



Avaluació d'un dispositiu basat en membranes polimèriques per a la determinació de fosfat en aigües naturals

Estudiant: Albert Solanas Godoy

Grau en Química

Correu electrònic: u1906049@campus.udg.edu

Tutor: Dra. M^a Enriqueta Anticó

Empresa / institució: Departament Química. Química Analítica

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Dra. M^a Enriqueta Anticó

Empresa / institució: Dept. Química. Química Analítica

Correu(s) electrònic(s): enriqueta.antico@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació: 27 de Febrer del 2015



Resum

El fòsfor és un element d'origen natural, és un nutrient essencial per a molts organismes vius, i desenvolupa un paper vital en la fisiologia cel·lular i bioquímica. Degut a la seva naturalesa el fòsfor en aigües naturals pot estar present com a fosfor inorgànic i/o orgànic. La forma inorgànica (ortofosfat) és la forma més biodisponible del fòsfor, i per això es mesura amb freqüència en aigües naturals i residuals. La majoria de fòsfor inorgànic prové de l'ús de detergents sintètics, pesticides i adobs. Mentre la font principal de fòsfor orgànic prové dels aliments i de residus humans, que a través de la acció biològica en el medi és convertit finalment en les formes inorgàniques. La manera de mobilitzar-se que té el fòsfor és degut als processos com l'erosió del vent, escorriment i lixiviació. Són les principals vies de transport del fòsfor terrestre als ecosistemes aquàtics. L'acumulació en les aigües dona lloc a l'eutrofització de llacs, aigües costaneres i una reducció de la qualitat de l'aigua. Per a aquestes raons, el seguiment de la concentració de fosfats és molt important per a mantenir una bona qualitat de l'aigua i minimitzar la contaminació de les aigües naturals. En aquest treball es vol avaluar un sistema de separació i preconcentració utilitzant un dispositiu dissenyat per aquest fi amb l'ús d'una membrana polimèrica, i utilitzant dos mètodes colorimètrics com són el vanadat-molibdat o el blau de molibdè. S'ha descrit les condicions idònies per a l'ús d'una membrana polimèrica de PVC o CTA amb Aliquat 336[®] com a extractant. S'han optimitzat els paràmetres del mètode i estudiat els diferents interferents (arseniat). El mètode s'aplica en diferents aigües naturals i en aigües naturals fortificades amb fosfats i/o arseniats. S'obtenen uns resultats acceptables del sistema de detecció i/o quantificació de fosfats en petites concentracions a les aigües naturals.



Resumen

El fósforo es un elemento de origen natural, es un nutriente esencial para muchos organismos vivos, y desarrolla un papel vital en la fisiología celular y bioquímica. Debido a su naturaleza el fósforo en aguas naturales puede estar presente como fósforo inorgánico y/o orgánico. La forma inorgánica (ortofosfato) es la forma más biodisponible del fósforo, por lo que se mide con frecuencia en aguas naturales y residuales. La mayoría de fósforo inorgánico proviene del uso de detergentes sintéticos, pesticidas y abonos. Mientras la fuente principal de fósforo orgánico proviene de los alimentos y de residuos humanos, que a través de la acción biológica en el medio es convertido finalmente en las formas inorgánicas. El modo de movilizarse que tiene el fósforo se debe a los procesos como la erosión del viento, escurrimiento y lixiviación. Son las principales vías de transporte del fósforo terrestre a los ecosistemas acuáticos. La acumulación en las aguas da lugar a la eutrofización de lagos, aguas costeras y una reducción de la calidad del agua. Para estas razones, el seguimiento de la concentración de fosfatos es muy importante para mantener una buena calidad del agua y minimizar la contaminación de las aguas naturales. En este trabajo se quiere evaluar un sistema de separación y preconcentración utilizando un dispositivo diseñado para este fin con el uso de una membrana polimérica, y utilizando dos métodos colorimétricos como son el vanadato-molibdato o el azul de molibdeno. Se ha descrito las condiciones idóneas para el uso de una membrana polimérica de PVC o CTA con Aliqua 336® como extractante. Se han optimizado los parámetros del método y estudiado los diferentes interferentes (arseniato). El método se aplica en diferentes aguas naturales y en aguas naturales fortificadas con fosfatos y/o arseniats. Se obtienen unos resultados aceptables del sistema de detección y/o cuantificación de fosfatos en pequeñas concentraciones en las aguas naturales.



Abstract

Phosphorus is a naturally occurring element. It is an essential nutrient for many organisms and it develops a vital role in cellular physiology and biochemistry. Due to its nature, phosphorus in natural waters can be distinguished between inorganic phosphorus and / or organic. The inorganic form (ortofosfat) is the most bioavailable phosphorus, and it is often measured in natural waters and wastewater. Most inorganic phosphorus comes from the use of synthetic detergents, pesticides and fertilizers whereas the main source of organic phosphorus comes from food and human waste, which through biological action on the environment is finally converted into inorganic forms. The way that the phosphorus moves itself it is due to processes such as, for instance, the wind erosion, runoff and lixiviation. These are the main transport routes of the terrestrial phosphorus to the aquatic ecosystems. Too much phosphorus in the water can cause eutrophication of lakes, coastal waters and a reduction in the quality of the water. For these reasons, monitoring the concentration of phosphates is very important to maintain a good water quality and to minimize the pollution of the natural waters. This work pretends to evaluate a system of separation and preconcentration by using a device designed for this purpose and also with the use of a polymeric membrane, and two colorimetric methods such as vanadium-molybdenum or molybdenum blue method. The ideal conditions have been described for the use of a polymeric membrane PVC or CTA with Aliquat 336® as extractant. The method's parameters have been optimized and the different interferences (arsenate) have been studied. The method is applied in different natural waters and in natural fortified waters with phosphates and / or arsenates. Acceptable results are obtained from the detection system and / or quantification of phosphates in small concentrations in natural waters.



Índex

1. Introducció	1
2. Objectius	6
3. Part Experimental	7
3.1 Reactius i Solucions	7
3.2 Aparells	8
3.3 Instruments	8
3.4 Mostres d'aigua.....	8
3.5 Metodologia analítica.....	8
3.5.1 Mètodes espectrofotomètrics.....	8
3.5.1.1 Metodologia pel mètode vanadat-molibdat.....	8
3.5.1.2 Metodologia pel mètode del blau de molibdè.....	9
3.5.2 Preparació de les membranes	9
3.5.2.1 Preparació de les membranes 70% PVC 30% Aliquat® 336.....	9
3.5.2.2 Preparació de les membranes 65% CTA 35% Aliquat® 336.....	9
3.5.3 Sistemes de transport amb cel·la de 2 compartiments	10
3.5.4 Dispositius basats en membranes per a la determinació de PO_4^{3-}	10
3.5.5 Estudi de l'efecte matriu i d'interferents	11
4 . Resultats i discussió	12
4.1 Avaluació de les variables relacionades amb els mètodes espectrofotomètrics	12
4.1.1 Mètode Vanadat-Molibdat	12
4.1.2 Mètode Blau de molibdè	13
4.2 Estudis previs i avaluació de la composició de membranes i de la solució receptora pel transport de PO_4^{3-}	15
4.3 Dispositius basats en membranes	16
4.3.1 Estudi de la cinètica de transport	16
4.3.2 Efecte matriu	17
4.3.3 Corba de calibratge.....	18
4.3.4 Efecte de la presència de matèria orgànica	19
4.4 Aplicació dels dispositius a aigües naturals. Avaluació de la recuperació i de la interferència deguda a l'arseniat	19
4.5 Aplicació dels dispositius a aigües naturals. Assaigs sobre la determinació conjunta d'As(V) i P(V)	21
5. Conclusions	26
6. Bibliografia	27
Annex	28

1. Introducció

Fosfat al medi

El fòsfor és un element d'origen natural. És un nutrient essencial per a molts organismes vius, i desenvolupa un paper vital en la fisiologia cel·lular i bioquímica. Degut a la seva naturalesa el fòsfor en aigües naturals pot estar present com a fòsfor inorgànic i/o orgànic. La forma inorgànica (ortofosfat) és la forma més bio-disponible del fòsfor, i per això es mesura amb freqüència en aigües naturals i residuals [1].

El fòsfor soluble en aigua natural es compon en gran part d'ortofosfats, que estan presents en quatre espècies diferents d'acord amb el pH: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} com es mostra a la figura 1 a 25°C [2].

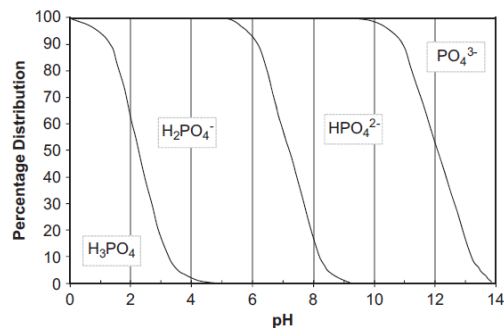


Figura 1. Distribució de les espècies ortofosfat solubles segon pH a 25°C. (adaptat de Hem, 1992)

La majoria de fòsfor inorgànic prové de l'ús de detergents sintètics, pesticides i adobs. Aquest fòsfor comercial es fabrica a partir de la roca de fosfat, que s'extreu en diferents llocs de tot el món, però hi ha hagut una certa preocupació que la reserva de fosfat s'estigui esgotant ràpidament per resultat de l'ús cada vegada major. Segons un estudi recent, s'espera que la reserva actual de fòsfor pugui durar menys de 100 anys. Mentre la font principal de fòsfor orgànic prové dels aliments i de residus humans, que a través de l'acció biològica en el medi és convertit finalment en les formes inorgàniques.

La manera de mobilitzar-se que té el fòsfor és degut als processos com l'erosió del vent, escorriment i lixiviació. Són les principals vies de transport del fòsfor terrestre als ecosistemes aquàtics. Aquests processos s'acceleren cada vegada més degut a la agricultura, la ramaderia i altres activitats antropogèniques [3].

Aquestes diverses fonts de fòsfor donen com a resultats l'augment de nivells de fosfats i l'eutrofització de llacs, aigües costaneres i una reducció de la qualitat de l'aigua. Encara que hi

ha hagut diversos intents en els últims anys en fomentar l'ús de detergents sense fosfats i reduir al mínim l'ús de fertilitzants de fosfats, persisteix la preocupació sobre la presència de fosfats a les aigües. Això fa que hi hagi la necessitat de determinar i controlar les concentracions de fosfats en aigües naturals per tal de mantenir una bona qualitat de l'aigua. La concentració màxima de fosfats en l'aigua potable, recomanat per la Organització Mundial de la Salut, és de 1mg/1L [3].

Per a aquestes raons, el seguiment de la concentració de fosfats és molt important per a mantenir una bona qualitat de l'aigua i minimitzar la contaminació de les aigües naturals. Es requereixen mètodes ràpids, senzills i sensibles per a mesurar les concentracions de fosfats per a permetre una avaluació ràpida de fosfats en diversos sistemes.

