



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: MEMÒRIA

Alumne: Ismael Montero Jaquet

Director/Tutor: Núria Fiol

Departament: Eng. Química, Agrària i Tecn. Agroalimentària

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): 09/2008

1. INTRODUCCIÓ

La importància de l'aigua en l'economia humana no para de créixer, i l'abastiment d'aigua dolça per al consum es cada vegada més difícil, tant pel que fa al creixement de la població i del seu nivell de vida, com per el desenvolupament accelerat de les tècniques industrials modernes. Sota la pressió de les considerables necessitats de la civilització moderna, s'està passant de la utilització de les aigües procedents de manants i aqüífers, a una utilització cada vegada més gran de les aigües superficials (Rodier et al, 1989). Paral·lelament, es desenvolupen les investigacions en relació a les aigües subterrànies i els mètodes de recuperació, i existeix una preocupació cada vegada major per la dessalinització de l'aigua de mar. Simultàniament, les causes de la contaminació de les aigües són molt extenses; i aquesta contaminació es fa més massiva, més variada, i més perjudicial.

La contaminació, permanentment està lligada als residus industrials, a les aigües residuals d'origen urbà, a la utilització en l'agricultura de productes fitosanitaris, i a la contaminació ocasional provocada pels abocaments intermitents o els accidents en el transport. Pràcticament, com més disminueix la qualitat de l'aigua, més indispensable és la necessitat de procedir a freqüents i extensos controls per assegurar-ne la seva qualitat.

No fa massa temps, l'anàlisi d'aigües consistia únicament en identificar-ne els elements naturals, i en determinar certes característiques de la contaminació orgànica. Després, degut a l'augment de la contaminació, es començaren a determinar els elements tòxics d'origen mineral. L'augment de la utilització de compostos orgànics de síntesis va provocar un augment en la complexitat del problema. Per aquesta raó, s'ha fet necessari desenvolupar mètodes analítics cada vegada més sensibles, que puguin detectar concentracions cada vegada més petites dels contaminants a determinar.

Actualment, el difícil problema que té l'analista, és saber interpretar ràpidament els diversos aspectes dels fenòmens de la contaminació, i contribuir a l'estimació de la importància dels riscos per a la comunitat. De totes formes, la posta a punt dels mètodes analítics de laboratori requereix un cert temps. Per aquest motiu, la tendència actual es dirigeix cap al desenvolupament d'estacions automàtiques de control en continu, en que la complicació creix amb el nombre d'elements a controlar. Aquestes instal·lacions no estan exemptes de la possibilitat d'averies o errors, i han de ser objecte de verificacions analítiques i d'operacions de manteniment per la seva conservació òptima. El seu cost anirà funció de la seva sofisticació, la qual cosa limitarà forçosament la seva proliferació.

1.1 El crom

En l'actualitat, una causa important de la contaminació de les aigües són els metalls, i entre ells el crom.

a) Distribució i estats d'oxidació del crom.

El crom, en estat pur, no existeix a la natura. L'únic mineral important de crom és l'espínela, cromita, o pedra de crom ferro, que és cromit ferrós i que es troba molt distribuïda per tota l'escorça terrestre. Comercialment, només s'utilitzen aquells minerals o concentrats que contenen més d'un 40 % d'òxid de crom (OIT, 2001).

El crom forma diversos compostos en diferents estats d'oxidació. Els més importants són els estats de valència II (cromosos), III (cròmics), i VI (cromats).

b) Propietats físico químiques del crom.

A la taula següent hi ha les principals característiques físico químiques del crom.

Taula 1.1. Principals propietats físico químiques del crom.

Número atòmic	24
Sèrie química	Metall de transició
Estat d'oxidació	+3, +6, +2
Electronegativitat	1,6
Configuració electrònica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Primer potencial d'ionització (eV)	6,80
Massa atòmica (g/mol)	51,9961
Densitat (g/mL)	7,19
Estat de la matèria	Sòlid
Punt d'ebullició (°C)	2665
Punt de fusió (°C)	1875
Magnetisme	Antiferromagnètic
Entalpia de vaporització (Kj/mol)	344,3
Entalpia de fusió (Kj/mol)	16,9
Pressió de vapor	990 Pa a 2130 °K

c) Els compostos de crom i les seves aplicacions industrials.

L'estat d'oxidació VI del crom és el de major aplicació industrial per les seves propietats àcides i oxidants, i la seva capacitat per formar sals molt acolorides i insolubles. Els compostos de crom (VI) més importants són el dicromat sòdic, el dicromat potàssic i el triòxid de crom, i s'utilitzen en la fabricació de pigments inorgànics, en la conservació de la fusta, en la fabricació d'anticorrosius, i en la fabricació de vidres i esmalts de color.

Els sulfats de crom bàsics, s'utilitzen en el curtint del cuir.

Altres usos coneguts dels compostos de crom són l'estampació de teles, la preparació de nombrosos catalitzadors importants que contenen òxid cròmic, i la producció de col·loides dicromats sensibles a la llum per litografies.

L'òxid de crom, s'utilitza també per a produir crom metàl·lic pur. L'aplicació més important del crom pur és el cromat d'una gran varietat d'equips, com peces d'automòbil i components elèctrics. El crom pur, també és àmpliament utilitzat en aliatges amb ferro i níquel per formar acer inoxidable, i amb níquel, titani, niobi, cobalt, coure i altres metalls, per formar aliatges amb finalitats més específiques.

d) Efectes sobre la salut i prevenció.

Els compostos de Cr(III) són considerablement menys perillosos que els compostos de Cr(VI). El Cr(III) és un element essencial, i com a tal, a petites dosis no presenta toxicitat per les persones. Els compostos de Cr(VI), a diferència dels compostos de Cr(III), s'absorbeixen ràpidament després de la ingestió o la inhalació, que normalment, té lloc en l'ambient de treball.

Entre els efectes negatius dels compostos de Cr(VI) sobre la salut de les persones hi ha; úlceres en la pell, dermatitis cutània, irritació de les mucoses i altres efectes respiratoris aguts, necrosis renals, i càncer de pulmó.

Tècnicament, la prevenció a l'exposició al crom depèn d'un correcte disseny dels processos, de l'existència de sistemes d'extracció adients, i de la supressió de les pols i boires que continguin crom hexavalent.

Es recomana la protecció de les mans i els ulls, i l'ús d'Equips de Protecció Individual (EPI).

e) El crom i la contaminació.

El crom i els compostos de crom són àmpliament utilitzats en moltes indústries, i com a conseqüència de les activitats industrials, part del crom pot passar a l'ambient, contaminant l'aire, el sòl, i l'aigua.

Certes indústries, com les indústries tèxtils dedicades a l'estampació de teles, o les indústries dedicades a la fabricació de pigments inorgànics industrials, contribueixen a la contaminació de l'aigua per crom, el qual pot passar a les aigües en els seus estats trivalent i hexavalent (Van Loon, 1986).

