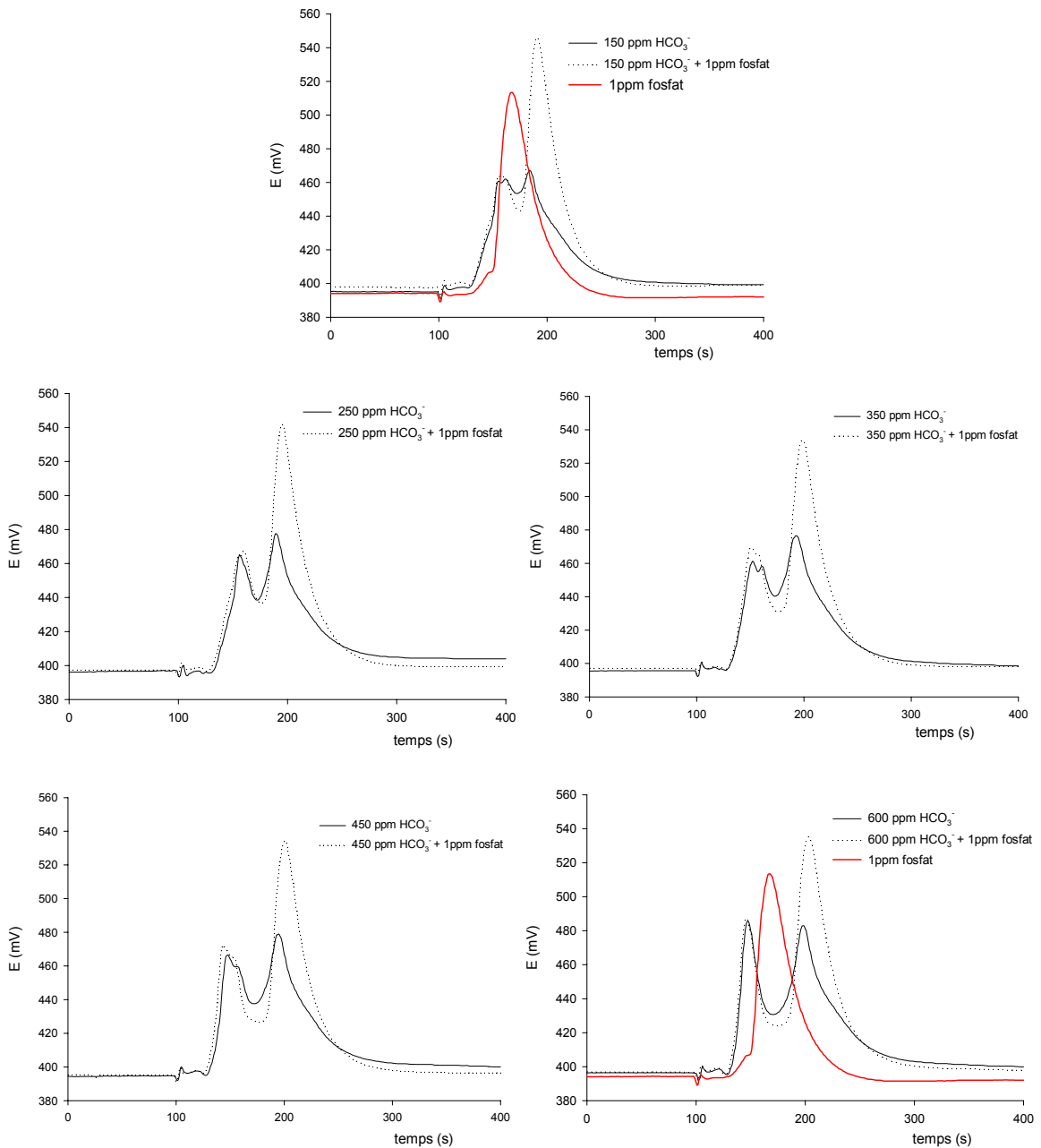


Figura 7.17: Efecte de l'anió hidrogencarbonat sobre el procés de preconcentració.

S'observa l'aparició d'un doble pic, tant per a les mostres d'hidrogencarbonat com per als patrons mixtes. L'hidrogencarbonat origina un doble pic en la resposta potenciomètrica que es fa més notable a mesura que augmenta la concentració d'aquest anió.

La superposició dels registres mostra de nou que l'ió fosfat és eluit en segona posició, i es pot observar una perfecta concordança en el primer pic eluit entre les mostres que contenen fosfat i els patrons d'hidrogencarbonat. Aquest fet ens indica que l'ió hidrogencarbonat és eluit



parcialment en primera posició: l'alçada de pic augmenta a l'augmentar la concentració de diòxid de fòsfor.

D'igual forma, té lloc un desplaçament en el temps d'aparició del màxim corresponent a l'elució de l'ió fosfat a mesura que augmenta la concentració de fons de l'ió hidrogencarbonat. També s'observa un desplaçament respecte a la posició del màxim obtingut al preconcentrar una mostra de 1 ppm d'ió fosfat.

Al comparar les alçades de pic corresponents a l'elució de l'ió hidrogencarbonat (1r pic eluït) de les mostres que contenen o no l'ió fosfat (Figura 7.18A) s'observa com no existeixen diferències significatives en el senyal obtingut. Es comprova que l'anió interferent és parcialment eluït en primera posició i que l'alçada de pic augmenta de forma molt lleu a mesura que augmenta la concentració de l'anió hidrogencarbonat, increment que es fa més notable per a una concentració de 600 ppm d'hidrogencarbonat.

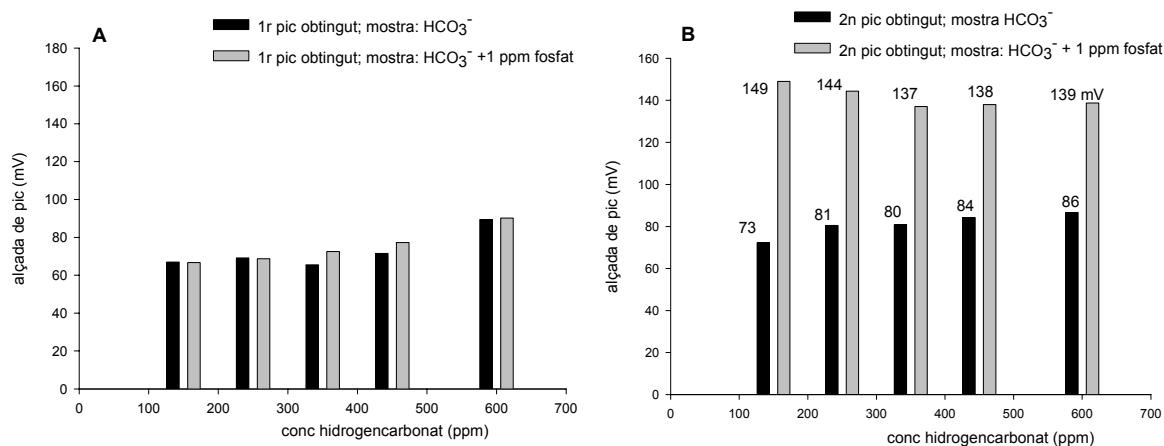


Figura 7.18: Alçades de pic per a cadascun dels registres.