Si ens centrem en la determinació dels ortofosfats hi ha diferents mètodes de detecció, des de més senzills com poden ser colorimètrics fins a mètodes instrumentals més complexos.

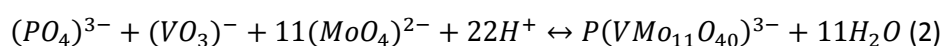
Els mètodes espectrofotomètrics per determinar ortofosfat no són nombrosos. Quantitats de micrograms de fòsfor es determinen convencionalment pel mètode del blau de molibdè (Murphy i Riley, 1962) [4], ja sigui amb o sense una extracció. El mètode de l'àcid molibdovanadofosfòric (mètode vanadat-molibdat) és adequat per a la determinació de quantitats relativament grans de fòsfor.

El mètode colorimètric del blau de molibdè pot ser utilitzat per determinar ortofosfat en presència d'èsters de fosfat, pirofosfat, i polifosfat. El mètode es basa en la formació d'un complex entre el fosfat i molibdè segons l'equació 1. La forma reduïda del complex fosfomolibdat dona un color blau que pot ser quantificat a l'espectrofotòmetre.



Cal tenir en compte que en la quantificació dels fosfats, els resultats poden estar alterats per la presència d'arsènic (V), silicats, sulfurs i agents oxidants en l'aigua ja que són interferents en el mètode. Podem evitar l'arsènic com a interferent si està reduït a As (III) i els silicats els podem evitar si utilitzem suficient medi àcid.

El mètode colorimètric vanadat-molibdat (àcid molibdevanadofosfòric) es basa en la formació d'un heteropoliàcid, l'àcid molibdofosfòric que en presència de vanadi forma l'àcid molibdevanadofosfòric, que dona un color groc i que pot ser quantificat a l'espectrofotòmetre. Aquesta és la reacció que segueix:





Cal tenir en compte que aquest mètode és apte per a concentracions elevades de fosfats.

Per tant aquests mètodes colorimètrics descrits, són efectius i fàcils de dur a terme. No necessiten grans instruments, però presenten una sensibilitat limitada, i poden donar errors importants degut a les interferències [5].

També dins dels mètodes instrumentals podem trobar mètodes basats en l'espectroscòpia d'emissió atòmica. Pel fòsfor s'utilitza normalment una font d'elevada energia per atomitzar i/o ionitzar l'anàlit, com és el plasma induït per alta freqüència (ICP), que pot arribar a temperatures de fins a 8000K, i permet l'atomització i la ionització de la majoria dels elements existents. La detecció es pot realitzar mitjançant mètodes òptics com ara espectròmetres d'emissió atòmica (OES) o es pot mesurar els ions formats; on es determina i/o quantifica segons la seva relació (m/z), és un detector de masses (MS).

Un dels avantatges dels detectors de ICP-OES i ICP-MS és el límit de detecció baix, especialment en ICP-MS, que permet la detecció d'una àmplia gamma d'estats d'un element i també té una alta selectivitat. Però, a vegades és afectat per la presència d'interferents. [6]

Amb aquestes tècniques aconseguim límits de detecció baixos però tampoc estan lliures d'interferències, requereixen de personal capacitada, els costos són alts i els instruments han de tenir un manteniment periòdic.

Tractament de la mostra.

Donat que els valors de concentració de fosfats en aigües naturals són baixos, s'ha utilitzat sistemes de preconcentració i/o eliminació d'interferències. En aquest treball s'ha utilitzat els mètodes de tractament basat en membranes.

Una membrana es pot definir com una barrera semipermeable entre dues fases, que impedeix que estiguin en contacte i és selectiva amb el pas de molècules. Hi ha dos tipus de membranes, líquides i polimèriques [7]. Les membranes líquides estan formades per una solució orgànica, que pot o no contenir l'extractant. La membrana líquida restringeix el pas de les molècules mitjançant diferents mecanismes, com per exemple segons els coeficients de difusió i càrrega elèctrica.

El cas més simple de transport a través de la membrana és el transport passiu, que únicament té en compte el processos de dissolució-difusió-dissolució de les espècies i es dona quan en la solució orgànica no hi ha extractant. En cas contrari, quan la membrana conté un extractant, llavors parlem de transport facilitat, en contra del gradient de concentració.

És important tenir present que la separació a partir d'una membrana és un procés cinètic. La separació s'aconsegueix per l'efecte d'una força impulsora i no per l'equilibri entre fases. Aquestes forces impulsores poden ser gradients de pressió, potencials químics, potencials elèctrics o variacions de temperatura.

Un altre tipus de membrana són les membranes d'inclusió polimèrica (PIM), en comptes d'una solució orgànica, on l'extractant forma part del polímer. El polímer forma la base de la membrana, aportant estabilitat mecànica, on l'extractant queda retingut. [8]

D'aquesta manera, s'obtenen membranes que presenten una major resistència a la difusió de les espècies a través seu, però presenten un temps de vida més llarg. Això suposa un avantatge respecte altre tipus de membranes. Altres avantatges de les PIMs, són el baix cost, la facilitat en el seu ús i flexibilitat en termes de disseny.

Els polímers més emprats són el triacetil de cel·lulosa (CTA) i el clorur de polivinil (PVC). A la Figura 2 s'observen les estructures d'aquests compostos.

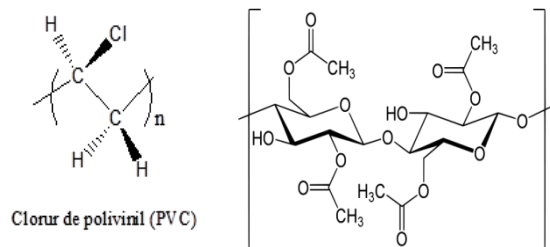


Figura 2. Estructura química dels dos polímers, a l'esquerra el PVC i a la dreta el CTA.

El polímer permet preparar un film prim a partir d'un procés relativament simple que es basa en la seva dissolució amb un dissolvent orgànic, com cloroform o tetrahidrofurà. En la Figura 3 podem observar una membrana d'aquest tipus.



Figura 3. Es mostra una PIM en la seva totalitat.

Les PIMs s'han utilitzat en el transport d'espècies metàl·liques en aigua, com són el cadmi, el crom, l'arsènic, entre d'altres. També s'han estudiat en el transport de compostos orgànics, antibiòtics, pesticides, etc. [9]

Quan l'espècie que es vol transportar és un anió, un dels extractants més utilitzats és l'Aliquat 336[®] (clorur de metiltriocetilamoní). Aquest compost és una sal d'amoní quaternària insoluble en aigua, que es compon d'un catió orgànic voluminos amb un ió clorur.

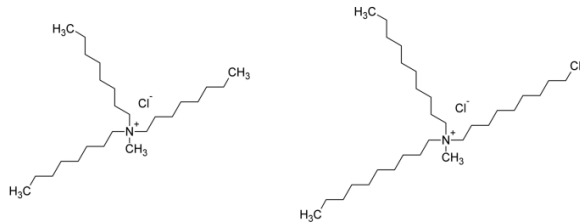


Figura 4. Estructura de l'extractant Aliquat 336[®].

Com hem dit abans, els principals usos de l'Aliquat 336[®] són, a causa de la seva estructura d'amoní quaternari amb una càrrega positiva permanentment, l'extracció d'espècies carregades negativament, formant sals en un rang de pH més ampli que les amines primàries, secundàries o terciàries.



2. Objectiu

L'objectiu principal d'aquest estudi va ser avaluar el sistema de preconcentració per PO_4^{3-} amb membranes polimèriques amb Aliquat 336® com a transportador i el desenvolupament d'un mètode per a la seva detecció i quantificació en mostres d'aigües superficials. Aquest objectiu inclou:

1. L'avaluació de les condicions experimentals per a la preconcentració de fosfats.
2. L'estudi dels interferents i la determinació dels paràmetres de qualitat del mètode.
3. L'aplicació del mètode desenvolupat a diferents aigües superficials.

The main objective of this study is to evaluate a preconcentration system for phosphate with polymeric membranes with Aliquat 336® as carrier and the development of a method for its detection and quantitation in surface waters samples. This objective includes:

1. The evaluation of the experimental conditions for the preconcentration of phosphate.
2. The study of interferences and the determination of quality parameters of the method.
3. The application of the method developed to different surface waters.

3. Part experimental

3.1. Reactius i solucions.

- Aigua doblement desionitzada: Milli Q
- PVC (Polyvinyl chloride) (Fluka). Preparació membranes.
- CTA (Triacetat de cel·lulosa). Preparació membranes.
- Aliquat 336® (Sigma aldrich). Intercanviador aniònic en membranes. Preparació d'una solució d'Aliquat 336® 0.5M en dos medis, THF i CHCl_3 .
- THF. Panreac.
- CHCl_3 . Panreac.
- Fosfor: Solució mare de 1000ppm de fòsfor (Romil). Preparació patrons ICP-OES, en intervals de 1 a 10ppm en diferents medis NaCl 0.1M i 2M.
- Dissolució NaCl 2M, preparada a partir de NaCl sòlid (Fischer).
- Dissolució NaCl 0.1M, preparada a partir de NaCl 2M.
- KH_2PO_4 (sòlid) (Scharlau). Preparació d'una solució mare de 100ppm de P. Preparació de patrons UV-VIS en intervals de 100ppb a 3000ppb en diferents medis NaCl 0.1M i 2M.
- Solució A. Heptamolibdat amònic tetrahidratat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Merck) i tartrat d'antimoni (III) i potassi hemihidratat ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) per la preparació de la dissolució A del mètode colorimètric. Es dissol 8.8 mg de tartrat, 5.2 g de molibdat i 30mL de H_2SO_4 (9M) en un metrès de 50ml.
- Àcid sulfúric concentrat (Merck).
- Àcid ascòrbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (PA, Panreac), preparació pel mètode colorimètric es dissol 1.0 g àc. ascòrbic en 10mL d'aigua milli-Q (reactiu que s'ha de preparar cada vegada que es vol fer emprà el mètode).
- ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Panreac), per la preparació de solució Patró de 100ppm d'arsènic (V).
- NaCl (Fischer), NaNO_3 (Panreac), Na_2SO_4 (Merck), $\text{Na}_3\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) per la preparació de solucions amb diferents anions.
- Solució Vanadat-Molibdat (25g de Molibdat amònic ($(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)) en 300ml d'aigua milli Q, per una altre banda dissoldre 1.25g de Metavanadat amònic (VO_3NH_4), escalfant fins a ebullició en 300ml d'aigua milli Q, refredar i afegir 30ml d'HCl concentrat. Barrejar les 2 solució i enrasar a 1 L amb aigua milli Q.)