Existeixen lleis a nivell europeu i nacional on s'indiquen els límits màxims en quant a la concentració de contaminants en l'aigua. Per exemple, en el Reial Decret 995/2000 de 2 de juny, s'estableixen els objectius en quan qualitat de l'aigua per a determinades substàncies contaminants, entre elles el crom. En aquest Reial Decret, s'inclou el crom en la llista de substàncies preferents, i es fixa una concentració límit de 50 µg/L per el crom total i de 5 µg/L per el crom (VI) en aigües superficials continentals.

f) Tècniques de l'anàlisi instrumental per la determinació de crom en aigua.

Existeixen diferents mètodes instrumentals d'anàlisi per la determinació del crom en l'aigua:

El crom total es pot determinar per absorció atòmica. Aquest mètode permet determinar el crom total de l'aigua, sigui quin sigui, l'estat de valència en que es trobi. S'aplica per l'anàlisi d'aigües en el rang de concentracions de 0,50 a 10 mg/L, i les mesures s'han d'efectuar a la longitud d'ona de 357,9 nm (Rodier et al, 1989).

També existeix un mètode per determinar colorimètricament el crom total de l'aigua. El crom hexavalent es redueix a crom (III) per l'acció del sulfit sòdic en presència d'àcid sulfúric. El crom total transformat ara en crom (III), s'oxida amb una solució de permanganat potàssic, i es determina colorimètricament en forma de crom hexavalent. Aquest mètode es recomana en el cas d'aigües que contenen matèria orgànica.

Donat que el crom pot trobar-se en l'aigua coexistint simultàniament en les formes de crom (III) i de crom (VI), quan es vulgui determinar de forma individual el crom hexavalent de l'aigua es realitzarà una determinació per colorimetria.

1.2 Determinació de crom (VI) en l'aigua per colorimetria

Una tècnica de l'anàlisi instrumental per determinar selectivament el crom hexavalent en l'aigua és l'espectroscòpia molecular visible o colorimetria.

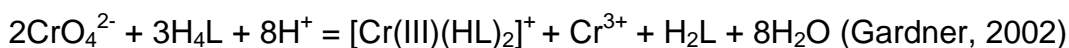
La colorimetria és una tècnica instrumental que permet determinar la concentració d'analit present en una mostra líquida, a partir de la mesura de l'absorció de la radiació visible per part de l'analit.

Per determinar el crom (VI) mitjançant colorimetria, es fa reaccionar el crom (VI) amb un excés de reactiu cromogènic, el qual es prepara a partir de la 1,5-Difenilcarbàcida (Dfc), mesurant-ne l'absorbància a la longitud d'ona de 540 nm, (Clesceri et al, 1992).

La relació de volums entre la dissolució de crom (VI) i la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida ha d'assegurar que tot el Cr(VI) reacciona, reduint-se a Cr(III).

El crom (VI), en solució àcida, oxida la 1,5-Difenilcarbàcida a 1,5-Difenilcarbazona, que forma un complex vermell-violeta amb el crom(III).

La reacció que té lloc és la següent:



On:

H₄L és la 1,5-Difenilcarbàcida

H₂L és la 1,5-Difenilcarbazona.

Quant el feix de llum de l'espectrofotòmetre travessa la dissolució acolorida de crom (VI) a la longitud d'ona d'anàlisi, part de la radiació incident és absorbida. L'absorció de radiació que té lloc és proporcional a la concentració de crom (VI) i aquesta relació està basada en la llei de Lambert-Beer.

La determinació de crom (VI) en dissolucions aquoses pel mètode de la difenilcarbàcida, sota la tècnica manual i discontinua, és avui dia un procediment prou conegut i contrastat.

Primerament, es realitza una funció de calibració. Amb aquesta finalitat, es preparen diversos estàndards de crom (VI) de concentracions creixents. A cada estàndard s'hi addiciona el mateix volum de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, suficient per que reaccioni tot el crom (VI), i un cop transcorregut el temps necessari fins a coloració estable, es procedeix a la mesura de les absorbàncies dels estàndards i es calcula la funció de calibració corresponent. Per determinar quantitativament el crom (VI) d'una mostra d'aigua, es mesura l'absorbància d'aquesta a l'espectrofotòmetre, en les mateixes condicions que els estàndards de calibració, i a partir de la substitució de la seva absorbància en la funció de calibració, es calcula la seva concentració en crom (VI).

Quant realitzar les determinacions de forma segmentada pot representar un inconvenient, per exemple, en el cas en que les mesures es realitzen sobre un cabal de mostra continu, una altra possibilitat és adaptar la tècnica convencional a unes condicions de funcionament en continu.

En els mètodes d'anàlisi de flux en continu la presa de mostra es realitza de forma automàtica abans de l'etapa de mesura. Aquest tipus d'anàlisis són apropiats per aquelles tècniques que necessiten o poden utilitzar dissolucions líquides. Un cop la mostra es troba en forma líquida, els següents passos freqüentment requereixen de l'addició de reactius, de l'espera del temps de reacció necessari, i de l'escalfament o refredament de la dissolució (Rubinson i Rubinson, 2001). Una forma d'automatitzar aquests passos, consisteix en bombejar una dissolució de la mostra o de l'estàndard a través dels tubs del circuit, a mesura que, de forma separada, i per un tub independent, s'addiciona també de forma automàtica la dissolució del reactiu corresponent. La barreja de les dues dissolucions bombejades de forma contínua té lloc en un punt més endavant del circuit, iniciant-se la reacció. El temps de reacció es pot controlar variant la longitud dels tubs on es troben en contacte les espècies en reacció, o variant la velocitat i la direcció del fluid. A continuació, la barreja reaccionant passa a través del detector, on té lloc la mesura, i finalment, surt de l'aparell en direcció al rebuig.

La barreja de reactius i analits, en l'interior del tub posterior al punt de mescla de les dissolucions bombejades, s'optimitza disposant aquest tub segons una configuració en espiral. La curvatura del tub que transporta la barreja reaccionant provoca la formació de remolins que afavoreixen la mescla al llarg del tub. Alguns analistes accentuen aquestes curvatures fent nusos en els tubs on té lloc la reacció, provocant viratges encara més tancats, i afavorint encara més la barreja de les dissolucions de reactius.

Quan l'anàlisi de flux en continu s'aplica a una espectrometria d'absorció, la dissolució a mesurar passa contínuament a través d'un detector de tipus fotomètric, i la quantificació de les mostres es realitza a partir de la senyal d'absorbància mesurada.

Aleshores, la utilització d'una tècnica d'anàlisi de flux en continu per determinar colorimètricament el Cr(VI) en l'aigua, implica realitzar el disseny d'un nou equip de mesura, l'automatització de la presa de mostra, el muntatge de les diferents peces i elements que constitueixen l'equip, la posta a punt del mateix, i l'optimització dels principals paràmetres que intervenen en el funcionament en continu.

L'aplicació del mètode de la difenilcarbocida a unes condicions de treball en continu, s'haurà de sotmetre a uns criteris de qualitat, que permetin assegurar la seva aptitud com a tècnica per la determinació del crom (VI) en mostres d'aigua. Això últim és el que es coneix amb el nom de validació de la tècnica.