El senyal corresponent al segon pic eluït al preconcentrar dissolucions patró d'hidrogencarbonat (Figura 7.18B) roman pràcticament constant per a concentracions entre 250 i 600 ppm, el que sembla indicar que la variació en el potencial no està relacionada de forma directa amb la concentració de l'espècie  $\text{HCO}_3^-$ . L'aparició d'aquest doble pic podria estar associada a variacions de pH durant el procés d'elució. Aquesta variable intervé directament en la protonació de l'amina primària que actua com a bescanviador, tot i que a pH inferior a 8 el grup amina es troba totalment protonat ( $\text{pK}_a$  9.8). El pH també determina la quantitat d'hidrogencarbonat present. La preconcentració dels patrons té lloc al pH original de la mostra, aproximadament de 8, i l'elució es realitza amb hidrogenftalat a pH 4. Teòricament, a pH 4, l'hidrogencarbonat passaria a anhidrid carbònic, espècie no carregada. Estudis realitzats en el nostre grup de recerca<sup>[31]</sup> indiquen que es necessari treballar a un pH de 2.5 per transformar completament l'hidrogencarbonat a àcid carbònic. Tant l'hidrogencarbonat com

l'hidrogenftalat són àcids polipròtics i, tenint en compte el paper de l'hidrogenftalat en el mecanisme de resposta de l'elèctrode les variacions de senyal es podrien associar a canvis en l'espècie d'hidrogenftalat provocades per una variació de pH durant el procés d'elució.

Si ens fixem en la interferència provocada per l'ió  $\text{HCO}_3^-$  sobre la resposta potenciomètrica de l'elèctrode, observem que s'obté un augment en l'alçada de pic per a mostres que presenten 1 ppm de l'anió fosfat en un fons d'ió hidrogencarbonat respecte al senyal obtingut al preconcentrar un patró de fosfat de concentració 1 ppm (Figura 7.17, Figura 7.18 B). L'alçada de pic és d'aproximadament 140 mV per a mostres amb un fons d'hidrogencarbonat de concentració 150-600 ppm mentre que per un patró 1 ppm de fosfat l'alçada de pic obtinguda és de 119 mV. Es corrobora l'efecte de l'ió hidrogencarbonat sobre la resposta potenciomètrica de l'elèctrode de cobalt, tal i com havia mostrat l'estudi realitzat en un sistema en continu (§ 6.5). Tot i així, variacions de concentracions de dit anió entre 250 i 600 ppm no modifiquen el senyal obtingut que oscil·la entre 144 i 137 mV (Figura 7.18B), entre 18 i 25 mV més que el senyal de referència.

#### CONCLUSIONS

- És factible la preconcentració de l'anió fosfat en matrius iòniques de sulfat, clorur, nitrat i hidrogencarbonat d'elevada concentració. Existeix, però, un efecte d'aquests anions en el procés de preconcentració. Els anions clorur i sulfat competeixen pels llocs actius de la resina disminuint el factor de preconcentració de l'analit d'interès. Això és tradueix en una disminució en l'alçada de pic corresponent a l'anió fosfat. L'anió hidrogencarbonat és el responsable de l'aparició d'un desdoblament del senyal degut possiblement a canvis de pH durant el procés d'elució, canvis que són detectats per l'elèctrode. No obstant això, considerant que les mostres reals presenten una matriu amb una concentració promig d'anions clorur, sulfat i hidrogencarbonat de l'ordre de 100-400 ppm, 100-200 ppm i 200-300 ppm respectivament, sembla factible la preconcentració de fosfat si es preparen patrons de calibratge incloent un fons iònic adequat. Això és viable gràcies a que petites variacions en la concentració d'aquests anions en funció de la procedència de les mostres no sembla influir de forma significativa en el senyal mesurat. Aquesta possibilitat s'avaluarà posteriorment en l'anàlisi de mostres reals.
- Per a realitzar el calibratge del sistema es preparen patrons de concentració variable de l'anió  $\text{HPO}_4^{2-}$  i fixa dels ions:  $\text{Cl}^-$  (350 ppm),  $\text{SO}_4^{2-}$  (200 ppm),  $\text{HCO}_3^-$  (250 ppm),  $\text{NO}_3^-$  (15 ppm).

Finalment, s'optimitzen les condicions operacionals del procés de preconcentració. S'avalua la concentració de la dissolució d'elució i el seu cabal, així com el cabal de la mostra i el procés de regeneració de la resina per a una nova anàlisi. Amb la finalitat de millorar el factor

de preconcentració també s'optimitza la quantitat de resina. Els resultats obtinguts es mostren en els següents apartats.

#### 7.4.4 Optimització de l'etapa d'elució

Quan la preconcentració es realitza en línia, les característiques cinètiques del procés són molt més importants que en els processos en discontinu. L'existència d'un equilibri dinàmic fa necessari escollir un tipus d'eluent que, a una concentració adequada, garanteixi una elució quantitativa dels analits a fi de què no existeixin pèrdues en el factor d'enriquiment o en l'eficiència de la preconcentració.

El volum i concentració d'eluent que permeten una bona elució depèn de la naturalesa dels ions, de la seva valència i de la seva afinitat per la resina. Alhora, el volum d'eluent necessari per assolir una elució quantitativa augmenta significativament amb el volum del grànul de la resina. Per a una resina de gra fi, com és el nostre cas, es requereix un volum menor i una concentració també menor. Això és degut a què aquestes presenten una major superfície de contacte que afavoreix la interacció entre fase mòbil i fase estacionària<sup>[29]</sup>.

El procés d'elució es realitza inicialment amb una dissolució d'hidrogenftalat de potassi de concentració 0.025 M amb un pH original de 4. L'espècie  $\text{HPO}_4^{2-}$ , prèviament preconcentrada, és desadsorbida al ser neutralitzada una de les seves càrregues. L'espècie formada,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , té menys afinitat per la resina. A la Figura 7.19 s'esquematitza el suposat mecanisme de bescanvi que té lloc.