3.2. Aparells

- Balança analítica Sartorius.
- PH-metre Crison, GLP-22.
- Conductímetre portàtil XS CON6.
- Agitador.
- Dispensador d'aigua Milli-Q: ultra-pure water system, Millipore.

3.3. Instruments

- ICP-OES
 - S'utilitza un espectròmetre, d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament de la marca Liberty RL, Varian per determinar la concentració de P i As en els experiments realitzats, i també s'utilitza per la determinació dels cations que contenen les aigües superficials utilitzades (Na, K, Ca, Mn, Mg, Fe, Si).
- Espectrofotòmetre Diode Array
 - S'utilitza per a la determinació de P i As per a mesures d'absorbància de la marca Hewlett Packard.

3.4. Mostres d'aigua

En la taula 1 de l'annex es mostra les aigües utilitzades per els diferents experiments, provinent de riera de Llèmena (Gironès), Set Cases (Ripollès), Riera Riells (La Selva) i Riu Tordera (Maresme).

Les determinacions d'anions s'han realitzat als serveis tècnics de l'ICRA (Institut Català de Recerca de l'Aigua).

Per la determinació del pH i la conductivitat s'ha utilitzat els aparells descrits anteriorment, el pH-metre i el conductímetre. Per a la determinació del hidrogencarbonat (HCO_3^-) realitza una valoració àcid-base seguint la següent metodologia:

Es pren una alíquota de 25ml d'aigua se li afegeix unes gotes d'indicador taronja de metil 0.1% (solució groc-taronja), i es valora amb HCl 0.01735M, fins a viratge rosat. La determinació es realitza per triplicat. Veure els resultats a la taula 1 de l'annex.

I per determinar-ne els elements Ca, K, Mg, Na Fe, Mn i Si (SiO_3) s'ha emprat la tècnica ICP-OES.

3.5. Metodologia Analítica

3.5.1. Mètodes espectrofotomètrics.

3.5.1.1. Metodologia pel mètode Vanadat-molibdat.

Per realitzar el mètode colorimètric, s'agafa una alíquota de 2 ml de mostra i s'afegeix 0.4ml del reactiu preparat de Vanadat-Molibdat, cal esperar com a mínim uns 10 min perquè es formi complex de fòsfor-vanada-molibdat formant una coloració groga. Passat aquest temps



podem mesurar l'absorbància utilitzant l'espectrofotòmetre Diode Array. Es realitza a una longitud d'ona de 400nm. Els valors d'absorbància obtinguts s'interpolen a la recta calibratge per determinar la concentració de PO_4^{3-} en les mostres.

3.5.1.2. Metodologia del mètode del blau de molibdè.

Per realitzar el mètode colorimètric s'agafen 2 ml de la mostra i s'afegeix 20 μl de H_2SO_4 concentrat per acidificar el medi, 80 μl de solució A per a què es formi el complex de fòsfor amb el molibdat d'amoni i 40 μl de la solució d'àcid ascòrbic per a reduir-lo i es formi una coloració blava.

Cal esperar aproximadament 40 minuts perquè la reacció es dugui a terme. Seguidament es mesura l'absorbància al espectrofotòmetre UV-VIS a la longitud d'ona de 820nm, degut que el nostre aparell no pot mesurar a longituds d'ona superiors.

Els resultats s'interpolen a la recta de calibratge corresponent per a cada espècie, aquest mètode ens serveix per determinar As(V) i (PO_4^{3-}).

3.5.2. Preparació de les membranes.

Per la preparació de les membranes s'ha utilitzat dos tipus de polímers i un sol extractant. El polímer fa la funció de proporcionar unes característiques mecàniques a la membrana, retenint l'extractant. Com a polímers usats en el treball han estat:

- Clorur de polivinil (PVC): és el producte de la polimerització del clorur de vinil, és un material lleuger, flexible i resistent i inert.
- Triacetat de cel·lulosa (CTA): és fabricat a partir de cel·lulosa i èsters d'acetat, és un polímer soluble en tetrahidrofurà o cloroform que per evaporació forma fàcilment films amorfes, transparents i resistents.

L'altra part de les membranes és l'extractant, en aquest cas i segons estudis realitzats per l'equip d'investigació s'ha emprat Aliquat 336®.

3.5.2.1. Preparació de les membranes 70% PVC:30% Aliquat 336®.

Per realitzar la preparació de les membranes de PVC amb Aliquat® 336, es dissol 0.4g PVC en 20ml THF, s'agita durant 2h, i s'afegeix 0.9ml Aliquat 336® 0.5M en THF, i es continua agitant 1h més. Un cop passat aquest temps, la solució es diposita en una càpsula de petri de 9cm de diàmetre i es deixa evaporar el dissolvent fins a obtenir la membrana completament seca de dissolvent i transparent (com a mínim 24h).

3.5.2.2. Preparació de les membranes 65% CTA:35% Aliquat 336®.

Per realitzar la preparació de les membranes de CTA amb Aliquat® 336, es dissol 0.2g PVC en 20ml CHCl_3 , s'agita durant 5h, i s'afegeix 0.53ml Aliquat® 336 0.5M en CHCl_3 , i es continua

agitant 2h més. Un cop passat aquest temps, la solució es diposita en una càpsula de petri de 9cm de diàmetre i es deixa evaporar el dissolvent fins a obtenir la membrana completament seca de dissolvent i transparent (com a mínim 24h).

3.5.3. Sistemes de transport amb cel·la de 2 compartiments.

Per determinar la quantitat PO_4^{3-} transportat per la membrana s'utilitza una cel·la amb 2 compartiments, separats per la membrana a utilitzar. En el nostre cas fem una comparativa de transport entre les 2 membranes preparades (70%PVC:30% Aliquat336®) i (65%CTA:35% Aliquat336®).

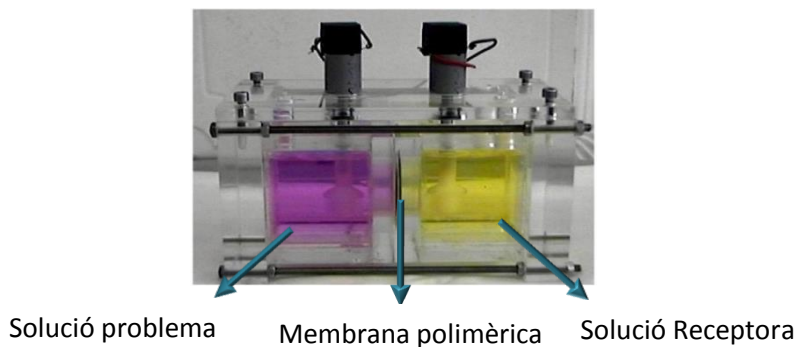


Figura 5. Cel·la de transport de 2 compartiments.

En un dels compartiments hi afegim 140ml d'una solució de 5ppm P (solució problema), i a l'altre cel·la hi afegim 140ml de NaCl 2M o 0.1M (solució receptora). Els dos compartiments s'agiten durant 5h. Dins d'aquest interval de temps es treuen diferents alíquotes (aproximadament 2 ml cada vegada), i s'analitzen per ICP-OES. Un cop analitzades totes les mostres podem observar l'evolució en el transport de PO_4^{3-} .

3.5.4. Dispositius basats en membranes per a la determinació de PO_4^{3-} .

El sistema de preconcentració dissenyat consisteix en un dispositiu on s'inclou la membrana. Per aquest estudi s'ha utilitzat un prototip de dispositiu fabricat expressament per aquest ús. A la figura 6 es mostren les parts del dispositiu dissenyats per a contenir la membrana i la solució receptora.

El dispositiu consta de 4 parts:

- 1- Tapa superior.
- 2- Recipient on es col·loca la dissolució receptora.
- 3- Anell de silicona.
- 4- Tap inferior.

La membrana es col·loca entre l'anella de silicona (3) i el tap inferior (4).

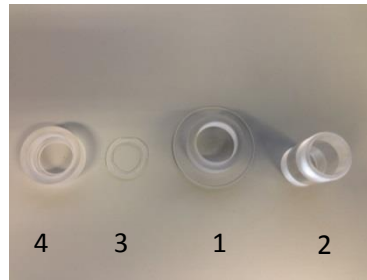


Figura 6. Parts del dispositiu dissenyat.

Es realitza en primer lloc un estudi cinètic per veure quin és el percentatge de PO_4^{3-} que és intercanviat per la membrana al llarg del temps. Per realitzar aquest estudi utilitzem la membrana més efectiva pel transport de PO_4^{3-} i fortifiquem una alíquota d'aigua de riu amb 300ppb teòrics de PO_4^{3-} . D'aquesta forma obtindrem dades més reals del comportament del PO_4^{3-} .

En un vas de 100ml s'hi afegeix 50ml de mostra d'aigua superficial de riu fortificada, es munta el dispositiu amb la membrana i s'afegeix 2.5ml solució de NaCl dins del dispositiu (solució receptora). Es comparen els resultats amb NaCl 2M i 0.1M. S'introdueix el dispositiu dins el vas que conté l'aigua fortificada amb fòsfor.

Es munta un dispositiu per a 2h, 5h, 15h i 24h, amb agitació constant.

Al cap del temps establert es retira el dispositiu, i fem la lectura de PO_4^{3-} a l'ICP-OES o amb els mètodes colorimètrics, que ja s'han establert les condicions de treball finals, amb mostres d'aigües superficials.

3.5.5. Estudi de l'efecte matriu i d'interferents.

Per realitzar l'efecte matriu e interferents, s'ha modificat la mostra d'aigua del riu Llèmena. El primer que hem fet ha estat diluir la mostra per veure com afecte el transport de fosfats amb una concentració més baixa d'altres ions. Com a segon pas s'ha fortificat la mostra amb el triple de concentració de anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , SiO^{3-} , Cl^-) que la concentració inicial segons l'anàlisi d'aigua realitzat a la taula 1 de l'annex. En tots dos casos s'ha mesurat la concentració de PO_4^{3-} a la solució receptora amb ICP-OES.

Com a interferents del sistema s'ha estudiat el TOC (Carboni orgànic total) i l'arsènic. Per estudiar l'efecte del TOC s'ha preparat una amb àcids húmics (concentració coneguda de TOC), i s'ha mesurat el fosfat a la solució receptora amb el mètode vanadat-molibdat.

Per una altre banda, per l'estudi de la interferència de l'arseniat s'ha desenvolupat diverses proves, ja que com hem explicat es comporta igual que els fosfats. Les proves realitzades han estat en varies concentracions d'arsènic i utilitzant els dispositius dissenyats i mesurant-les amb diferents mètodes, com ICP-MS, mètode vanadat-molibdat i/o el blau de molibdè.

4. Resultats i discussió

4.1. Avaluació de les variables relacionades amb els mètodes espectrofotomètrics

4.1.1. Mètode Vanadat-Molibdat

Primer de tot el que he fet ha estat estudiar el comportament del mètode colorimètric a utilitzar. Així s'ha obtingut l'espectre d'absorció a diferents longituds d'ona (figura 7) i s'ha fet un seguiment de l'evolució de l'absorbància en front al temps, tal com podem veure en la figura 8.