1.3 Validació d'un mètode analític

La validació és un procés, basat en estudis sistemàtics de laboratori, mitjançant el qual es posa de manifest que un mètode analític determinat posseeix unes característiques de funcionament adequades per l'aplicació que se li vol donar. Aquestes característiques de funcionament es concreten en uns paràmetres de qualitat, com són, els límits de detecció i quantificació, l'interval de linealitat, l'exactitud, la precisió, i la sensibilitat.

Per la incidència que tenen sobre la qualitat d'un mètode analític, el límit de detecció, l'exactitud, i la precisió són considerats paràmetres primaris, mentre que la resta de paràmetres, amb una incidència menys crítica, influeixen sobre els primaris.

A continuació, es defineixen els paràmetres de qualitat més importants per a la validació d'un mètode analític (Compañó i Ríos, 2002).

1. El límit de detecció.

El límit de detecció és la mínima quantitat o concentració d'analit que es pot detectar amb una fiabilitat acceptable per mitjà d'un procediment analític determinat. La capacitat de detecció del mètode analític depèn de la seva capacitat per diferenciar la senyal de l'analit respecte del soroll de fons generat per el propi procés analític.

A continuació s'exposen dues possibilitats diferents pel càlcul del límit de detecció:

- Límit de detecció d'acord amb les regles de la IUPAC de 1997, sense tenir en compte els errors associats a la recta de calibració:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha,v} \cdot S_B}{b}$$

On:

L_D : Límit de detecció en unitats de concentració.

S_B : Desviació estàndard de la senyal del blanc.

b : Pendent de la recta de calibració.

$t_{1-\alpha,v}$: Valor tabulat de l'estadístic t per un nivell de significació α , i v graus de llibertat.

- Límit de detecció d'acord amb les regles de la IUPAC de 1997, que té en compte la influència dels errors associats a la recta de calibració:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha, v} [S_B^2 + S_a^2 + (a/b)^2 S_b^2]^{1/2}}{b}$$

On:

L_D : Límit de detecció en unitats de concentració.

S_B : Desviació estàndard de la senyal del blanc.

S_a : Desviació estàndard de l'ordenada a l'origen de la recta de calibració.

S_b : Desviació estàndard del pendent de la recta de calibració.

b : Pendent de la recta de calibració.

t : Valor tabulat de l'estadístic t , per un nivell de significació α , i v graus de llibertat.

2. El límit de quantificació.

El límit de quantificació és el verdader valor de la senyal o de la concentració d'analit, que correspon a estimacions o mesures amb una desviació estàndard relativa especificada, establint-se com a acceptable una desviació estàndard relativa del 10 %.

La desviació estàndard relativa, expressada en percentatge, obeeix la següent equació:

$$DER \% = \frac{S}{x} \cdot 100$$

On:

DER %: Desviació estàndard relativa en percentatge.

S : Desviació estàndard de la senyal d'absorbància.

x : Mitjana aritmètica de les mesures d'absorbància.

3. L'interval de linealitat.

L'interval de linealitat d'un mètode analític, és l'interval de concentracions en el qual el mètode presenta una sensibilitat constant. Generalment, es considera que l'interval de linealitat s'inicia en la zona de baixes concentracions, considerant el límit inferior d'aquest interval com el valor del límit de quantificació, mentre que l'extrem superior de l'interval de linealitat, normalment s'estableix en el punt en que la diferència entre la senyal predita per el model lineal i la senyal mesurada representa el 3 % de la senyal mesurada:

$$|y_1 - y| = 0,03y$$

On:

y_1 : Senyal predita per el model lineal.

y : Senyal mesurada.

4. L'exactitud.

L'exactitud és el grau de concordança entre el resultat d'una mesura i el valor real del que s'està mesurant. El paràmetre que s'utilitza per expressar quantitativament l'exactitud és l'error, que és la diferència entre el resultat de la mesura i el valor real del que s'està mesurant:

$$e = |x - \mu|$$

On:

e : Error del mètode analític.

x : Mitjana aritmètica de la concentració de les mostres mesurades.

μ : Valor real de la concentració de la mostra.

Una forma per avaluar l'exactitud d'un mètode analític consisteix en l'aplicació del mètode a un material de referència certificat, i la posterior comparació del resultat obtingut amb el valor real o de referència. Per determinar si el mètode analític és o no és exacte, es calcula l'estadístic t , i es compara amb el seu valor crític per un nivell de confiança determinat.

$$t_{CAL} = |x - \mu| \sqrt{n} / S$$

On:

t_{CAL} : Valor calculat de l'estadístic t .

x : Mitjana aritmètica de la concentració de les mostres mesurades.

μ : Valor real de la concentració de la mostra.

n : Nombre de mostres.

S : Desviació estàndard de la concentració de les mostres.

Si $t_{CAL} < t_{CRÍTIC}$, s'accepta la hipòtesis nul·la per la qual el valor determinat pel mètode no difereix significativament del valor verdader, i per tant, es pot concloure que el mètode és exacte. En cas contrari, si $t_{CAL} > t_{CRÍTIC}$, es conclou que el mètode emprat no és exacte per la determinació de mostres al nivell de concentració assajat.

5. La precisió.

La precisió és el grau de concordança entre els resultats d'assajos independents obtinguts en unes condicions perfectament definides. Així doncs, la precisió avalua la dispersió dels resultats que s'obtenen al realitzar mesures replicades sobre una mateixa mostra.

El paràmetre estadístic que normalment s'utilitza per expressar la precisió és la desviació estàndard, que es pot calcular a partir de la fórmula següent:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1} (x_i - x)^2}{n - 1}}$$

On:

S: Desviació estàndard de la mostra en unitats de concentració.

x_i : Concentració del replicat i .

x : Mitjana aritmètica dels n replicats en unitats de concentració.

n : Nombre de replicats de la mostra.

Una eina estadística que s'utilitza per comparar les precisions de dues tècniques analítiques és el test F, on el valor calculat de F resulta de la següent expressió:

$$F_{CAL} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

On:

F_{CAL} : Valor calculat de l'estadístic F.

S_1^2 : Variància de la tècnica analítica 1.

S_2^2 : Variància de la tècnica analítica 2.

Donat que convencionalment els valors tabulats de F són sempre superiors a 1, es situa sempre en el numerador la variància major, de forma que el quocient sigui en qualsevol cas igual o superior a la unitat, (Skoog et al, 2000).

Si $F_{CAL} < F_{CRÍTIC}$, es conclou que no hi ha diferències significatives entre les variàncies, i de resultes entre les precisions de les dues tècniques analítiques. Per contra, si $F_{CAL} > F_{CRÍTIC}$ significa que les variàncies de les dues tècniques analítiques no són del mateix ordre de magnitud, i que per tant, les precisions dels dos mètodes són significativament diferents.

6. La sensibilitat.

La sensibilitat d'un mètode analític és la capacitat d'aquest mètode per diferenciar entre dues quantitats o concentracions d'analit molt semblants. Com major sigui la sensibilitat del mètode menor serà el seu límit de detecció.