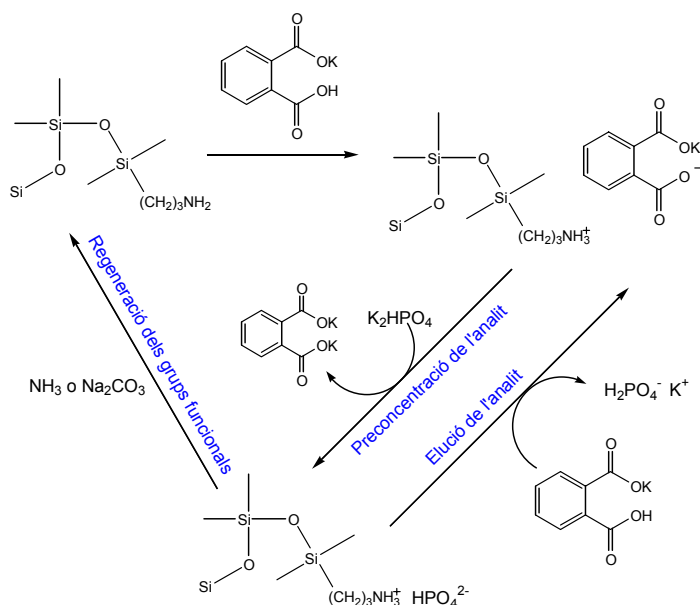


Figura 7.19: Esquema del procés de preconcentració/elució de l'analit i regeneració dels grups funcionals de la resina.

Per estudiar la influència de la concentració de l'hidrogenftalat de potassi sobre la seva capacitat com a eluent, es preconcentren 9.6 ml de diferents dissolucions patró de monohidrogenfosfat de potassi. En la Figura 7.20 s'han representat les corbes de calibratge obtingudes en funció de la concentració de la dissolució d'eluent emprada.

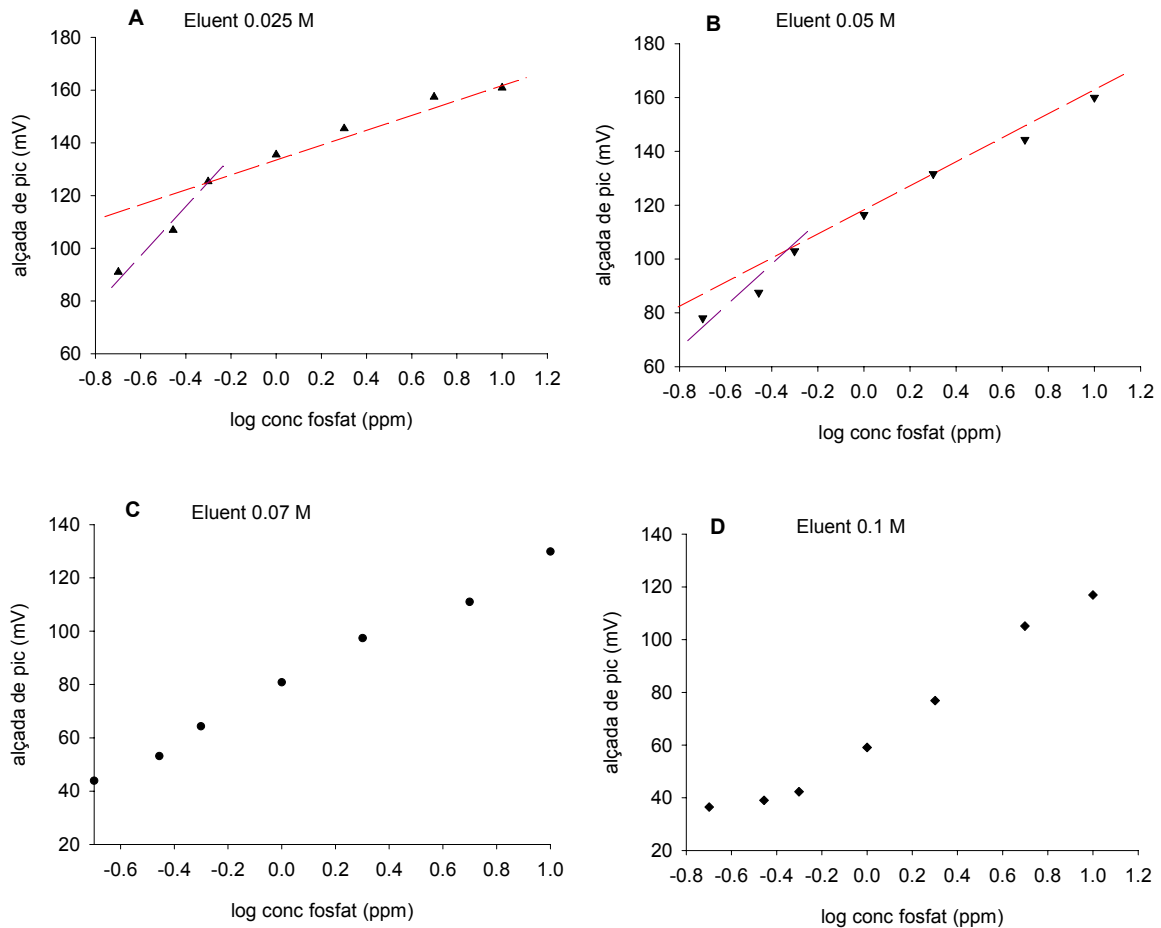


Figura 7.20: Corbes de calibratge obtingudes emprant diferents concentracions d'hidrogenftalat de potassi en el procés d'elució.

A fi d'interpretar els resultats cal tenir present els següents aspectes: la capacitat de preconcentració de la resina vers l'anió fosfat ha de ser prou elevada per obtenir un factor de preconcentració que permeti a l'elèctrode detectar l'espècie d'interès a les mostres reals; l'elució ha de ser eficient i quantitativa; i finalment, l'elèctrode selectiu ha de permetre diferenciar entre senyals de baixa concentració, és a dir, el sensor ha de ser prou sensible i presentar un baix límit de detecció.

Les corbes de calibratge amb un canvi de pendent (Figura 7.20A i B) podrien estar relacionades amb una etapa de preconcentració no efectiva. Com mostra la Figura 7.20A, quan es realitza l'elució amb una dissolució d'hidrogenftalat de concentració 0.025M, caldria esperar un senyal major en la preconcentració de patrons de concentració inferior a 1 ppm, fet

que es pot associar a una elució inefectiva possiblement degut a problemes cinètics. Durant el procés d'elució dels analits un augment de la concentració de l'àcid augmenta la velocitat d'elució degut al desplaçament de l'equilibri de bescanvi iònic provocat per l'efecte màssic. Quan la força iònica de l'eluent és suficientment elevada com per desadsorbir els primers anions, es genera un front iònic que és el que s'encarrega d'arrossegar i desadsorbir a la resta d'ions. En aquestes condicions, es pot dir, que l'elució és eficient i quantitativa. Quan la concentració d'hidrogenftalat és superior a 0.05 M no sembla existir cap problema en l'etapa de preconcentració i elució de la mostra. La no resposta a baixes concentracions quan la dissolució d'eluent és de 0.1 M està relacionada directament amb l'increment del límit de detecció del sensor provocat per l'efecte interferent de l'hidrogenftalat.