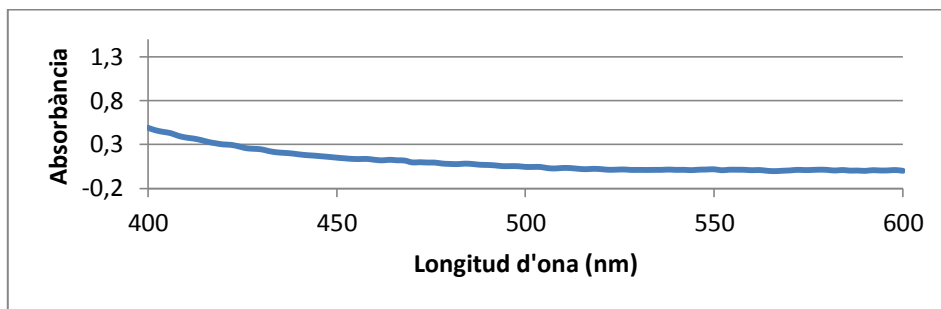


Figura 7. Perfil del espectre del mètode vanadat-molibdat.

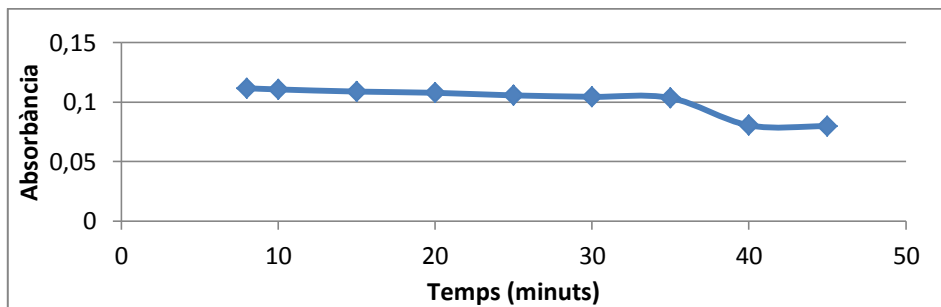


Figura 8. Evolució de l'absorbància en front el temps ($\lambda=400\text{nm}$).

Primer de tot el que hem realitzat ha estat mirar quin punt tenim la màxima absorbància. Com podem observar a la figura 7 no tenim cap màxim, per tant hem escollit la longitud d'ona de 400nm que és el punt on més sensibilitat tenim, i a continuació comparem l'estabilitat del complex amb el temps, com podem observar a la figura 8. L'absorbància es manté pràcticament estable els primers 35 minuts, llavors al minut 40 pateix una lleugera disminució de l'absorbància, per tant per els nostres experiments les lectures es realitzaran entre els 10 i 20 minuts. En aquestes condicions es mesura l'absorbància per diferents solucions patró de fosfat i s'ajusten els valors obtinguts pel mètode de mínims quadrats (annex, figura 1).

Una altra prova que hem realitzat és avaluar la repetibilitat d'un patró de concentració coneguda a partir de 5 replicats d'una mateixa concentració. Els valors d'absorbància

s'interpolen a la corba de calibratge de la figura 1 de l'annex. A la taula 1 podem veure'n els resultats.

Taula 1. Repetibilitat de 5 patrons de concentració de fosfats coneguda.

Replicats	[P] teòrica (ppb)	[P] trobada (ppb)
1	706.2	769,1
2	706.2	765,3
3	706.2	740,1
4	706.2	762,4
5	706.2	746,7
Mitjana		756.7
CV (%)		1.6%

Com podem observar a la taula el valor mig de la concentració del patró és de 756.7ppb, i amb un coeficient de variació del 1.6%. El nostre patró conté 706.2ppb de PO_4^{3-} teòrics, per tant el nostre mètode ens està donant un error del 7% per excés en la mesura.

4.1.2. Mètode Blau de molibdè

Com ja hem explicat abans un mètode alternatiu per a la determinació de fosfats és utilitzar el mètode del blau de molibdè. Per tal d'avaluar-ne el mètode el que hem fet primer ha estat veure en quin punt tenim el màxim d'absorbància.

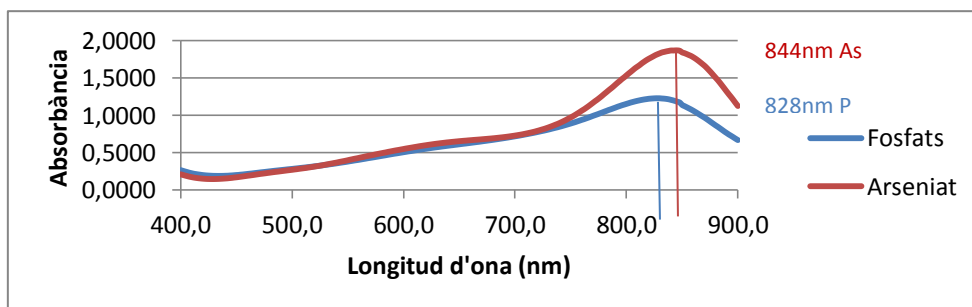


Figura 9. Espectre del fosfat i arseniat pel mètode blau.

Com podem observar en la figura 9, l'absorbància màxima pel complex de fòsfor correspon a 828nm, en canvi per al complex format amb arsènic l'absorbància màxima es troba a 844nm. Com que l'espectrofotòmetre que utilitzarem habitualment no ens permet mesurar a longituds d'ona superiors als 820nm, he realitzat les mesures a 820nm tant per l'arsènic com pel fòsfor, tot i no ser la longitud d'ona de màxima absorbància.

El següent pas ha estat comprovar com evoluciona l'absorbància en front al temps, per a les dues espècies, tal com es mostren a les figures 10 i 11.

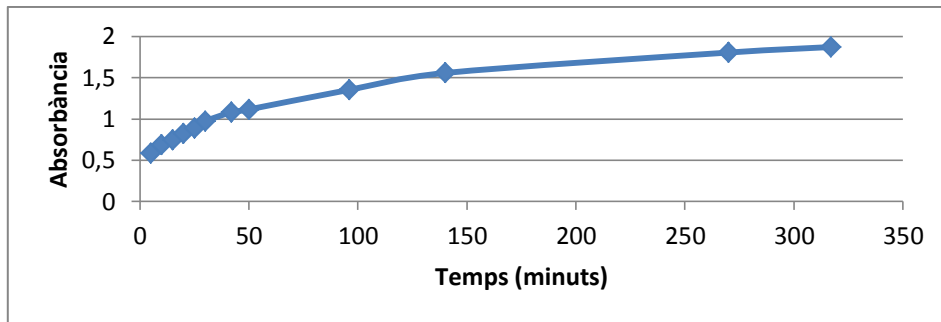


Figura 10. Evolució de l'absorbància en front al temps per al fòsfor.

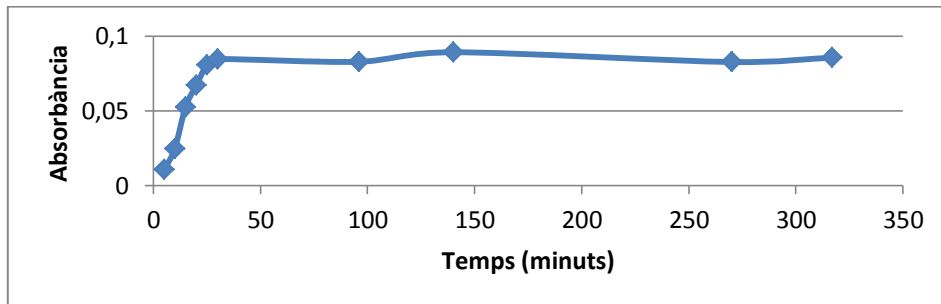


Figura 11. Evolució de l'absorbància en front al temps per l'arsènic.

Com podem observar en la figura 10 i 11 veiem com evoluciona l'absorbància en front al temps. Pel que fa a l'absorbància del complex format amb arsènic (figura 11), observem que a partir dels 30min l'absorbància es manté constant, en canvi pel que fa el comportament del fòsfor (figura 10) observem que l'absorbància no deixa d'augmentar. Aquest fet pot ser una causa d'error en les mesures, si no es realitza un control estricte del temps. Nosaltres hem realitzat les mesures aproximadament a 40 minuts.

En aquestes condicions s'ha obtingut una corba de calibratge (annex, figura 2) i a continuació, una altra prova que hem realitzat, ha avaluat la repetibilitat d'un patró de concentració coneguda seguint el mateix procediment que anteriorment. A la taula 2 en podem observar els resultats.

Taula 2. Repetibilitat de 5 patrons de concentració coneguda de fosfats

Mostra	[P] teòrica (ppb)	[P] trobada (ppb)
1	706.2	783,3
2	706.2	734,7
3	706.2	715,0
4	706.2	738,5
5	706.2	739,4
Mitjana		742,2
CV (%)		3.3

Com podem observar a la taula 2 el valor mig de la concentració del patró és de 742.2ppb⁻, i amb coeficient de variació del 3.3%. El nostre patró conté 706.2ppb teòrics, per tant el nostre mètode ens està donant un error per excés del 5% en la mesura.

A la taula 3 hem recollit els valors d'absortivitats molar del mètode vanadat-molibdat pel fosfat, i del mètode blau de molibdè pel fosfat i arseniat(aquest paràmetre s'utilitzarà en la discussió que apareix a l'últim apartat d'aquesta memòria).

Taula 3. Absortivitats molars (ϵ) per a cada mètode i espècie.

ϵ de PO_4^{3-} mètode vanadat-molibdat ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ϵ de PO_4^{3-} mètode blau de molibdè ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ϵ de AsO_4^{3-} mètode blau de molibdè ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
2099	14338	14398

4.2. Estudis previs i avaluació de la composició de membranes i de la solució receptora pel transport de PO_4^{3-} .

En les següents figures podem observar el comportament del fosfat en front als dos tipus de membranes, una 70% PVC:30% Aliquat 336 i l'altra de 65% CTA:35% Aliquat 336® en dos concentracions de solució receptores diferents NaCl 2M i 0.1M, tot seguint la metodologia descrita anteriorment. Per aquests experiments s'ha utilitzat la cel.la de dos compartiments amb volums iguals de mostra i fase receptora.