Dues formes de mesurar la sensibilitat d'un mètode analític són la sensibilitat analítica i la sensibilitat normalitzada:

La sensibilitat analítica té en compte la influència de la precisió de la senyal:

$$\gamma = \frac{b}{S_s}$$

On:

γ : Sensibilitat analítica.

b: Pendent de la recta de calibració.

S_s : Desviació estàndard de la senyal a un valor de concentració.

Una altra opció que permet obtenir una estimació de la sensibilitat normalitzada respecte de la precisió, i al mateix temps lliure de l'efecte de la concentració és la que s'exposa a continuació, i que es coneix amb el nom de sensibilitat normalitzada:

$$\Phi = \frac{b}{S_b}$$

On:

Φ : Sensibilitat normalitzada.

b: Pendent de la recta de calibració.

S_b : Desviació estàndard del pendent de la recta de calibració.

A part dels paràmetres de qualitat que s'acaben d'exposar, i que serviran per la validació de la tècnica desenvolupada en aquest projecte, existeixen uns altres paràmetres de qualitat, com són la selectivitat i la robustesa. Aquests darrers, no s'estudiaran per la seva nul·la incidència en el cas que ens ocupa, però que en funció de segons quines condicions analítiques concretes, si tindrien incidència sobre les determinacions a realitzar, i per tant, si seria transcendental el seu estudi.

1.4 Problemàtica de les determinacions de Cr(VI) en discontinu

Tradicionalment, la determinació de crom (VI) per espectroscòpia molecular visible es una tècnica instrumental molt poc automatitzada. Les etapes prèvies a la determinació, i l'etapa de mesura a l'equip es realitzen de forma manual i discontinua. Aquest fet és molt poc avantatjós en aquelles indústries i laboratoris d'anàlisi, en els quals per les condicions del propi procés, és necessari realitzar moltes determinacions al llarg del temps, o bé, quan el que es requereix és realitzar un control continuat i periòdic de la concentració de crom (VI) en un determinat punt o aplicació. Aleshores, realitzar de forma manual les operacions de condicionament, tals com, la presa de mostres i d'estàndards, l'addició del reactiu colorimètric, l'espera del temps de reacció necessari, i finalment, la mesura a l'equip, pot ser un procés força laboriós.

La determinació del crom (VI) per colorimetria, si es dur a terme segons la tècnica manual, requereix la intervenció continuada d'un operari durant tot el procés de determinació. L'operari a més de preparar els estàndards, ha de condicionar manualment la relació de volums entre els estàndards i el reactiu cromogènic, així com per la mostra a la proporció requerida. Tot seguit, s'ha d'esperar el temps de reacció necessari fins a coloració estable, i transcorregut aquest temps dur a terme, una a una, la mesura de les absorbàncies, primer del blanc i dels estàndards pel càlcul de la funció de calibració, i finalment, de les mostres.

Aquestes operacions, realitzades de forma manual, comporten un consum de temps considerable, implicant que les determinacions no puguin ser molt continuades les unes de les altres, i que els resultats de concentració s'obtinguin amb un temps de retard considerable, motiu pel qual es treballa a des temps respecte del procés. A més, com més elevada és la intervenció de l'operari en les etapes del procés analític prèvies a la mesura, més elevat és l'error humà present en el resultat final de la determinació.

Aquest projecte, s'ha construït sobre la idea que les determinacions de Cr(VI) pel mètode de la difenilcarbàcida, 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'automatització de la tècnica pretén, agilitzar les etapes prèvies a la determinació, obtenir resultats amb un menor temps de retard respecte del procés, estalviar recursos de personal a l'empresa que podran ser destinats a altres tasques, minimitzar la possibilitat de l'error humà en les operacions prèvies a la determinació, i poder realitzar mesures en continu.

2. OBJECTIU

L'objectiu d'aquest projecte és la posta a punt, automatització, i posterior 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 en continu 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.

3. PART EXPERIMENTAL

3.1 Reactius, materials, i equips del laboratori

a) Reactius i dissolucions.

La taula següent mostra la relació de reactius utilitzats:

Taula 3.1. Reactius utilitzats.

Reactiu	Fórmula	M (g/mol)	Riquesa (%)	Marca
Dicromat de potassi	$K_2Cr_2O_7$	294,19	99 (p/p)	PANREAC
1,5-Difenilcarbàcida	$C_{13}H_{14}N_4O$	242,28	100 (p/p)	ALDRICH
Àcid sulfúric	H_2SO_4	98,08	95-97 (v/v)	MERCK
Alcohol etílic	C_2H_5OH	46,07	96 (v/v)	PANREAC
Alcohol etílic	C_2H_5OH	46,07	99,9 (v/v)	MERCK

Ha estat necessari preparar les següents dissolucions:

- Dissolució àcida de 1,5-Difenilcarbàcida (reactiu cromogènic):
Es dissolen 0,2 g de 1,5-Difenilcarbàcida en 100 mL d'etanol al 95 %.
Es prepara una solució àcida amb 40 mL d'àcid sulfúric concentrat i 360 mL d'aigua destil·lada i es deixa refredar.
Una vegada freda, a la solució preparada amb la difenilcarbàcida se li addiciona lentament la solució àcida, és mescla i es guarda a la nevera.
Quant s'apercebi coloració groguenca de la dissolució se n'haurà de preparar de nova, ja que és indicatiu de la degradació d'aquesta.
- Dissolucions estàndard de crom (VI) de concentracions:
0,00512; 0,016; 0,032; 0,040; 0,048; 0,08; 0,10; 0,15; 0,50; 0,80; 1; 1,20;
1,35; 1,50 mg/L.

b) Materials utilitzats.

Matrassos aforats de 100, 200, 250, 500, 1000, i 2000 mL
Pipetes aforades
Bureta de 25 mL
Pera de goma
Espàtula
Dessecador
Cubeta de plàstic

c) Aparells utilitzats.

Balança analítica AND
HF-300G
Max: 310 g Min: 0,02 gr.
e: 0,01 g d: 0,001 g

Balança analítica AND
HM-200
Max: 210 g Min: 10 mg
e: 1 mg d: 0,1 mg

Cronòmetre

Aparell d'ultrasons

Estufa
Rang de temperatura: 0 a 250 °C
SELECTA

Campana de gasos

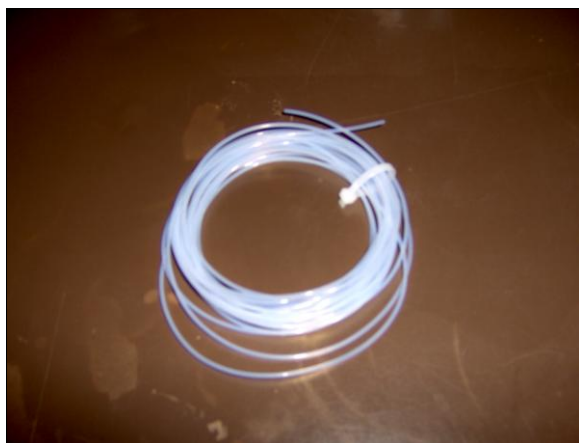
3.2 Instal·lació

3.2.1 Materials i components específics de l'equip de mesura en continu

A continuació es presenten els materials i components que intervenen en l'assemblatge de l'equip de mesura en continu:

1. Tub de PTFE de 0,8 mm de diàmetre interior (Di), de la casa comercial Omnifit.

És el tipus de tub utilitzat pel transport de les mostres, dels estàndards, de la dissolució de 1,5-Difenilcarbocida, així com de la barreja reaccionant, a través del circuit de l'equip de mesura en continu.