A continuació, en la Figura 7.21, es comparen les alçades de pic en funció de la concentració de la dissolució d'elució. Es pot observar clarament l'efecte que causa l'hidrogenftalat en la detecció potenciomètrica. Quan s'utilitza una concentració de 0.025 M, prèviament optimitzada en el sistema de flux, obtenim la major alçada de pic. En augmentar la concentració de la dissolució d'elució, el senyal va disminuint degut a l'interferència de l'hidrogenftalat en la resposta de l'elèctrode (§6.2).

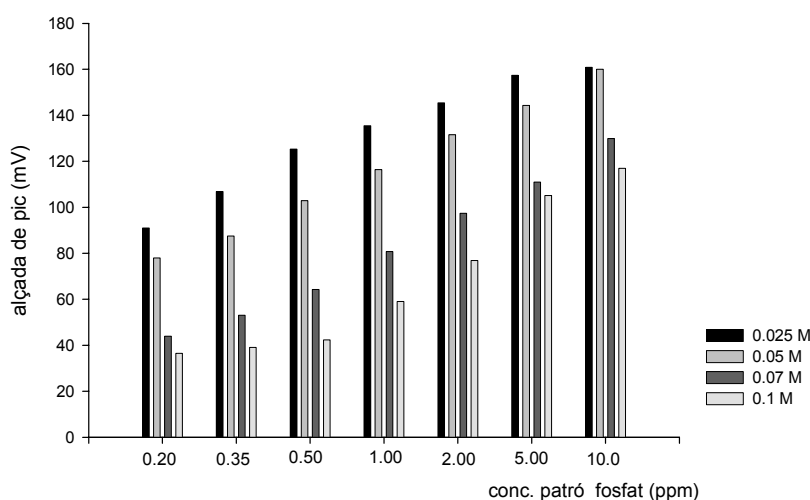


Figura 7.21: Alçades de pic obtingudes en funció de la concentració d'hidrogenftalat.

S'utilitza com a criteri per definir la concentració d'eluent adequada no solament el senyal obtingut sinó també la repetitivitat en la mesura i la capacitat de regeneració de la columna, així com, la compatibilitat de la dissolució escollida amb el sistema detector. En funció d'aquestes variables s'escull com a eluent una dissolució 0.07 M d'hidrogenftalat de potassi. Quan es treballa en aquestes condicions experimentals, s'obté una bona elució i regeneració de la columna de preconcentració, i a més, el límit de detecció millora respecte l'obtingut amb una la dissolució 0.1 M.

Cal comentar que, al treballar amb una solució d'elució de concentració 0.07 M no s'obtenen els dobles pics que s'obtenien en l'estudi d'interferències emprant hidrogenftalat de potassi 0.025 M (vegeu §7.4.3). Això és conseqüència del canvi de condicions experimentals del procés d'elució i segurament per l'efecte de l'hidrogenftalat en el procés de detecció.

#### EFFECTE DEL CABAL D'ELUCIÓ

El cabal d'elució és un factor molt important en els sistemes que incorporen una etapa de preconcentració en línia ja que determina el temps de contacte entre eluent i els llocs actius de la resina. D'aquest temps depèn que es produeixi o no la adequada desadsorció de l'analit. Per altra banda, el cabal d'elució defineix també el temps d'anàlisi<sup>[22]</sup>. Aquests fets ens obliguen a assolir un compromís entre temps d'anàlisi i eficiència d'elució.

Es va realitzar un estudi a dos cabals d'elució diferents, concretament a 1.6 i 0.8 ml/min. Com s'ha mencionat anteriorment, la velocitat de difusió dels diferents contraions es veu influenciada per la presència d'altres anions<sup>[29]</sup>. Una dissolució amb una elevada concentració d'electrolits pot alterar la sorció de l'analit d'interès, principalment si aquest es troba en menor concentració que els ions potencialment interferents. Per tant, l'estudi de la velocitat de l'etapa d'elució es realitza amb patrons de monohidrogenfosfat i amb mostres sintètiques que contenen un fons iònic de concentració 350 ppm d'ió clorur, 200 ppm d'ió sulfat, 15 ppm d'ió nitrat i 250 ppm d'ió hidrogencarbonat. A la Figura 7.22 s'han representat les alçades de pic obtingudes en cadascuna de les condicions avaluades.

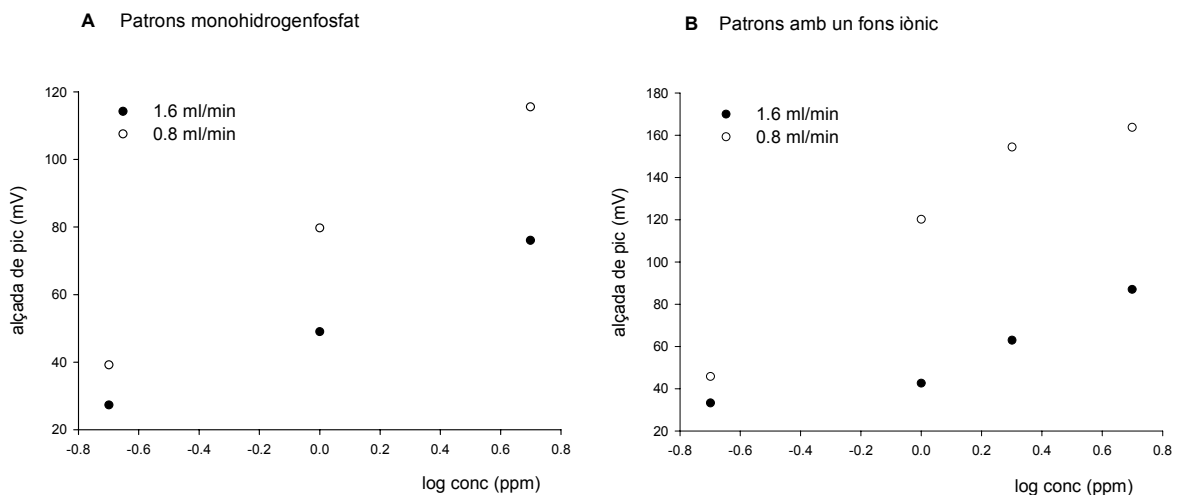


Figura 7.22: Corbes de calibratge realitzades a diferent cabal d'elució: 1.6 ml/min i 0.8 ml/min. (A) Alçada de pic corresponent a patrons de monohidrogenfosfat i (B) Alçada de pic corresponent a patrons amb un fons iònic.

D'acord amb els resultats obtinguts, a mesura que el cabal d'elució augmenta, disminueix l'alçada de pic. A l'augmentar el cabal disminueix el temps de contacte amb la resina, amb la conseqüent disminució del senyal. També s'ha de tenir present que la disminució del cabal

incrementa la dispersió/dilució de l'analit camí al detector el que afecta al senyal proporcionat per aquest.