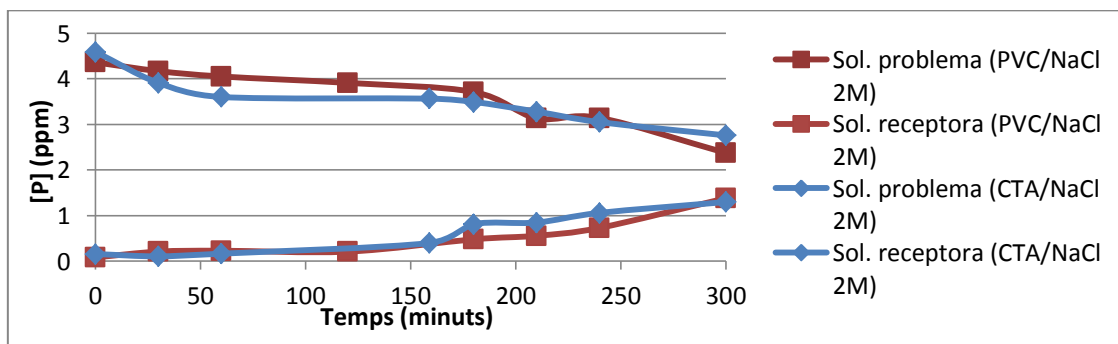


Figura 12. Capacitat de transport del fosfat en les diferents membranes en solució receptora NaCl 2M.

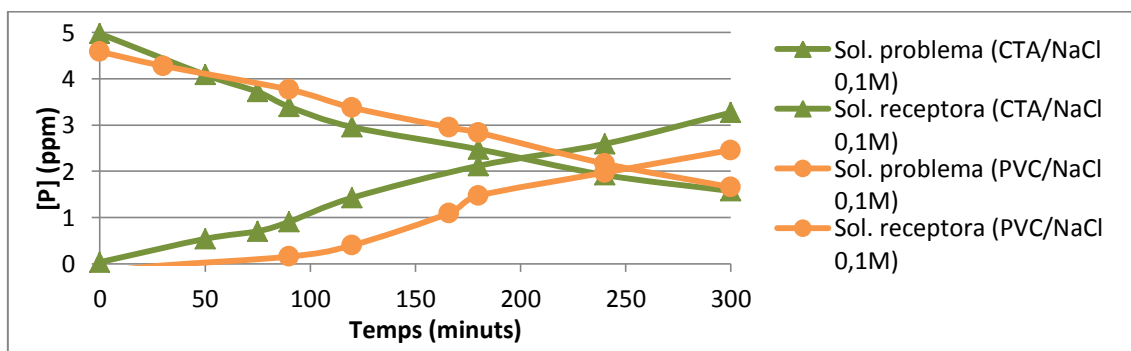


Figura 13. Capacitat de transport del fosfat en les diferents membranes en solució receptora NaCl 0.1M.

Com podem observar el comportament del fosfat en la solució receptora de NaCl 2M és menys efectiva, això pot ser degut a què com que la solució inicial ha estat preparada amb aigua Milli Q, fa que les pressions sobre les membranes de les dues solucions siguin molt diferents i dificulti l'intercanvi de fosfats. Per tant si ens fixem només amb el comportament del fosfat en les solució receptora de NaCl 0.1M podem observar que amb la membrana de 65% CTA:35% Aliquat 336® hi ha un major transport de fosfats i més ràpida és la seva transferència que en les membranes de 70% PVC:30% Aliquat 336®.

Amb aquest resultats continuem fent els experiments amb la membrana de composició 65% CTA:35% Aliquat 336® però mantindrem les proves amb les dues solucions receptores, NaCl 0.1M i 2M, ja que a partir d'ara es treballarà amb matriu reals.

4.3. Dispositius basats en membranes

A continuació avaluem el sistema de preconcentració per a la determinació de fosfats en aigua. Per això utilitzem el dispositiu descrit a la part experimental amb un volum de fase receptora 20 vegades més petit que el volum de mostra.

4.3.1. Estudi de la cinètica de transport

Per veure l'evolució cinètica de transferència del fosfat en les membranes polimèriques de CTA en les diferents concentracions de NaCl, s'ha seguit la metodologia anteriorment descrita i s'ha realitzat aquest estudi amb aigua superficial del riu Llàmena fortificada amb 300ppb P teòrics. Els resultats es presenten a la figura 14.

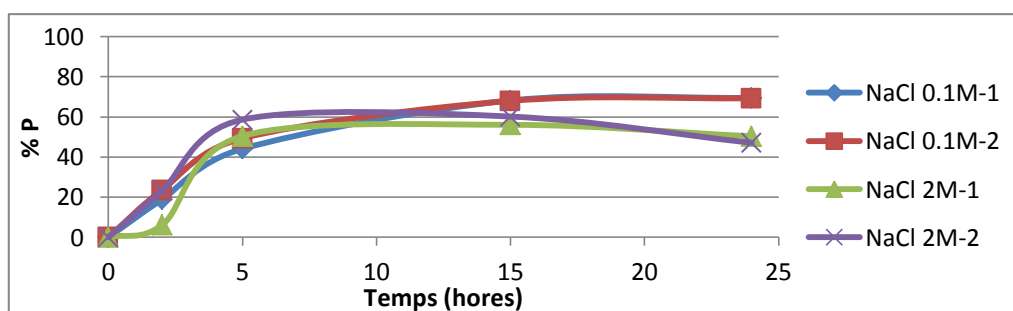


Figura 14. Resultats del estudi de la velocitat de transport del fosfat.

Si ens centrem en els resultats obtinguts en 2h.i 5h obtenim els següents resultats:

Taula 4. Resultats percentatge de fosfats transportat (n=2).

Temps (hores)	Solució receptora NaCl 0.1M	Solució receptora NaCl 2M
2	21±3%	23%*
5	47±4%	55±6%

*n=1

Com podem observar a la taula 4 no hi ha diferència significativa en el transport en les diferents solucions receptores.

4.3.2. Efecte matriu.

Tenint en compte que utilitzem un transportador no selectiu, i com que no totes les matrius són iguals, i nosaltres només treballem amb una, (aigua superficial de la riera de Llémena) avaluarem el transport de fòsfats en funció de la concentració de la solució de NaCl, per diferents matrius, amb menys i més anions.

Per dur a terme aquest estudi hem partit de la matriu i d'aquesta hem fet dues matrius diferents: una consisteix en la pròpia aigua de riu diluïda a la meitat, i l'altra ha estat fortificada 3 vegades la concentració d'anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{3-} , Cl^-) presents a l'aigua inicialment. Un cop preparada les solucions s'han fortificat amb 300ppb teòrics de P, i es munta els dispositius tal com hem descrit a la metodologia anterior. Es realitzen dos replicats a 2h i 2 replicats a 5h, tal com podem observar a les figures 15 i 16.

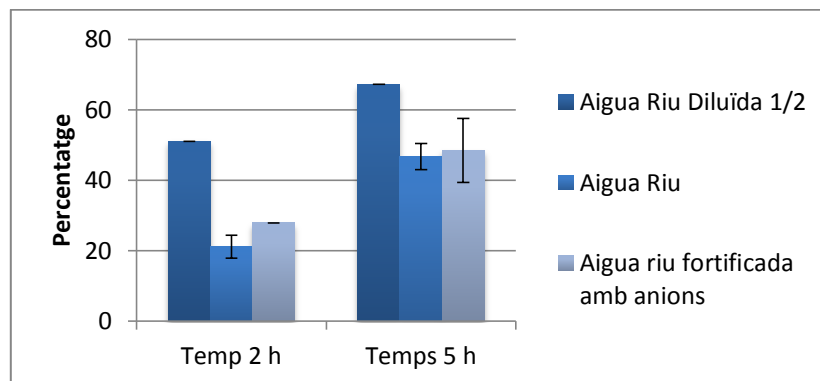


Figura 15. Representació percentatge de fòsfor transportat per la membrana en solució receptora NaCl 0.1M (n=2).

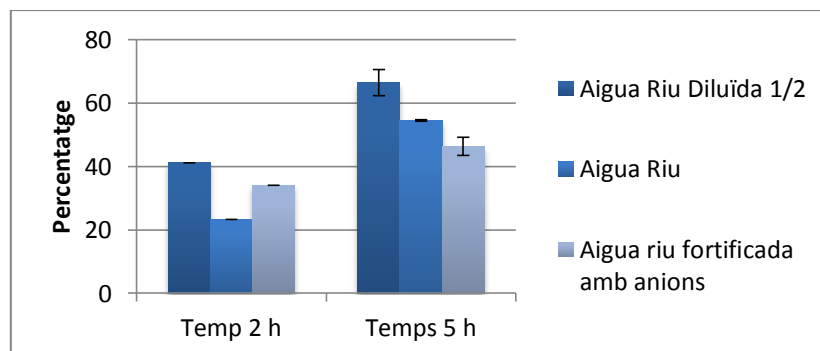


Figura 16. Representació del percentatge de fòsfor transportat per la membrana en solució receptora NaCl 2M (n=2).

Com podem observar a les figures 15 i 16 hem obtingut major recuperació amb l'aigua diluïda que amb l'aigua fortificada amb anions en les dues solucions receptores. També podem observar que en l'aigua fortificada obtenim valors de recuperació similars als de l'aigua de riu.

Això ens indica que, en el cas de tenir una aigua superficial amb elevada salinitat, el transport és igual d'eficient, sense que s'observin interferències en el transport. Per tant en els següents experiments utilitzarem la solució de NaCl 2M degut a què no hem vist una diferència entre les dues solucions receptores. En estudis realitzats dins de l'equip d'investigació s'ha vist que aquesta solució receptora és la més adient per al transport de l'As(V).

4.3.3. Corba de calibratge.

Un cop avaluat els diferents paràmetres que afecten al nostre sistema, s'ha preparat una corba de calibratge a partir d'addicions conegudes de fosfats (50, 200, 500 i 800ppb^P) a l'aigua del riu Llàmena amb dispositius seguint la metodologia descrita anteriorment. Així s'obté la corba de calibratge de la figura 17.

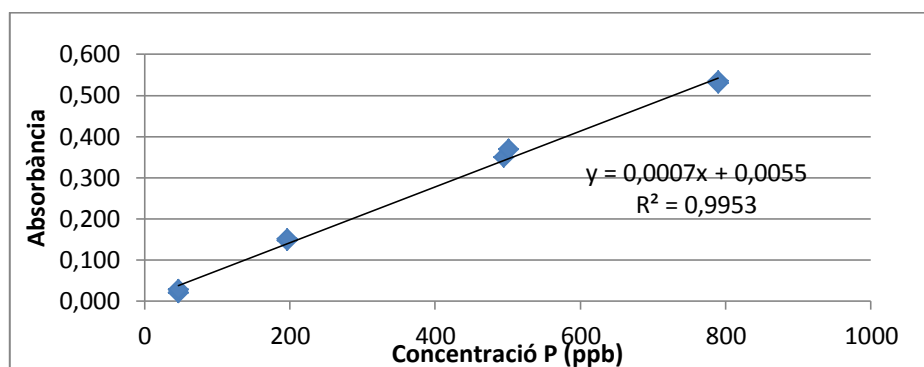


Figura 17. Recta de calibratge de PO₄³⁻ amb dispositius.

Taula 5. Paràmetres de la recta de calibratge.