Imatge 3.1. Tub de PTFE de 0,8 mm Di

2. Vàlvula automàtica BIO-CHEM VALVE INC.

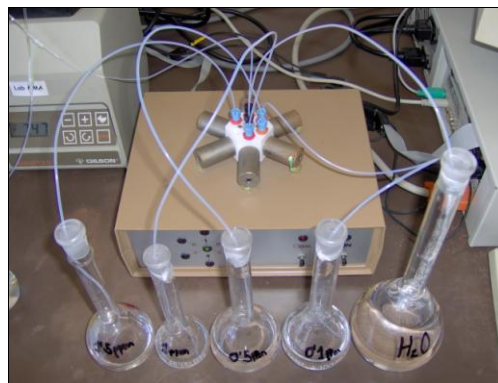
És una vàlvula automàtica de sis vies.

Aquesta vàlvula té sis entrades, per l'aigua, pels estàndards, i per les mostres a determinar, i una única sortida situada a la seva part central, que roman sempre oberta en direcció cap a la cambra de barreja.

Els mecanismes d'obertura i tancat de les sis posicions d'entrada de la vàlvula, es controlen per ordinador a través del programa informàtic "SIA".



Imatge 3.2. Vàlvula BIO-CHEM en Off



Imatge 3.3. Vàlvula BIO-CHEM en On

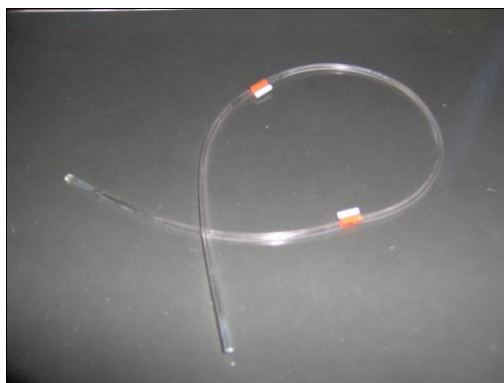
3. Tubs d'impulsió TYGON.

El tub d'impulsió és el tub que acoblat a la bomba peristàltica, i en funció de la velocitat de gir d'aquesta i de la secció interior del propi tub, permet impulsar a través del sistema en continu un cabal determinat.

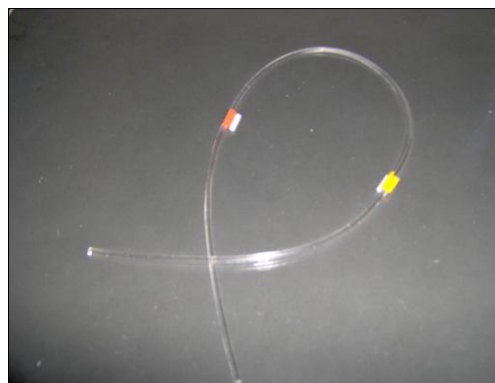
Els tubs d'impulsió utilitzats han estat:

Tub de color Taronja/Taronja de 0,89 mm de diàmetre interior.

Tub de color Taronja/Groc de 0,51 mm de diàmetre interior.



Imatge 3.4. Tub de 0,89 mm Di



Imatge 3.5. Tub de 0,51 mm Di

4. Bombes peristàltiques GILSON MINIPULS 3.

Aquestes bombes treballen en un rang de velocitats de 0 a 48 r.p.m..

La bomba N° 1, amb el tub d'impulsió de 0,51 mm de Di, s'utilitza per impulsar la dissolució de 1,5-Difenilcarbocida en direcció a la cambra de barreja.

La bomba N° 2, amb el tub d'impulsió de 0,89 mm de Di, s'utilitza per impulsar el cabal d'aigua destil·lada, d'estàndards, i de mostra.



Imatge 3.6. Bombes peristàltiques 1 i 2

5. Connector Omnifit de tres vies (cambra de barreja de tres vies).

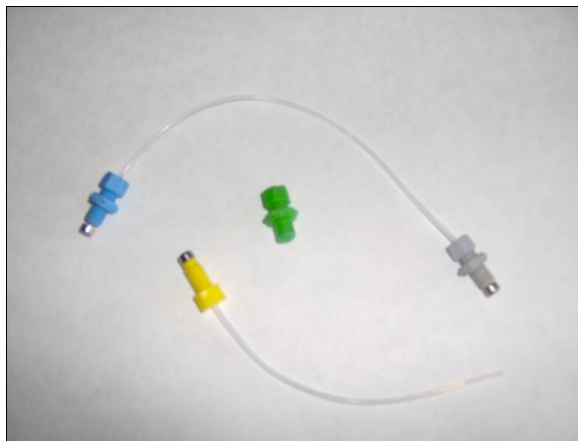
És un element de metacrilat que consta de dues entrades i una sortida. És el punt on té lloc la mescla de la dissolució de crom (VI) amb la dissolució de 1,5-Difenilcarbocida. La sortida de la cambra de barreja està connectada amb el tub de reacció, en direcció al dispositiu eliminador bombolles.



Imatge 3.7. Cambra de barreja

6. Connectors de rosca.

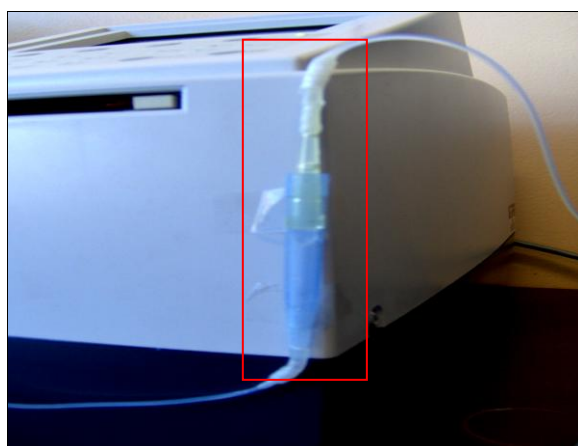
Són els elements de material plàstic que permeten la unió, mitjançant rosca, dels tubs que transporten les dissolucions amb la vàlvula de sis vies, així com, amb la cambra de barreja.