Com mostra la Figura 7.22A, al treballar amb un cabal d'elució de 0.8 ml/min, no tan sols l'alçada de pic és major sinó que també augmenta la sensibilitat. Així, s'obtenen pendents de 50 i 40 mV/dèc. per a cabals de 0.8 i 1.6 ml/min, respectivament.

Quan l'estudi es realitza amb una matriu sintètica (Figura 7.22B), a part de la disminució en l'alçada de pic quan el cabal augmenta, també s'observa, a cabals baixos, una elució no efectiva per a concentracions d'ió fosfat elevades. La corba de calibratge mostra una gran sensibilitat en la zona de concentracions de 0.2 a 2 ppm, mentre que quan la concentració augmenta es perd la linealitat. Contràriament, quan la velocitat d'elució és de 1.6 ml/min, el límit de detecció augmenta, situant-se a 0.28 ppm (ajust no lineal de la corba de calibratge obtinguda) però es manté la linealitat fins a concentracions de 5 ppm d'ió hidrogenfosfat amb una sensibilitat de 40 mV/dèc.

Es continua l'estudi seleccionant un cabal d'elució de 1.6 ml/min. Aquest cabal ens proporciona un bon senyal analític i freqüència d'anàlisi adequada mantenint un consum de reactius raonable. Alhora, ens permet abastar un interval de concentració més ampli amb el que es dota al sistema de major versatilitat. Tot i així, el límit de detecció que hem assolit fins al moment es troba una mica per sobre dels límits establerts, per tant, en funció de la concentració de fosfat que presentin les mostres reals es podrà modular el cabal de l'elució i treballar en un interval més estret de concentracions.

#### **7.4.5 Optimització de les dimensions de la columna i del temps de preconcentració**

Les dimensions de la columna influeixen de forma significativa en el desenvolupament de l'analitzador final i estan relacionades amb altres paràmetres, tal com: velocitat de mostreig, factor de preconcentració, especificitat i efecte de les interferències d'altres anions<sup>[32]</sup>.

Segons Samuelson<sup>[29]</sup> i per a un adequat funcionament, el diàmetre de la columna ha de ser 20 vegades major que el diàmetre de les partícules de resina. S'arriba a aquest compromís per evitar l'efecte túnel o flux irregular que pot tenir lloc quan la resina presenta un volum de partícula massa gran<sup>[22][29]</sup>. Així doncs, al utilitzar columnes amb diàmetre intern petit és aconsellable també que s'utilitzin resines amb un tamany de partícula més petit.

Un altre aspecte a considerar fa referència a l'equilibri dins de la columna. En una columna de menor dimensió, l'equilibri entre la fase líquida i la fase sòlida ocorre ràpidament, considerant-se que l'equilibri és sempre puntual, el que evita la dispersió. Per altra banda, quan la dimensió de la columna és molt gran, s'obtenen senyals menors a les esperades. Això indica que el factor preponderant és la dispersió causada per un major volum mort de columna.

S'avaluen columnes que presenten un diàmetre intern de 1.8 mm i una longitud de 3.2, 5, 6 i 8 cm. Es realitzen corbes de calibratge amb patrons que contenen un fons iònic de 350 ppm d'ió clorur, 250 ppm d'ió hidrogencarbonat, 15 ppm d'ió nitrat i 200 ppm d'ió sulfat i es cobreix un interval de concentracions de 0.2 a 5 ppm d'ió monohidrogenfosfat. Els resultats experimentals obtinguts es mostren en la Figura 7.23.

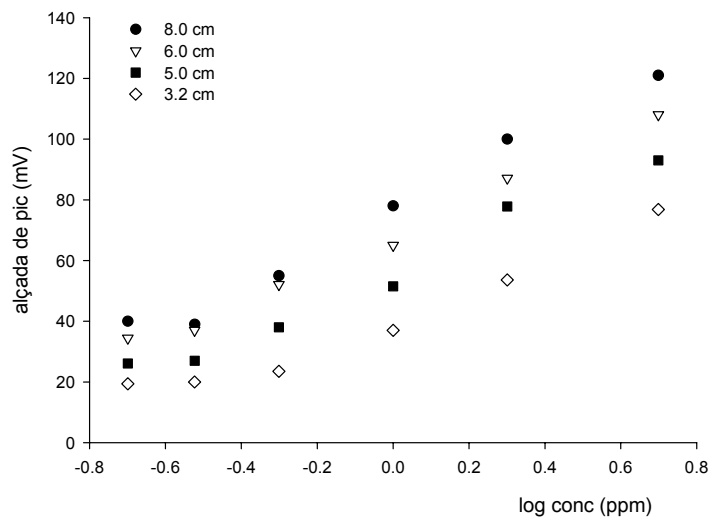


Figura 7.23: Estudi de les dimensions de la columna de preconcentració. Corbes de calibratge obtingudes amb columnes de diferent longitud (diàmetre intern 1.8 mm).

Les columnes de longitud intermitja presenten un excés de resina necessari per a promoure el bescanvi iònic sense que s'assoleixi el punt de ruptura. Aquest excés pot ser necessari per garantir una sorció quantitativa dels analits. Contràriament, una columna amb dimensions massa grans presenta un volum mort que pot provocar una major dispersió de l'analit, i per tant, una disminució del senyal esperat. En el nostre cas es selecciona una resina de longitud 6 cm ja que ens permet millorar tant el factor de preconcentració com el límit de detecció, respecte a les columnes de 3.2 i 5 cm de longitud (Taula 7.5). A l'emprar la columna de 8 cm de longitud, tot i que s'observa un augment en l'alçada de pic (Figura 7.23) no s'obté una millora en el límit de detecció. A més, respecte a la columna de 6 cm, no existeixen diferències en les alçades de pic obtingudes a concentracions baixes d'analit.



Taula 7.5: Estudi de les dimensions de la columna. Paràmetres de calibratge obtinguts al realitzar un ajust no lineal de les dades experimentals.

Longitud de la columna (cm)	Ordenada a l'origen (mV)	Pendent (mV/dèc.)	Límit de detecció aparent Terme c (ppm)
8	73.7 (9.3)	70.7 (16.5)	0.2 (141.2)
6	63.2 (8.1)	64.5 (13.1)	0.14 (91.3)
5	49.1 (15.8)	65.0 (24.5)	0.2 (130.9)
3.2	13.4 (98.9)	82.8 (18.6)	0.9 (45.5)

\*ajust no lineal  $y=a+b\cdot\log(x+c)$ . La dada entre parèntesi indica el coeficient de variació en tant per cent (CV%).