	Ordenada	SD	Pendent	SD	R ²	Sy/x	LOD*
Longitud	ordenada		pendent	pendent			(ppb)
400nm	0.0055	0.0009	0.0007	1.9E-05	0.994	0.0154	16

*Per calcular el límit de detecció (LOD) s'ha emprat el següent mètode: s'han muntat 5 dispositius amb aigua de riu Llàmena i fortificada amb 50ppb teòrics de P amb la metodologia descrita anteriorment, i llavors per calcular el LOD s'ha realitzat el següent càlcul: $LOD = \frac{3*SD(abs)}{Pendent}$, on SD(abs) és la desviació estàndard calculada a partir de les absorbàncies obtingudes dels replicats del patró de concentració de 50ppb teòrics, degut que és el valor més proper al blanc.

Com podem observar hem obtingut un coeficient de determinació superior a 0.99 i un límit de detecció de 16ppb.

4.3.4. Efecte de la matèria orgànica

Una problemàtica que ens podem trobar en la determinació de fosfats en aigües superficials és el contingut variable de matèria orgànica. Per comprovar si ens afecta la matèria orgànica en el transport de PO_4^{3-} als dispositius, realitzem el següent experiment; aigua de la riera de Llèmena fortificada amb solució d'àcids húmics (21.2 ppm TOC) i 302.7 ppb P.

Taula 6. Estudi de la interferència del TOC mesurats amb el mètode Vanadat-Molibdat (n=2).

Mostra	[P] adicionada (ppb)	[P] inicial (ppb)	[P] trobada (ppb)	Recuperació (%)	CV (%)
Llèmena	302.7	28.8	353,6	107	0.75

Com podem observar a la taula 6 tenim un percentatge de recuperació del 107%. Això vol dir que la concentració de matèria orgànica no interfereix en el transport de PO_4^{3-} per la membrana ni en la seva determinació pel mètode vanadat-molibdat.

4.4 Aplicació dels dispositius a aigües superficials. Avaluació de la recuperació i de la interferència deguda a l'arseniat.

L'arsènic és un element tòxic que es troba present de forma natural en les aigües subterrànies de diferents regions (també a Catalunya) i que té un comportament químic molt similar al fòsfor. Així, el transport de l'espècie AsO_4^{3-} a través de membranes polimèriques que contenen Aliquat 336® és igual d'eficient que el transport que hem obtingut per PO_4^{3-} . De la mateixa manera, l'arseniat forma un complex de color blau amb el reactiu de molibdat. Els valors d'absortivitat molar pels dos són també molt similars, tal i com es pot veure a la taula 3. En canvi, amb el reactiu de vanadat-molibdat, la sensibilitat per l'As(V) és 100 vegades inferior a la del P(V). Tot i això, hem volgut estudiar la interferència que la presència d'arsènic pugui tenir en la determinació de fòsfor mitjançant els dispositius dissenyats.

Primer hem realitzat els experiments amb aigua de riu fortificada amb As (V), seguint la metodologia descrita anteriorment, i mesurant amb el mètode vanadat-molibdat. A la següent taula 7, podem observar els resultats obtinguts.

Taula 7. Aigua de riu Llèmena fortificada amb arsènic i mesurada amb el mètode Vanadat-molibdat (n=2).

Mostra	[P] adicionada	[As(V)] adicionada (ppb)	[P] inicial (ppb)	[P] trobada (ppb)	Recuperació (%)	CV (%)
Llèmena	-	98.68	28.8	33.9	117	1.87

Com podem observar, l'As (V) no afecta en la determinació de fosfats, i hem obtingut un percentatge de recuperació del 117 %.

Segon: El que hem fet en aquest cas és en mostres d'aigua superficial del riu Llémena, l'hem fortificat amb una concentració fixa de PO_4^{3-} i diferents concentracions d'As(V), d'aquesta manera podem observar quin és el seu efecte sobre els fosfats. A la taula 8 podem observar els resultats trobats.

Taula 8. Aigua del riu Llémena fortificada amb P(V) i As(V) i mesurada mètode vanadat-molibdat (n=2).

Mostra	[P] Addicionada (ppb)	[As(V)] Addicionada (ppb)	[P] Inicial (ppb)	[P] Trobada (ppb)	Recuperació (%)	CV (%)
Llémena	301.7	14.8	28.8	388.9	119	11.2
Llémena	302.9	151.6	28.8	360.1	109	2.7
Llémena	301.8	303.1	28.8	358.6	108	7.9

Com s'observa a la taula 8 veiem que el percentatge de recuperació ens dona també superior al 100%, però del mateix ordre que el que hem obtingut a la taula 1. També observem que a diferents concentracions d'As(V), aquest no interfereix en la determinació de fosfats amb el mètode vanadat-molibdat.

A continuació, s'han fortificat les mostres amb petites quantitats de fosfats i arseniats, ja que fins ara hem estat treballant amb quantitats grans. D'aquesta manera aconseguim que la matriu sigui una matriu més real, amb valors més probables en cas de contaminació d'aigües superficials.

Taula 9. Aigua del riu Llémena fortificada amb P(V) i As(V) i mesurada mètode vanadat-molibdat (n=2).

Mostra	[P] addicionada (ppb)	[As(V)] addicionada (ppb)	[P] inicial (ppb)	[P] trobada (ppb)	Recuperació (%)	CV (%)
Llémena	301.7	-	28.8	334.25	101	6.8
Llémena	49.9	10.0	28.8	87.5	117	11.7
Llémena	49.8	49.3	28.8	82.6	107	4.1

Com podem observar a la taula 9, hem obtingut valors de recuperació superiors al 100% (igual que els valors recollits en les taules 7 i 8), Per tant podem dir que l'efecte de l'arseniat per a la detecció de fosfats amb el mètode vanadat-molibdat no ens interfereix.

Per comprovar l'efectivitat del mètode realitzem diferents proves amb nivells de fortificacions diferents de fosfats, però amb diferents matrius, en aquest cas hem utilitzat aigua subterrània

de Setcases, i aigües superficials de Riells del Montseny i La Tordera. A la taula 10 podem observar-ne els resultats.

Taula 10. Resultats de les diferents mostres aigües mesurades amb el mètode vanadat-molibdat (n=2).

Mostra	[P] addicionada (ppb)	[P] inicial (ppb)	[P] trobada (ppb)	Recuperació (%)	CV (%)
Setcases	48.5	<LOQ	75,0	151	2.8
Setcases	500.4	<LOQ	723,8	135	3.1
Riells *	-	8	<LOQ	-	-
Riells	48.4	8	76,6	137	4.1
Tordera	-	194	204,7	100	7.1
Tordera	49.1	194	256,8	105	29.6

*n=1.

Com podem observar en la taula 10, podem veure que obtenim percentatges de recuperacions superiors al 100%, això vol dir que hem obtingut concentracions superiors a la concentració teòrica, iguals que en els experiments explicats anteriorment. Respecte al resultat del percentatge de recuperació a l'aigua de Setcases i Riells, pot ser degut a que aquestes aigües tenen concentracions més baixes de ions, i per tant menys força iònica, fent que el transport per la membrana sigui més efectiva, tal com hem pogut comprovar en l'apartat de l'estudi cinètic on vàrem poder observar que l'aigua de riu Llémena diluïda a la meitat es van obtenir recuperacions més elevades.

4.5 Aplicació dels dispositius a aigües naturals. Assaigs sobre la determinació conjunta d'As(V) i P(V)

Per tal de poder aplicar el mètode desenvolupat, basat en una etapa de preconcentració amb un dispositiu que conté una membrana polimèrica, a aigües desconegudes, hem volgut explorar la possibilitat que As(V) i P(V) es trobin de manera simultània a l'aigua. Aquesta situació potser no és gaire probable en rius catalans, però sí que podria donar-se en zones de mines abandonades o en zones on el sòl sigui ric en minerals que contenen arsènic.

El que hem fet en primer lloc és avaluar el transport dels dos elements, determinant la concentració a la fase receptora mitjançant la tècnica de ICP-MS.

Taula 11. Resultats de les mostres mesurades amb ICP-MS (n=1).

Mostra	[P] inicial	[P] addicionada	[As] addicionada	[P] a la solució receptora (ppb)	[As] a la solució receptora (ppb)	Transport P (%)	Transport As (%)
Llèmena	32	101.6	48.4	1264	420	47	43
Llèmena	32	302.1	48.3	3402	447	51	46

Aquests resultats ens indiquen que quan es troben presents ambdós espècies el transport té lloc de la mateixa manera que quan es troben de manera individual. Així doncs, ja que el transport no és selectiu, s'han de buscar les condicions idònies que permeten la detecció de les dues espècies per separat. Recordem que el mètode del blau de molibdè presenta una sensibilitat semblant tant per P(V) com per As(V), per tant no és selectiu, però en canvi el mètode del vanadat-molibdat és molt més sensible pel fòsfat que no pas per l'arseniat.

Aquest experiment ens permetran solucionar una problemàtica: l'obtenció d'un fals resultat quan s'ha mesurat la concentració d'As(V) en aigües naturals amb el mètode colorimètric del blau de molibdè en presència de fòsfats.

Així doncs es realitzen els següents experiments:

Primer es realitza només amb fòsfats presents inicialment a l'aigua i mesurats amb el mètode blau de molibdè.

Taula 12. Resultat mostra de riu Llèmena amb dispositiu i mesurat amb el mètode blau de molibdè (n=2).

Mostra	[P] inicial (ppb)	[P] trobada (receptora) (ppb)	Absorbància obtinguda en la solució receptora.	Nivell de preconcentració = 8.8	Recuperació (%)	CV (%)
Llèmena	28.8	280.2	0.127	29.4	102	11.2

Com podem observar a la taula 12 hem obtinguts uns bons resultats de recuperació de fòsfats del 102% amb el mètode blau de molibdè.

El segon pas ha estat realitzar la determinació amb dispositius i mesurat amb el mètode blau de molibdè amb mostres que només tenen la concentració inicial de fòsfats i fortificats amb diferents concentracions d'arseniat.

Per poder calcular la concentració d'arseniats a aquestes mostres hem tingut en compte que, per una barreja d'espècies absorbents:

$$Abs_{Total} = Abs_{Fosfats} + Abs_{arseniat} \quad (3)$$

Per tant, hem restat a l'absorbància mesurada, el valor d'absorbància obtinguda de la mostra de la taula 12, ja que d'aquesta forma eliminem l'absorbància generada pels fosfats, i per tant hem pogut calcular la concentració d'arseniat a la solució receptora i tenint en compte el nivell de preconcentració (o el que és equivalent, el percentatge de transport) podem extreure quina és la concentració de la mostra.

Taula 13. Recull de resultats amb interferents d'arseniat amb el mètode blau de molibdè.