Imatge 3.8. Connectors de rosca

7. Dispositiu Eliminator de Bombolles (DEB).

Amb freqüència es formen bombolles de gas que són arrossegades a través del circuit en continu, arribant a la cambra de mesura de la cubeta i modificant el valor de la senyal d'absorbància. El dispositiu eliminador de bombolles té una configuració vertical, i consisteix en l'assemblatge invertit de dues puntes de micropipeta. La barreja reaccionant cau en forma de gotes des de l'entrada al dispositiu per la part superior, fins a la part inferior d'aquest, on es troba la sortida pròxima al punt de mesura. Les bombolles de gas arrossegades pel líquid queden retingudes en un petit espai lliure en l'interior del dispositiu, evitant així que aquestes bombolles arribin a passar a l'interior de la cubeta.



Imatge 3.9. Eliminator de bombolles

8. Cubeta Hellma model 178.310-QS, per la mesura en continu.

El pas de llum és de 10 mm i el volum de la cambra de mesura de 80 μ L.
És la cubeta a través de la qual passa contínuament la dissolució a mesurar.
Té una entrada per la dissolució a mesurar i una sortida en direcció al recipient de rebuig.



Imatge 3.10. Cubeta Hellma pel continu

9. Espectrofotòmetre UVmini-1240, SHIMADZU CORPORATION.

És l'aparell que proporciona la senyal d'absorbància de les dissolucions mesurades.

Algunes dades tècniques d'aquest aparell són:

Interval espectral: 190 a 1100 nm (ajustable a intervals de 0,1 nm).

Exactitud de la longitud d'ona: +/- 1,0 nm

Rang fotomètric: 0 a 200 % i -0,3 a 3 Abs.

Soroll: Menor que 0,0005 Abs. (RMS).



Imatge 3.11. Espectrofotòmetre UVmini-1240

10. Ordinadors.

Pel funcionament de l'equip de mesura en continu s'han utilitzat dos ordinadors. Un ordinador està connectat amb l'espectrofotòmetre. Aquest conté instal·lat el programa UV-1601 PC (o de forma abreviada, "UVPC"), que permet utilitzar l'espectrofotòmetre a través de l'ordinador, tant pel funcionament en discontinu com pel funcionament en continu. A més, permet exportar les dades a altres programes per realitzar-ne les operacions oportunes, i/o guardar-les en memòries portàtils.

L'altre ordinador està connectat a la vàlvula de sis vies i a la bomba N° 2. A través del programa SIA Nitrats-[(Adquisició de Dades) PCL-711B] (o de forma més abreviada, "SIA"), permet programar l'actuació de la vàlvula de sis vies i de la bomba N° 2.

3.2.2 Muntatge de l'equip de mesura en continu

La connexió dels diferents elements pel muntatge de l'equip de mesura en continu es descriu a continuació:

a) Programes informàtics necessaris i connexió dels equips:

S'instal·la el programa informàtic "UVPC" en un dels ordinadors. Es realitzen les connexions elèctriques entre l'espectrofotòmetre i l'ordinador que conté instal·lat el programa "UVPC".

S'instal·la el programa informàtic "SIA" en l'altre ordinador. Es realitzen les connexions elèctriques de la vàlvula BIO-CHEM amb l'ordinador que conté instal·lat el programa "SIA" i amb la bomba peristàltica N° 2.

b) Pel transport de l'aigua destil·lada i de les dissolucions de Cr(VI), des del punt d'alimentació fins l'entrada de la cambra de barreja, s'ha fet el següent:

Es preparen 5 tubs de PTFE a la mida de 48 cm de longitud. Cadascun d'aquests 5 tubs es connecta a una posició d'entrada de la vàlvula BIO-CHEM mitjançant un connector de rosca. Aquets tubs connecten l'aigua destil·lada i les diferents dissolucions de Cr(VI) a alimentar al circuit en continu, amb la vàlvula automàtica.

Es prepara un tub de PTFE a la mida de 40 cm. Un dels extrems d'aquest tub s'uneix mitjançant rosca amb la sortida de la vàlvula automàtica situada a la part central d'aquesta. L'altre extrem del tub s'uneix amb paper de parafilm amb l'entrada del tub d'impulsió de 0,89 mm de Di. El tub d'impulsió s'acobra a la bomba peristàtica N° 2, tenint cura que la pressió exercida pel suport de la bomba contra el tub sigui només la suficient per provocar l'avenç del líquid.

Es talla un tub de PTFE a la mida de 35 cm. Un dels extrems d'aquest tub s'uneix amb parafilm a l'extrem lliure del tub d'impulsió de la bomba N° 2, i l'altre extrem es connecta mitjançant rosca a l'entrada lateral de la cambra de barreja de 3 vies.

c) Pel transport de la dissolució de 1,5-Difdenilcarbàcida fins la cambra de barreja de 3 vies s'ha fet el següent:

Es prepara un tub de PTFE a la mida de 40 cm de longitud. Un dels extrems d'aquest tub estarà en contacte amb la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, l'altre extrem s'uneix amb parafilm amb l'entrada del tub d'impulsió de 0,51 mm de Di, el qual és acoblat a la bomba peristàtica N° 1. La sortida del tub d'impulsió de la bomba N° 1 s'uneix a un dels extrems d'un tub de PTFE de 35 cm de longitud, l'extrem lliure del qual es connecta mitjançant rosca amb l'entrada perpendicular de la cambra de barreja de 3 vies.

d) Pel transport de la barreja reaccionant des de la sortida de la cambra de barreja fins la cubeta "Hellma" s'ha fet el següent:

Es prepara un tub de PTFE a la mida de 360 cm. Aquest és el tub que anomenem tub de reacció, ja que per el seu interior circula la barreja reaccionant. Un dels extrems d'aquest tub es connecta mitjançant rosca amb la sortida lateral de la cambra de barreja de 3 vies. A continuació, per afavorir la barreja de les dissolucions que circulen per l'interior del tub, aquest és enrotllat sobre una superfície cilíndrica allargada donant lloc a una configuració en espiral provocant nombrosos giravolts. L'extrem lliure del tub de reacció es fa passar a l'interior de l'espectrofotòmetre a través d'un petit forat situat a la part frontal superior d'aquest, i es connecta directament amb l'entrada de la cubeta "Hellma". Tot seguit, es talla el tub de reacció a uns 40 cm abans del seu punt de connexió amb la cubeta, i s'hi connecta entremig i verticalment el dispositiu eliminador de bombolles, l'entrada del qual es trobarà situada a la seva part superior. El dispositiu eliminador de bombolles s'ha construït mitjançant dues puntes de micropipeta de diferent volum unides a pressió per la zona de major diàmetre d'aquestes. Aquest dispositiu s'acobra verticalment a la part frontal de l'espectrofotòmetre mitjançant cinta adhesiva (veure imatge 3.9).

Finalment, es connecta un tub de PTFE de 40 cm de longitud amb la sortida de la cubeta "Hellma", i es fa sortir cap a l'exterior de l'espectrofotòmetre a través d'un segon forat situat a la part frontal d'aquest, en direcció al recipient de rebuig.