Altres paràmetres a optimitzar són el temps de preconcentració i el cabal de mostra, que en definitiva ens determinen el volum de mostra preconcentrat. Volums elevats permeten obtenir factors de preconcentració majors però això implica una disminució de la freqüència d'anàlisi. Aquest fet és una de les principals desavantatges dels sistemes de flux que incorporen una etapa de preconcentració en línia. Volums elevats de mostra a preconcentrar limiten l'obtenció d'informació en temps real. Com a compromís, es fixa un temps òptim de preconcentració de 180 s, el qual permet assolir un bon senyal analític en termes de límit de detecció i sensibilitat, alhora que ens permet una adequada freqüència d'anàlisi.

Quan el bescanvi iònic té lloc en continu, la posició de l'equilibri és contínuament alterada degut a diversos factors, com la velocitat de preconcentració i la cinètica que controla el procés de bescanvi. Aquests paràmetres influencien en la velocitat a la qual s'assoleix l'equilibri local en l'interior de la columna<sup>[32]</sup>. Per tant, el guany de sensibilitat proporcionat per l'augment del volum de mostra preconcentrat assolit a l'incrementar el cabal de preconcentració es veu parcialment compromès per la reducció en l'eficiència de retenció. Altes velocitats, inevitablement causen una retenció incompleta de l'analit, doncs no hi ha temps suficient per què s'estableixi un bon contacte entre mostra i llocs actius<sup>[22]</sup>. Cal també considerar que assolir una retenció total de l'analit en presència d'anions interferents es quasi bé impossible. Davant la necessitat d'arribar a un compromís, i aprofitant la reproductibilitat que és possible aconseguir en sistemes de flux<sup>[22]</sup>, s'optà per un cabal de mostra de 1.6 ml/min. En aquestes condicions es preconcentren, en 3 minuts, 4.8 ml de mostra o patró en cada anàlisi.

Finalment, les condicions optimitzades es resumeixen en la Taula 7.6.

Taula 7.6: Paràmetres d'operació de l'analitzador AQUAFOS.

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 <sub>2</sub>
<i>Dissolució de neteja</i> aigua bidestil·lada: 1.6	Estabilització: 180 Elució: 180 Regeneració: 60	<i>Patrons interns</i> Presenten un fons iònic de 350 ppm Cl <sup>-</sup> ; 200 ppm SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; 250 ppm HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 15 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Mostra i patrons interns: 1.6		

## 7.5 OPTIMITZACIÓ DELS PATRONS DE CALIBRATGE

En aquest apartat es pretén avaluar quina és la influència en la resposta potenciomètrica de la variació en la concentració dels anions que constitueixen els patrons de calibratge, amb la finalitat de seleccionar la composició òptima d'aquests en el futur analitzador.

L'estudi d'interferències presentat en l'apartat 7.4.3 mostra l'efecte de cadascun dels anions per separat tant en el procés de preconcentració com en el de detecció. Ara es pretén avaluar l'efecte conjunt de tots ells. Tenint en compte que les mostres mediambientals a monitoritzar presenten sempre una matriu que conté clorur, nitrat, sulfat i hidrogencarbonat, s'avalua quin efecte provoca la variació d'un dels anions que constitueixen la matriu. Basant-nos en els resultats obtinguts anteriorment, s'avaluen els anions clorur, sulfat i hidrogencarbonat en el mateix rang de concentracions que l'estudi d'interferències (vegeu §7.4.3).

La composició de l'aigua de riu oscil·la al llarg de la seva conca, enriquint-se en diversos components a mesura que passa pels diferents municipis. Els analitzadors es situaran en punts més o menys conflictius on la matriu de la mostra pot presentar variacions apreciables en la concentració dels ions clorur, nitrat, sulfat i hidrogencarbonat. A fi de què l'equip final guanyi en robustesa i simplicitat cal avaluar quin és l'efecte que provoquen variacions en la concentració dels anions presents de forma majoritària en aigua de riu per seleccionar adequadament els patrons d'autocalibratge del sistema. És important, tot i que això impliqui una certa pèrdua d'exactitud en els resultats, definir unes úniques condicions experimentals del procés d'anàlisi que permetin la mesura d'una gran varietat de mostres a fi de facilitar el manteniment dels equips instal·lats a camp.

Amb aquest objectiu, s'analitzen les dades del riu Ter i Llobregat dels últims anys a fi de definir l'interval de concentracions dels ions clorur, sulfat, nitrat i hidrogencarbonat. L'anió que més variacions de concentracions presenta és l'ió clorur. Si bé la concentració oscil·la habitualment entre 100 i 400 ppm, en alguns casos aïllats s'han arribat a detectar concentracions de l'ordre de 900 ppm. L'anió sulfat i hidrogencarbonat presenten concentracions mitges de 100-200 ppm i 200-300 ppm, respectivament essent aquest últim el que presenta menys oscil·lacions.

Es preparen mostres sintètiques que contenen 1 ppm d'ió monohidrogenfosfat, 350 ppm d'ió clorur, 250 ppm d'ió hidrogencarbonat, 200 ppm d'ió sulfat i 15 ppm d'ió nitrat. Es varia la concentració d'un dels anions del fons salí, simulant que succeiria en casos extrems on la concentració d'un dels anions assolís valors molt elevats.

En l'estudi de l'anió clorur es selecciona un interval de concentració de 50 a 900 ppm, valors puntuals que ha assolit aquest anió en casos excepcionals. En la Figura 7.24 es mostren els resultats.

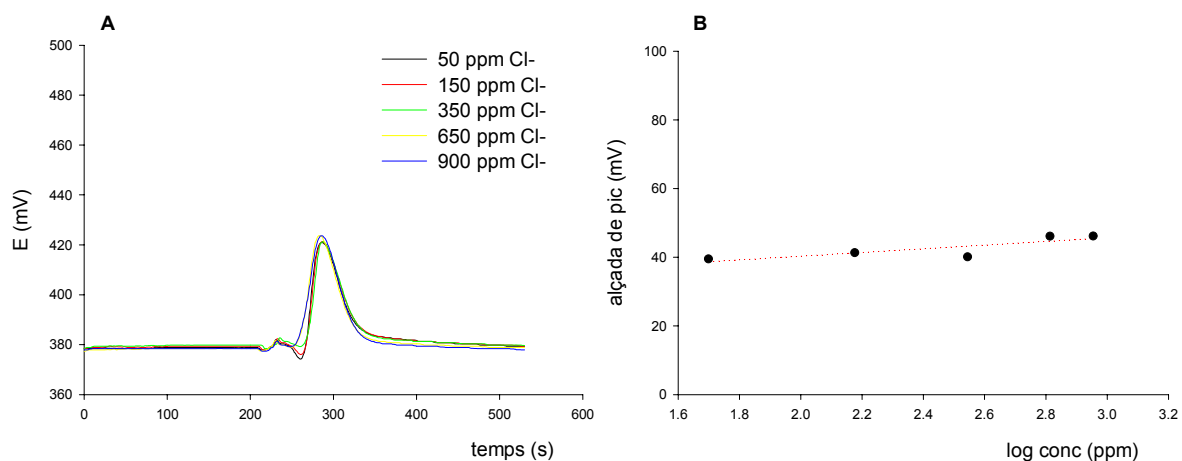


Figura 7.24: Efecte de l'anió clorur en la detecció potenciomètrica de l'ió monohidrogenfosfat.