Mostra	[As(V)] addicional da (ppb)	[P] inicial (ppb)	[As] (ppb) trobada a la solució receptora a partir de la diferència d'absorbàncies.	Nivell de preconcentració = 8.8	Recupera ció (%)	CV (%)
Llèmena	98.68	28.8	1084	123.2	125	0.04
Llèmena	51.1	28.8	290.0	32.9	64	28.7

Com podem observar per les mostres fortificades en 98.68 ppb As (V) veiem que hem obtingut un percentatge de recuperació superior al 100% que es pot considerar acceptable, però en canvi en les mostres fortificades amb un 51.1 ppb As (V), s'ha obtingut una recuperació inferior al 100%. Això és degut a què com més petita és la concentració d'arseniat més error cometem. Pel fet de restar un valor d'absorbància corresponent a l'absorbància del fosfat a la mostra es genera més error, degut a que l'absorbància obtinguda a concentracions petites és baixa. En canvi quan tenim mostres amb concentracions més grans, restar aquesta absorbància generada pels fosfats no li suposa un error greu en la mesura.

Com a tercer pas hem volgut determinar les concentracions de mostres que han estat fortificades amb arseniat i fosfats seguint la metodologia comentada abans per preconcentrar i mesurant-les amb els dos mètodes colorimètrics, el blau de molibdè i el vanadat-molibdat. A la taula 14 es mostren els resultats obtinguts.

Taula 14. Resultats de les mostres mesurades amb els dos mètodes colorimètrics (n=2).

Mostra	[P] present a l'aigua (ppb)*	Nivell de fortifica ció PO_4^{3-} (ppb)	Nivell de fortifica ció AsO_4^{3-} (ppb)	[P] trobad a amb recta de calibratge (ppb)**	[P] trobada a la solució receptora (ppb P)***	Absorbància teòrica de P a partir del mètode blau de molibdè	Absorbàn cia total (P+As) mètode Blau de molibdè	CV (%)
Llèmena	32	101.6	48.4	149.4	1651	0.777	-	1.6
Llèmena ¹	32	101.6	48.4	-	-	-	0.576	
Llèmena	32	302.1	48.3	305.6	3213.8	1.500	-	4.2
Llèmena ¹	32	302.1	48.3	-	-	-	1.240	

*Concentració de fosfats presents a la mostra del riu Llèmena segons l'anàlisi de l'aigua feta a l'apartat 3.4.

**Valors de concentració de fosfats segons la corba de calibratge de la figura 17.

***Valors de concentració obtinguts a partir de la corba de calibratge de l'annex figura 1.

¹n=1



Com podem observar a la taula 14 hem obtingut una recuperació de fosfats similar als experiments anteriors en les mostres de la riera de Llèmena.

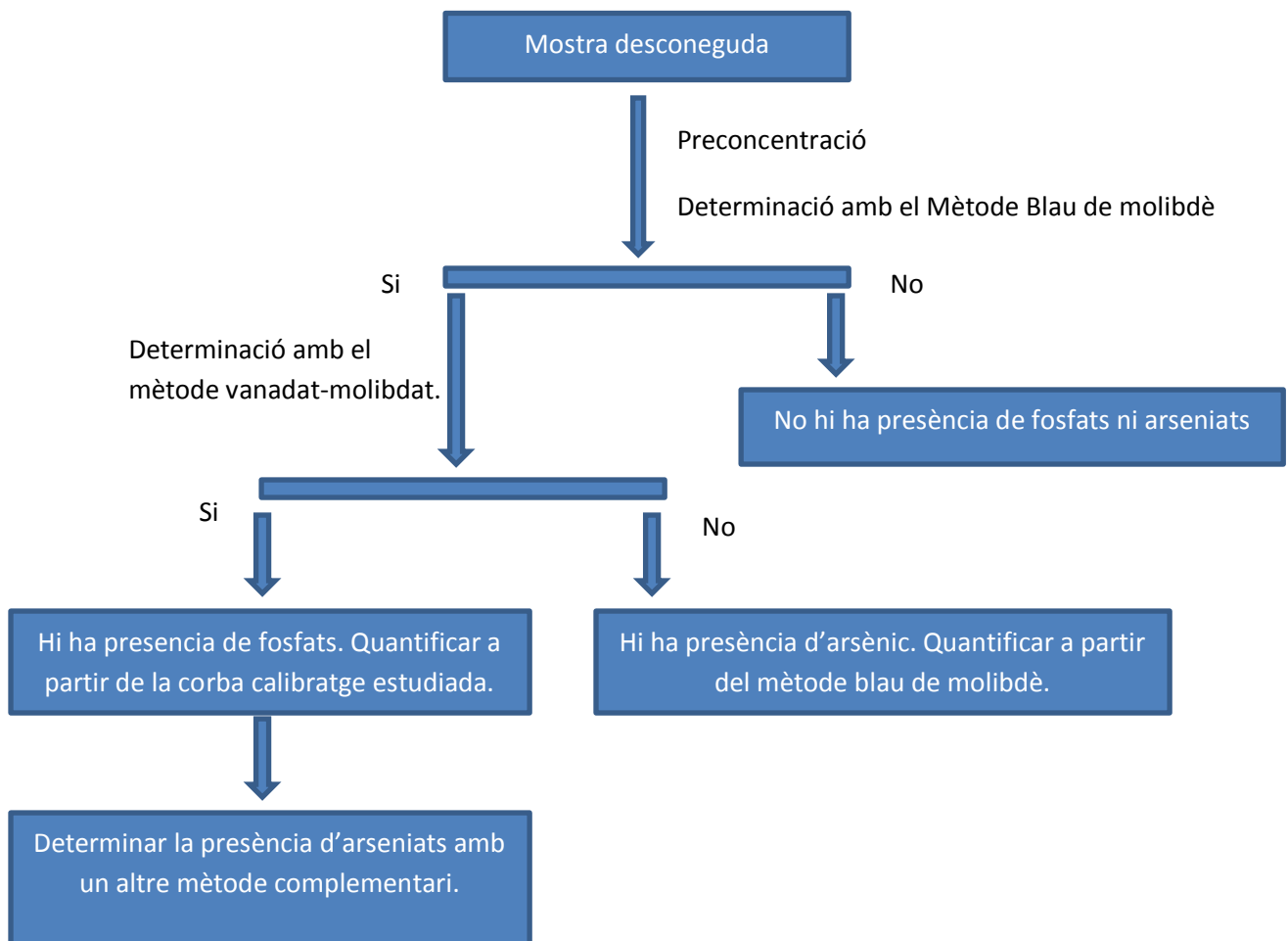
A més, suposant que les absortivitats molars són iguals, podem expressar l'equació (3) com a

$$Abs = \epsilon * b * ([P] + [As]) \quad (4)$$

on ϵ = Absortivitat molar(pendent), la b = mida de la cubeta (1cm), i les concentracions molars de fòsfor i arsènic.

Amb les equacions 3 i 4 i considerant que les absortivitats molars dels fosfats i arseniats són iguals amb el mètode blau de molibdè (veure taula 3), podem determinar quina seria l'absorbància que hauria de tenir aquesta concentració de fosfats amb el mètode blau de molibdè. Si ens fixem a la taula 14 podem observar quines són les absorbàncies teòriques calculades i si les comparem amb l'absorbància total trobada veiem que la calculada és superior a la trobada. Això vol dir que l'absorbància total que correspon a les absorbàncies del fosfats i arseniats és inferior a la corresponent absorbància de fosfats calculada a partir de la corba de l'annex figura 1 amb el mètode vanadat-molibdat. Per tant podem concloure que aquest mètode no és efectiu per a determinar les espècies per separat, però sí que ens permet determinar la presència de arseniats i/o fosfats en una mostra d'aigua superficial desconeguda.

Així, proposem el següent digrama de flux per avaluar la presència de fosfat i arseniat en aigües superficials:





5. Conclusions

Les conclusions generals que se'n poden extreure d'aquest treball són:

1. S'ha avaluat diferents PIMs pel transport de fosfats per tal de trobar les millors condicions perquè el transport de fosfats sigui el més efectiu possible.
2. S'han estudiat els diversos interferents que es poden trobar en aigües superficials, i hem comprovat que els diferents anions no afecten en els resultats obtinguts.
3. S'ha aplicat el mètode per la detecció de petites quantitats de fosfats en aigües superficials, tant superficials com subterrànies, amb bons resultats.
4. El mètode proposat ens ha permès determinar fosfat en presència d'arseniat, però no podem determinar arseniat pel mètode del Blau de molibdè tot i aplicar la correcció teòrica a partir de la concentració de fosfat trobada.
5. El mètode proposat, juntament amb les mesures utilitzant el reactiu del mètode blau de molibdè, ens permet discriminar la presència de arseniats o fosfats en les mostres d'aigües.

The general conclusions that can be drawn from this work are:

1. Different PIM's have been evaluated for the transport of phosphate and the best conditions have been established.
2. The influence of interferences usually found in surface waters has been studied.
3. The method has been applied to detect small amounts of phosphate in surface water, as surface as groundwater, with good results.
4. The proposed method has allowed us to determine phosphate in the presence of arsenate, but we can't determine arsenate by the molybdenum blue method despite apply the correction from the theoretical concentration of phosphate meeting.
5. The proposed method, together with measures using the reagent molybdenum blue method allows us to discriminate the presence of arsenates or phosphates in water samples.



6. Bibliografia

- [1]. B. Manori Jayawardane, Ian D. McKelvie, Spas D. Kolev. A paper-based device for measurement of reactive phosphate in water. *Talanta* 100 (2012) 454–460.
- [2]. Warwick Christopher, Guerreiro Antonio, Soares Ana. Sensing and analysis of soluble phosphates in environmental samples: A review. *Biosensors and Bioelectronics* 41 (2013) 1-11.
- [3]. Lawal T. Abdulazeez, Adeloju B. Samuel. Progress and recent advances in phosphate sensors: A review. *Talanta* 114 (2013) 191–203.
- [4]. Véronique Lenoble, Véronique Deluchat, Bernard Serpaud, Jean-Claude Bollinger. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta* 61 (2003) 267-276.
- [5]. Marczenko Z., (1986), *Separation and spectrophotometric determination of elements*. Chichester. 2a ed, Elli's Horwood Limited.
- [6]. Valls, Carme, *Development of analytical methodologies of emerging contaminants and phosphorus compounds*, Tesi doctoral, Girona: Universitat de Girona, (2014).
- [7]. Cámara, C. (2004). *Toma y tratamiento de muestras*. Madrid: Editorial Síntesis.
- [8]. Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. A., Perera, J. M., Cattrall, R. W., Kolev, S. D. *Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymerinclusion membranes (PIMs)*. *Journed of Membrane Science* 281 (2006) 7-41.
- [9]. Garcia, A., Alvarez, A., Matamoros, V., Salvadó, V., Fontàs, C. *Development of Polymer Inclusion Membranes for the Extraction of Antibiotics from Environmental Waters*. *Procedia Engineering*. 44 (2012) 804-806.