Imatge 3.12. Equip de mesura en continu funcionant durant un assaig

3.2.3 Esquema de l'equip de mesura en continu

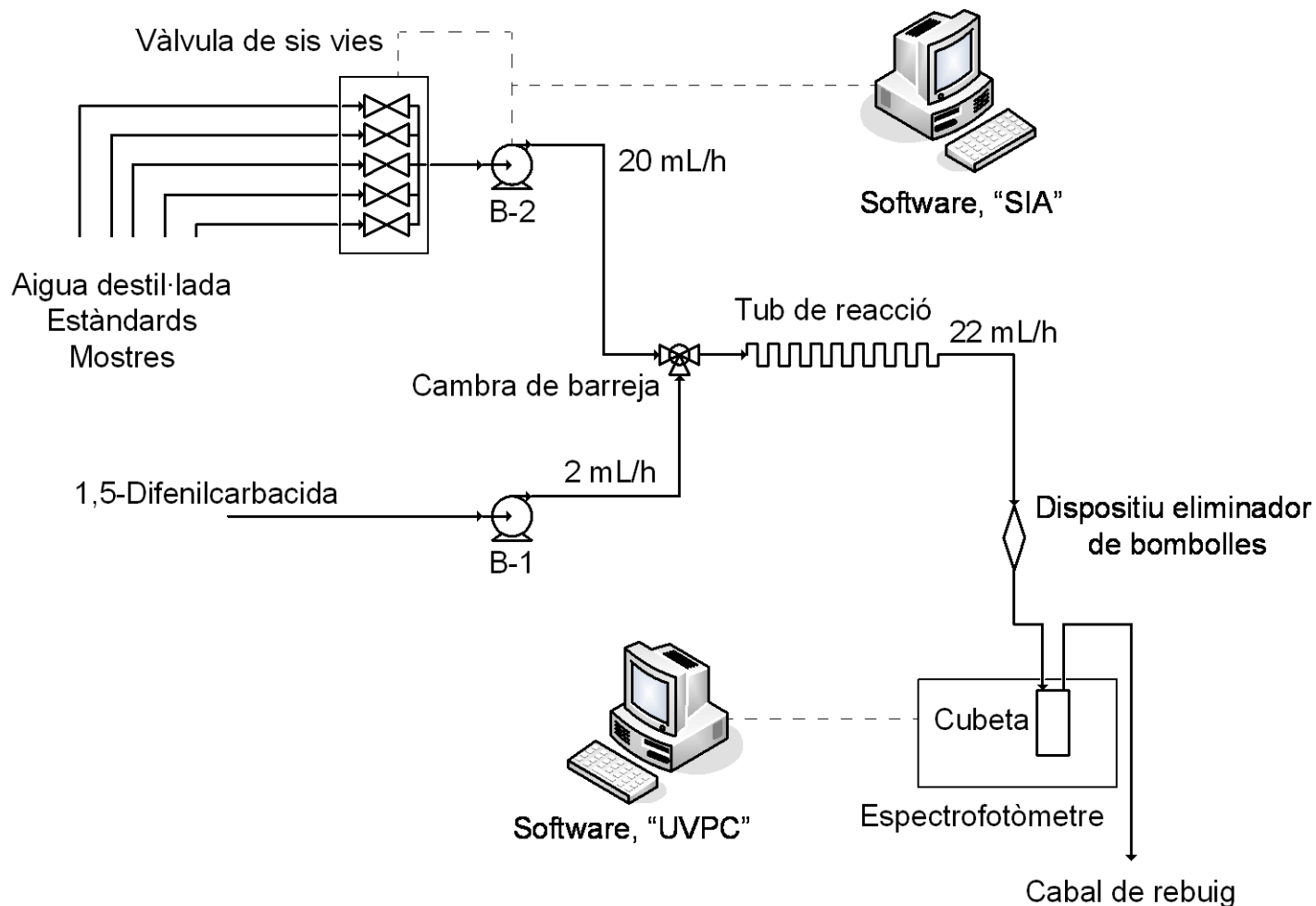


Figura 3.1. Esquema de l'assemblatge de l'equip de mesura en continu de Cr(VI).

3.3 Metodologia dels experimentals

3.3.1 Protocol de l'equip UVmini-1240 per la determinació de Cr(VI) en discontinu

Per les determinacions de Cr(VI) en discontinu s'utilitza el programa informàtic "UVPC" de l'equip UVmini-1240.

El protocol de les determinacions de Cr(VI) en discontinu és:

1. Engregar l'ordinador des de la torre.
2. Engregar l'espectrofotòmetre a través de l'interruptor de la part posterior.

Esperar que a l'aparell aparegui la pantalla de "Menú de Modos".

3. Prémer el botó **F4** de l'espectrofotòmetre per activar el "Control por PC".

A la pantalla de l'espectrofotòmetre apareix la frase "Control por PC".

4. Des de l'ordinador, arrencar el programa fent doble clic amb el botó dret del "Mouse" sobre l'icona "**UVPC**" que apareix a l'escriptori de l'ordinador.

Apareix la pantalla d'inici del programa:

A la part superior d'aquesta pantalla hi ha una barra d'eines.

A la part inferior hi ha diferents botons que realitzen diverses accions.

5. A la barra d'eines prémer **Acquire Mode**, i seleccionar **Spectrum**.
6. Prémer **Configure** a la barra d'eines, i dintre d'aquest, seleccionar **Parameters**.

En seleccionar Parameters s'obre una nova finestra. Cal comprovar que les dades de les següents opcions que per defecte mostra el programa són les que es detallen a continuació, en cas contrari, cal introduir-les per teclat:

Measuring Mode: Abs

Recording Range **Low:** 0 **To High:** 1,5

Wavelength Range (nm) **Start:** 800 **To End:** 400

Scan speed: Fast

Sampling Interval (nm): Auto

Prémer **OK**.

7. Prémer el botó **Baseline** que es troba a la part inferior de la pantalla.

L'aparell farà una correcció de la línia de base en el rang que va dels 800 als 400 nm de longitud d'ona. Un cop finalitzada aquesta operació, en el quadre de la part inferior dreta de la pantalla s'observarà una absorbància de 0,000 a 800 nm.

8. Prémer **Go To WL**, i a la finestra **Enter Wavelength** introduir per teclat la longitud d'ona d'assaig, en aquest cas, introduir **540** i prémer **OK**.

9. Introduir la cubeta amb aigua destil·lada a l'espectrofotòmetre, i a continuació prémer el botó **Auto Zero** de la part inferior de la pantalla de l'ordinador.

L'aparell farà el zero instrumental a 540 nm

10. A la barra d'eines prémer **Acquire Mode**, i seleccionar **Quantitative**.

En seleccionar Quantitative, apareix la finestra Quantitative Parameters, en la qual les diferents opcions hauran de figurar de la forma següent:

Method: Multi Point Working Curve

Wavelength (nm): 540

Number of cells: 1

Recording Range **Low:** 0

To High: 1,5

Receptions: 1

En la part inferior d'aquesta finestra prémer **Concentration**, i en la nova finestra que s'obre introduir les següents dades:

Units: mg/L

Range: 0 To 2

Prémer **OK** per tornar a la finestra Quantitative Parameters.

Prémer **OK** ara a la finestra de Quantitative Parameters.