Es pot concloure que l'anió clorur no interfereix en el procés de determinació de l'ió fosfat d'una mostra sintètica. S'observa un augment de potencial d'aproximadament 4 mV al passar d'una concentració de 50 ppm a 650 ppm d'ió clorur. El senyal no varia en l'interval de concentració de 650 a 900 ppm.

En l'estudi de l'anió sulfat es selecciona un interval de concentració de 50 a 500 ppm, tot i que, de forma general, la concentració de sulfat oscil·la entre 100 i 200 ppm.

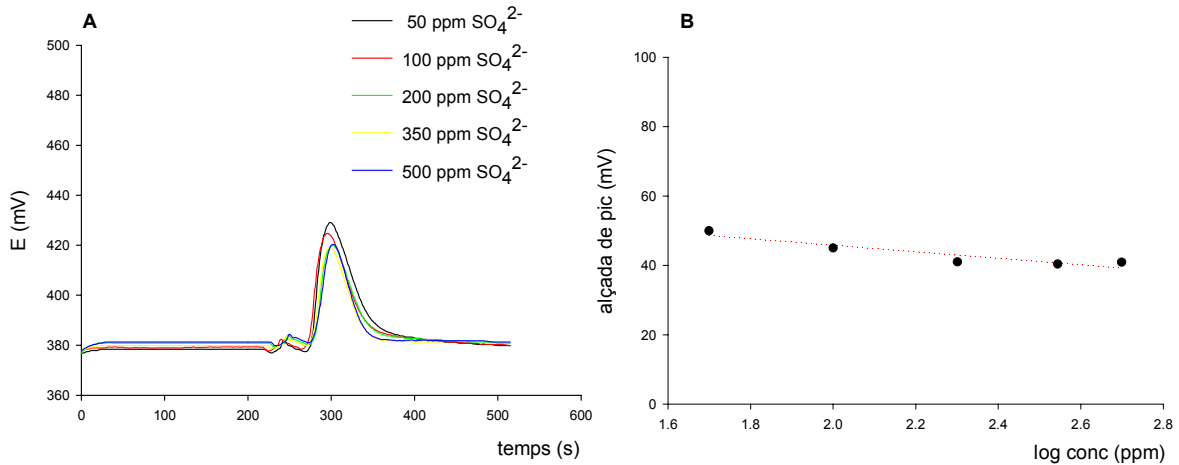


Figura 7.25: Efecte de l'anió sulfat en la detecció potenciomètrica de l'ió monohidrogenfosfat.

Els resultats, de nou, es corresponen amb els obtinguts en l'estudi d'interferències. En la Figura 7.25, s'observa una disminució en l'alçada de pic a l'augmentar la concentració de sulfat de 50 a 200 ppm, el que ens indica la competència d'aquest anió amb el monohidrogenfosfat pels llocs actius de la resina. Si es realitza un ajust lineal dels tres primers punts de la corba (Figura 7.25 B), s'obté una sensibilitat de  $-13$  mV/dèc. Tenint en compte la baixa sensibilitat obtinguda i considerant que, de forma general, l'anió sulfat es troba present en una concentració de entre 100 a 300 ppm en aigües de riu, les oscil·lacions dintre d'aquest interval de concentració no suposaran una interferència important en la determinació de l'anió fosfat.

Finalment, en l'estudi de l'ió hidrogencarbonat s'avalua un interval de concentració de 50 a 600 ppm. En la Figura 7.26 es mostren els resultats obtinguts.

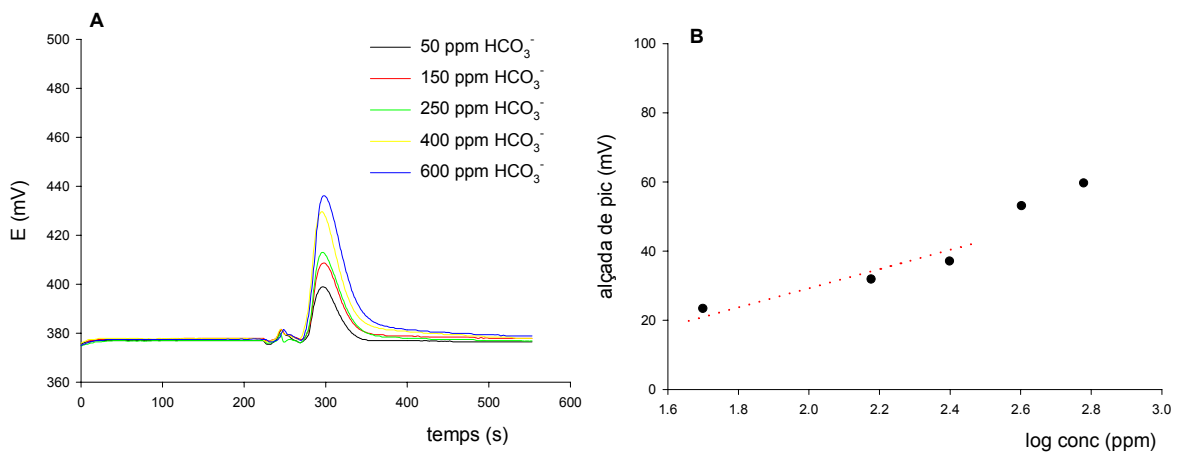


Figura 7.26: Efecte de l'anió hidrogencarbonat en la detecció potenciomètrica de l'ió monohidrogenfosfat.

Es comprova de nou l'efecte que l'hidrogencarbonat presenta sobre el procés de detecció de l'elèctrode. Si tenim en compte la concentració d'aquesta espècie en aigües superficials, al realitzar un ajust lineal en l'interval de concentracions obtenim un pendent de 19 mV/dèc. de 50 a 250 ppm. Donat que la seva presència és conseqüència de la dissolució natural de les roques carbonatades i de l'equilibri amb el CO<sub>2</sub> atmosfèric, no s'esperen canvis sobtats de concentració deguts a aportacions antropogèniques. Això, implica que la determinació de fosfat no es veurà afectada per oscil·lacions en la concentració de carbonats en l'interval entre 200 i 300 ppm.

En funció dels resultats obtinguts, es fixa la concentració del fons iònic dels patrons de calibratge tal i com s'ha mostrat en la Taula 7.6. En la validació de mostres reals de diferent procedència, es prestarà màxima atenció a la concentració de carbonats a fi de modular el fons iònic dels patrons de calibratge i canviar la seva composició si això fos necessari.