Annex

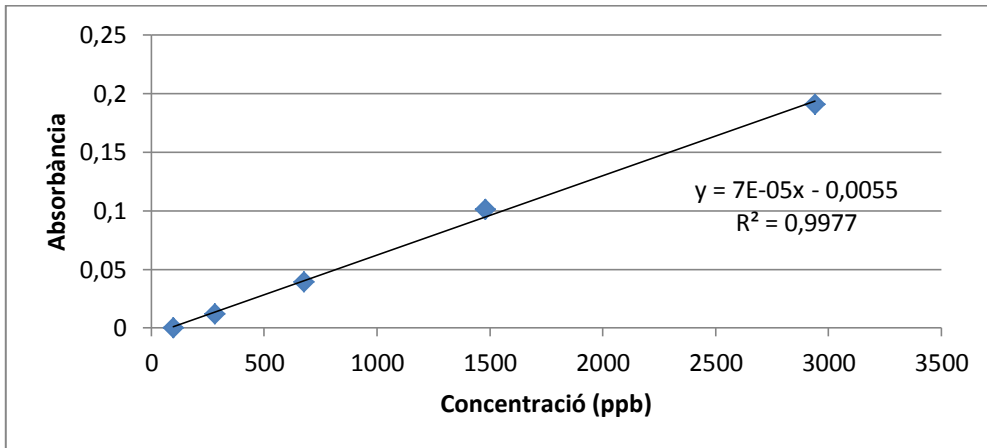


Figura 1. Corba de calibratge de fosfat amb el mètode vanadat-molibdat.

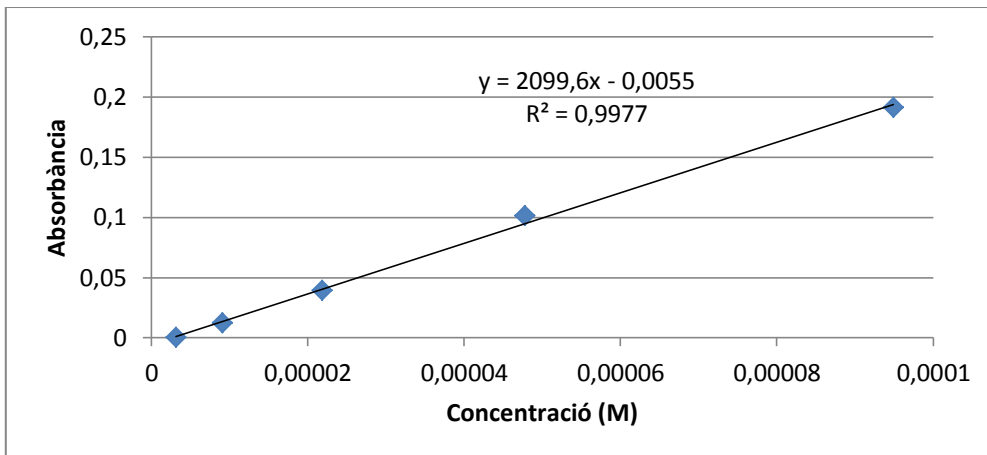


Figura 2. Corba de calibratge de fosfat (mols/l) amb el mètode vanadat-molibdat.

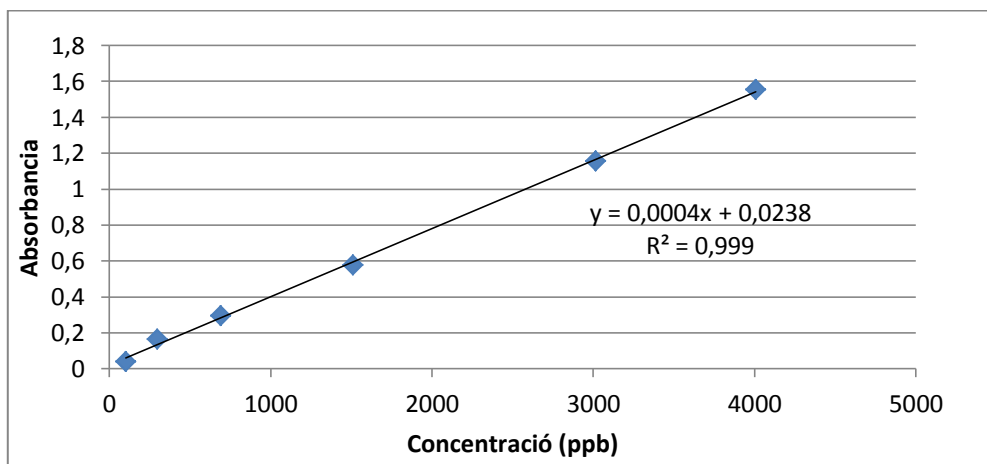


Figura 3. Corba de calibratge de fosfats (ppb) amb el mètode blau de molibdè.

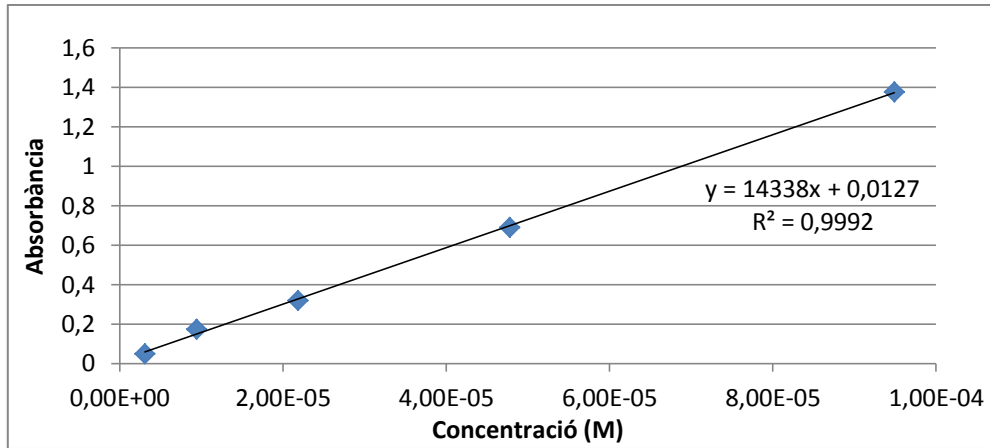


Figura 4. Corba calibratge de fosfats (mols/L) amb el mètode blau de molibdè.

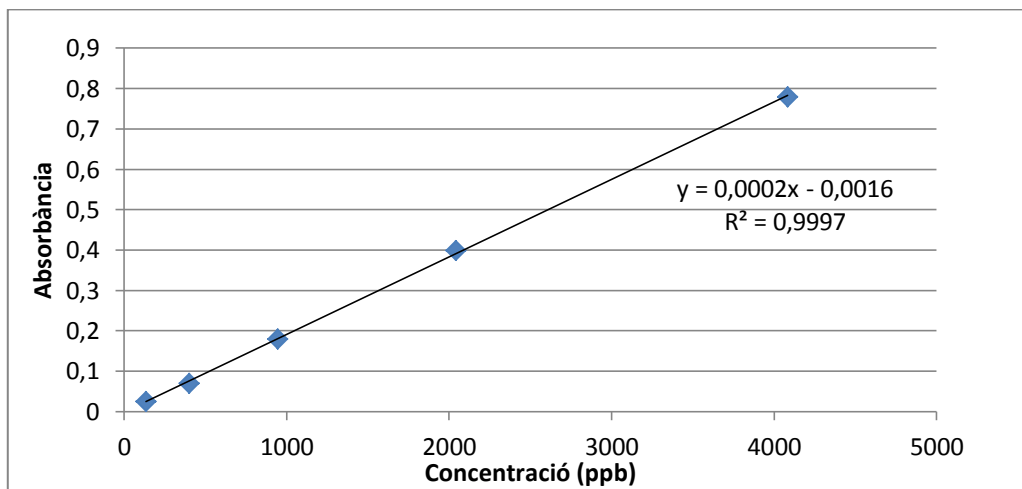


Figura 5. Corba de calibratge d'arseniat (ppb) amb el mètode blau de molibdè.

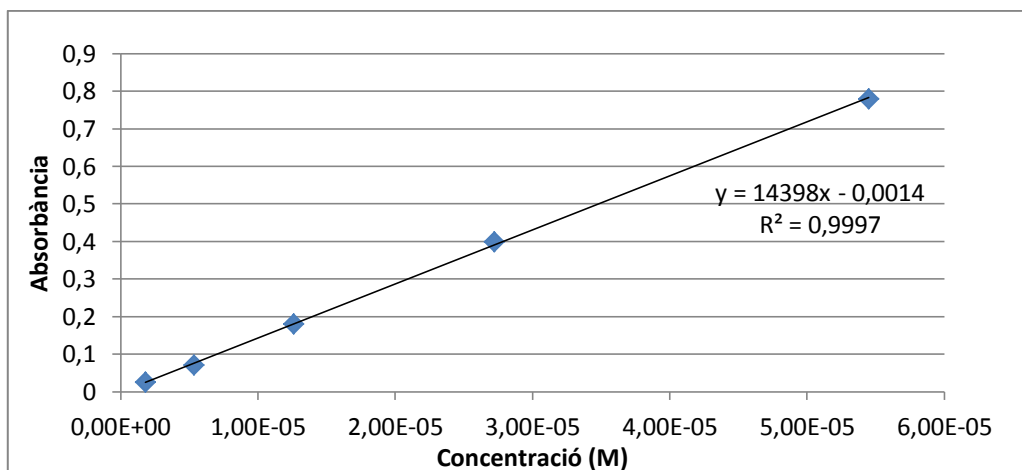


Figura 6. Corba de calibratge d'arseniat (mols/L) amb el mètode blau de molibdè.



Taula 1. Anàlisi de les mostres d'aigua utilitzades.

Mostra	pH	Conducti- vitat (μS)	Cl (ppm)	S-SO ₄ (ppm)	Br (ppm)	F (ppb)	Cl- ClO ₂ (ppm)	Cl- ClO ₃ (ppm)	N- NO ₂ (ppb)	N- NO ₃ (ppm)	P- PO ₄ (ppb)	HCO ₃ (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Si- SiO ₄ (ppm)
Llémena	8.49	603	27	7	<LOQ	115	<LOQ	<LOQ	8.49	603	27	7	<LOQ	115	<LOQ	<LOQ	8.49	603	27
Setcases	7.56	110.2	0.9	8.0	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	7.56	110.2	0.9	8.0	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	7.56	110.2	0.9
Riells	7.70	99.0	4.5	1.6	<LOQ	0.27	<LOQ	<LOQ	7.70	99.0	4.5	1.6	<LOQ	0.27	<LOQ	<LOQ	7.70	99.0	4.5
Tordera	7.99	624	72.3	20.2	0.31	0.19	<LOQ	0.03	7.99	624	72.3	20.2	0.31	0.19	<LOQ	0.03	7.99	624	72.3