



EPS

Escola Politècnica
Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 2002

Títol: Posta a punt, automatització i validació d'una tècnica analítica per a la determinació de crom (VI) en continu mitjançant espectroscòpia d'absorció molecular

Document: RESUM

Alumne: Ismael Montero Jaquet

Director/Tutor: Núria Fiol

Departament: Eng. Química, Agrària i Tecn. Agroalimentària

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): 09/2008

El títol d'aquest projecte és la posta a punt, automatització i validació d'una tècnica analítica per a la determinació de crom (VI) en continu mitjançant espectroscòpia d'absorció molecular.

La determinació de Cr(VI) en l'aigua per espectroscòpia d'absorció molecular a la regió visible es realitza mitjançant una tècnica colorimètrica per reacció amb un reactiu cromogènic. El Cr(VI) reacciona amb la 1,5-Difenilcarbocida formant un complex de color vermell-violeta que absorbeix radiació a la longitud d'ona de 540 nm. Tradicionalment, la determinació de Cr(VI) per colorimetria es realitza de forma manual i discontinua, essent un mètode repetitiu i laboriós que té implícit un cost de mà d'obra i de temps considerable, tant pel que es refereix a la preparació de les mostres i dels patrons, com al propi acte de la mesura a l'aparell. Aquest projecte s'ha realitzat sota la idea que les determinacions de Cr(VI) per colorimetria, poden complir els requisits bàsics operacionals dels mètodes d'anàlisi de flux en continu. Partint d'aquesta base, s'ha desenvolupat un nou equip de mesura per realitzar les determinacions de Cr(VI) amb una presa de mostres automatitzada, i un règim de treball en continu.

L'objectiu d'aquest projecte és la posta a punt, automatització, i validació de la tècnica d'anàlisi instrumental de determinació de crom (VI) en continu per espectroscòpia molecular visible.

Les etapes necessàries per assolir l'objectiu del projecte són:

1. La posta a punt del sistema, consistent en l'assemblatge dels diferents components per al funcionament en continu, i l'optimització dels principals paràmetres operacionals, com són els cabals de mostra i de reactiu cromòfor, el temps de reacció, i el temps abans de la mesura.
2. L'automatització de la presa de les mostres i dels estàndards, a través del funcionament programat d'una vàlvula de sis vies i d'una bomba peristàltica, i l'automatització de la presa de dades i de la calibració de l'aparell.
3. La validació de la tècnica analítica contínua a partir de la determinació dels paràmetres de qualitat de major incidència sobre el mètode analític, com són, l'interval de linealitat, els límits de detecció i quantificació, l'exactitud, la precisió i la sensibilitat, i la corresponent comparació amb els paràmetres de qualitat de la tècnica discontinua.

Per tal d'assolir els objectius del projecte es va fer el següent:

Primerament, es van realitzar en discontinu tres estudis preliminars per tal d'obtenir un millor coneixement de la tècnica analítica de determinació de Cr(VI) en aigua per colorimetria:

En primer lloc, tenint en compte la reacció entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida, es va calcular de forma teòrica la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) que aporta la quantitat estequiomètrica de 1,5-Difenilcarbàcida, quan la concentració màxima de treball és de 1,5 mg/L de Cr(VI).

Prenent com a punt de partida la relació de volums estequiomètrica, es va realitzar un assaig en que es va determinar que es necessita una relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v) per assegurar que tot el Cr(VI) reacciona.

En tercer lloc, es va estudiar la dependència de la reacció en funció del temps, i es va determinar que les mesures d'absorbància s'havien de realitzar entre els 4 i els 35 minuts, després de l'inici de la reacció.

Tot seguit, es van realitzar les mesures necessàries per la determinació dels paràmetres de qualitat de la tècnica analítica discontinua, per un temps de reacció de 5 minuts i sota la relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v).

A continuació, es van realitzar les proves i els treballs necessaris per optimitzar els principals paràmetres operacionals de la tècnica analítica de determinació de Cr(VI) en continu:

Primerament, es va realitzar la calibració de les bombes peristàltiques 1 i 2, i es va determinar la forma adequada d'ajustar les velocitats d'aquestes bombes per tal d'assolir els cabals d'operació de les dissolucions de Cr(VI) i de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, que es van establir en 20 i 2 mL/h, respectivament, per tal de complir la relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v).