## 7.6 CARACTERITZACIÓ DELS PARÀMETRES DE RESPOSTA DEL SISTEMA

Amb l'objectiu d'avaluar l'eficiència del sistema de preconcentració es calcula el factor d'enriquiment o de preconcentració. Aquest es correspon al quocient entre el límit de detecció (terme c de l'equació no lineal emprada) del sistema directe i el límit de detecció obtingut amb el sistema que incorpora l'etapa de preconcentració. A la Taula 7.7 es mostren els calibratges obtinguts. Destacar que els paràmetres de calibratge del sistema que incorpora la columna de preconcentració en línia es corresponen als obtinguts amb l'analitzador en funcionament normal, és a dir, l'ajust no lineal de la corba de calibratge es realitza amb tres patrons, a fi de reproduir al màxim les condicions reals de mesura en règim autònom.

El factor de preconcentració no ens proporciona informació sobre l'eficiència del sistema, doncs un factor d'enriquiment elevat es podria obtenir preconcentrant un volum molt elevat de mostra. Amb aquest objectiu, *Fang et al.*<sup>[33]</sup> proposen que el factor de preconcentració s'associï a l'eficiència de preconcentració (CE), paràmetre que es correspon al producte del factor d'enriquiment per la freqüència d'anàlisi. En el nostre cas, es realitzen un màxim de 6 anàlisis per hora, amb un temps de preconcentració de 180 segons.

Taula 7.7: Factor d'enriquiment i eficiència de preconcentració.

Paràmetres de calibratge	Factor d'enriquiment i eficiència de preconcentració
<p><i>Sistema sense columna de preconcentració:</i>                      Sensibilitat: 44.3 mV/dèc.                      Límit de detecció: 6.0 ppm</p>	<p style="text-align: center;">FE = 26                      CE = FE·(f/60)=8</p>
<p><i>Sistema amb columna de preconcentració:</i>                      Sensibilitat: 53.7 mV/dèc.                      Límit de detecció: 0.23 ppm</p>	

Tenint en compte que l'analitzador està pensat per a realitzar anàlisis de mostra cada 30 o 45 minuts, els resultats obtinguts mostren que és factible assolir la freqüència de mostreig requerida per a l'analitzador amb un límit de detecció adequat per a determinació de fosfats de mostres d'aigua superficial.

## VII. BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Takeshita, I. Yoshida, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (1979): 2577.
- [2] I. Yoshida, R. Takeshita, K. Ueno, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1980** (1980): 220.
- [3] I. Yoshida, R. Takeshita, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57** (1984): 54.
- [4] I. Yoshida, M. Nishimura, K. Matsuo, K. Ueno, *Sep. Sci. Technol.*, **18** (1983): 73.
- [5] K. Ohashi, T. Saito, A. Sai, K. Motojima, K. Yamamoto, *Bunseki Kagaku*, **31** (1982): E367.
- [6] T. Hori, M. Moriguchi, S. Kitagawa, M. Munakata, *Anal. Chim. Acta*, **173** (1985): 299.
- [7] K. Hiro, T. Tanaka, A. Kawahara, *Bunseki Kagaku*, **26** (1977): 739.
- [8] K. Fukushi, K. Hiro, *Bunseki Kagaku*, **34** (1985): 21.
- [9] T. Kubota, T. Ueda, T. Okutani, *Bunseki Kagaku*, **35** (1986): 75.
- [10] H. Hashitani, M. Okumura, K. Fuginaga, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **326** (1987): 540.
- [11] M. Okumura, K. Fuginaga, Y. Seike, K. Hayashi, *Anal. Sci.*, **14** (1998): 417.
- [12] D. Zhao, A.K. Sengupta, *Wat. Sci. Tech.*, **33** (1996): 139.
- [13] D. Zhao, A.K. Sengupta, *Wat. Res.*, **32** (1998): 1613.
- [14] V.M. Shkinev, B.Ya. Spivakov, G.A. Vorob'eva, Yu.A. Zolotov, *Anal. Chim. Acta*, **167** (1985): 145.
- [15] B.Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, L.K. Shpigun, V.M. Shkinev, Yu.A. Zolotov, *Talanta*, **37** (1990): 889.
- [16] B.F. Reis, P.B. Martelli, F.J. Krug, C.A. Tumang, *J. Braz. Chem. Soc.*, **3** (1992): 38.
- [17] B.A. Zeev, M.W. Chien, *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Press, BocaRaton, Florida (2000). P.R. Haddad, P.E. Jackson, Capítol 8: "Chromatographic Preconcentration Methods for Inorganic Species", pàg. 246.
- [18] P.E. Jackson, P.R. Haddad, *J. Chromatogr.*, **355** (1986): 87.
- [19] P.R. Haddad, P.E. Jackson, *J. Chromatogr.*, **367** (1986): 301.
- [20] P.E. Jackson, P.R. Haddad, *J. Chromatogr.*, **389** (1987): 65.
- [21] <http://www.iscpubs.com/pubs/al/articles/a0202/a02022maj.pdf>
- [22] W. Rieman III, H.F. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, Ed. Pergamon, Oxford (1970).

- [23] Bio-Rad. AG<sup>®</sup>1, AG2 and Bio-Rex<sup>®</sup> Strong Anion Exchange Resin. Instruction Manual. Bio-Rad Laboratories, 2000.
- [24] N. Ibañez. *Analitzador multiparamètric de nutrients. Integració i optimització d'una etapa de preconcentració*. **Treball de Recerca**. Universitat Autònoma de Barcelona (2003).
- [25] D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Ed. Iberoamericana, México (1992). Capítol 23: "Métodos Cromatográficos", pàg. 671.
- [26] Bio-Rad. AG<sup>®</sup>3, AG4 and Bio-Rex 5<sup>®</sup> Anion Exchange Resin. Instruction Manual. Bio-Rad Laboratories, 2000.
- [27] M. Valcárcel Cases. *Técnicas Analíticas de Separación*. Editorial Reverté. Barcelona (1990).
- [28] S.D. Harteinstein, J. Ruzicka, G.D. Christian, *Anal. Chem.*, **57** (1985): 21.
- [29] O. Samuelson, *Ion Exchange Separation in Analytical Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, New York (1988).
- [30] Z. Fang, *Flow Injection Separation and Preconcentration*. Ed.VHC, Weinheim (1993).
- [31] E.J. Barquero. *Disseny, construcció i avaluació d'analitzadors per a la monitorització mediambiental*. **Tesi Doctoral**. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra (2001).
- [32] C.E. Harland, *Ion Exchange : Theory and Practice*, 2nd Ed. Bath Press, Bath, 1994.
- [33] Z.L. Fang, J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984): 23.