A continuació, es va optimitzar el temps de reacció de les mesures en continu. Per fer-ho, es va determinar la longitud que ha de tenir el tub que transporta la barreja reaccionant per tal de tenir un temps de residència de 5 minuts, essent aquesta longitud de tub de 360 cm.

Arribats a aquest punt, es va realitzar el muntatge de l'equip de mesura en continu, tal i com s'explica en el punt 3.2.2 de l'apartat metodologia dels experimentals de la memòria.

Operant amb l'equip de mesura en continu, es van determinar els paràmetres operacionals utilitzats en les mesures necessàries per la calibració de l'equip i la determinació dels paràmetres de qualitat de la tècnica analítica contínua. Aquests paràmetres operacionals són el temps de rentat i el temps d'injecció de les mostres i els estàndards. Per les mesures a realitzar, es va decidir que les injeccions de mostres i d'estàndards fossin de 8 minuts, i els rentats amb aigua destil·lada entre injeccions de 10 minuts.

També es va determinar el temps abans de mesura, que en les condicions operacionals actuals, és de 16,18 minuts.

Amb l'equip de mesura en continu muntat, i els principals paràmetres operacionals de la tècnica analítica contínua optimitzats, es van realitzar les mesures necessàries per la determinació dels paràmetres de qualitat de la tècnica analítica contínua.

Aleshores, a partir dels resultats obtinguts durant la realització del projecte s'ha arribat a les següents conclusions:

L'equip de mesura desenvolupat en aquest projecte permet realitzar determinacions de Cr(VI) en aigua en règim de treball continu, i amb una presa de patrons i de mostra automatitzada.

Quan la concentració màxima de treball és de 1,50 mg/L de Cr(VI), i amb la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida utilitzada com a reactiu colorimètric, la relació de volums per assegurar la total reacció del Cr(VI), ha de ser $Cr(VI)/Dfc = 10/1$ (v/v).

En les condicions de treball utilitzades en el mètode, per assolir la màxima senyal d'absorbància, el temps de reacció mínim entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida és de 4 minuts.

El temps abans de mesura depèn directament del cabal d'operació. Per tal de poder relacionar cada mostra amb la senyal d'absorbància que li correspon, és imprescindible ajustar i controlar molt acuradament els cabals d'operació, i que aquests es mantinguin constants durant les operacions d'anàlisi.

L'equip de mesura en continu té un límit de detecció de 0,0014 mg/L de Cr(VI), que és lleugerament inferior al de la tècnica discontinua, i un límit de quantificació de 0,0068 mg/L de Cr(VI), que és molt semblant al de la tècnica discontinua. Per tant, les determinacions realitzades amb l'equip de mesura en

continu, no afecten de forma negativa el valor d'aquests dos paràmetres de qualitat.

L'interval de linealitat de la tècnica contínua és de 0,0068 a 0,15 mg/L de Cr(VI), mentre que el de la tècnica discontinua és de 0,0062 a 0,50 mg/L de Cr(VI). A concentracions més elevades que les de l'extrem superior de l'interval de linealitat, el mètode deixa de ser lineal, i la funció de calibració més adequada, és una funció polinòmica de segon ordre, la qual es podrà utilitzar en tot el rang útil de concentracions establert pel mètode, que en el cas de la tècnica contínua és de 0,0068 a 1,50 mg/L de Cr(VI).

L'automatització de la tècnica ha donat lloc a una disminució de l'exactitud. Si les mesures es realitzen en continu, l'error que s'ha d'acceptar quan es determinen mostres a la concentració d'1 mg/L de Cr(VI) és de $\pm 0,0076$ mg/L.

En el rang de concentracions del mètode, la precisió de les determinacions no es veu afectada de forma significativa si les mesures es realitzen en discontinu o en continu.

La sensibilitat del mètode no és constant en tot el rang de concentracions. A la zona de baixes concentracions, la tècnica contínua és lleugerament més sensible, mentre que a concentracions més elevades que les de l'extrem superior de l'interval de linealitat, la tècnica discontinua és més sensible.

Per finalitzar, dir que el cost total del projecte realitzat és de 29.553,82 €, el qual es pot veure detallat en el punt 7 de l'apartat pressupost de la memòria.

Ismael Montero Jaquet
47704474-J