11. Introduir la cubeta a l'espectrofotòmetre amb la dissolució del blanc i prémer **Auto zero**.

12. Introduir el primer estàndard a l'espectrofotòmetre, i prémer **Read**. A continuació, introduir per teclat el valor de concentració del primer estàndard a la casella **Concentration**, i prémer **OK**.

13. Introduir el segon estàndard, i prémer **Read**. A continuació, introduir la concentració del segon estàndard, i prémer **OK**. Repetir aquest pas per tots dels estàndards a mesurar.

*Si es desitja canviar la concentració d'algun dels estàndards mesurats, o simplement, es desitja eliminar un estàndard per que no aparegui en la recta de calibració que calcula l'aparell, es fa doble clic sobre l'estàndard mesurat, i a la finestra que s'obre en pantalla, s'haurà de pitjar sobre l'opció desitjada. Prémer l'opció **Change Concentration**, per canviar la concentració de l'estàndard per teclat, o **Delete**, si el que es desitja és eliminar aquest estàndard.*

14. Per obtenir la recta de calibració, seleccionar **Display Equation** de la barra d'eines **Presentation**.

Immediatament, fa aparició l'equació de la recta de calibració a la part inferior dreta de la pantalla.

15. Prémer **Unknown**, col·locar la cubeta amb la mostra a l'espectrofotòmetre, i seguidament, prémer **Read**. Repetir aquest pas per a cada mostra que es desitgi mesurar.

16. Prémer **File**, i seleccionar **ACCII Export** de l'opció **Data Translation**. A la finestra anomenada Export Channel, que s'obre en seleccionar ASCII Export, marcar les dades que es desitgen exportar i prémer **OK**. A **Enter File Name**, introduir el nom de l'arxiu i prémer **OK**.

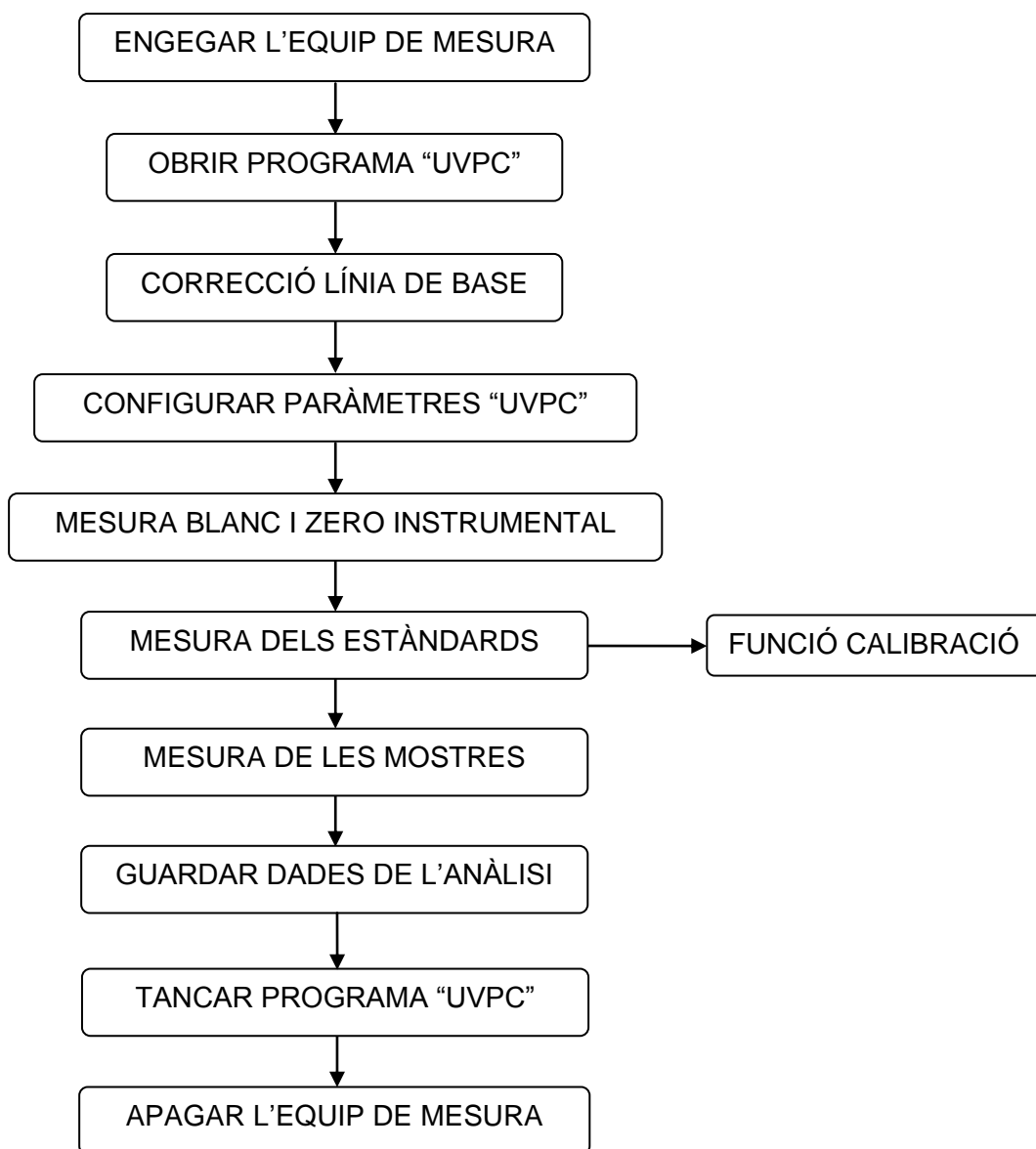
17. Per accedir correctament a les dades exportades des de l'Excel cal fer:

Arrencar el programa Excel, i seleccionar **Obrir** a Arxiu.
Accedir a la carpeta **DATA**, i a tipus d'arxiu dir **tots els arxius**
Selecció de l'arxiu desitjat i prémer **Obrir**.
S'obre una finestra amb el nom de Assistent per importar text.
En aquesta finestra seleccionar **D'ample fix**, i fer **Següent**.
Tractar les columnes de dades per poder eliminar posteriorment les columnes no desitjades.
A continuació, fer **Següent** i **Finalitzar**.

18. Per tancar el programa, seleccionar l'opció **Exit** a la barra d'eines **File**. Tot seguit, accedir al menú **Inicio**, i fer **Apagar** per tancar l'ordinador.

19. Pitjar el botó **Return** de l'espectrofotòmetre, i apagar l'equip.

3.3.2 Diagrama de blocs de les determinacions de Cr(VI) en discontinu



3.3.3 Protocol de l'equip per la determinació de Cr(VI) en continu

Les determinacions en continu requereixen de la utilització simultània de dos programes informàtics. El "UVPC", que conté el software de l'espectrofotòmetre per la mesura en continu i la presa de dades, i el "SIA", que permet programar el funcionament de la vàlvula BIO-CHEM i de la bomba N° 2.

El protocol de les determinacions de Cr(VI) en continu és:

1. Engregar l'ordinador que es troba connectat a l'espectrofotòmetre.
2. Engregar l'espectrofotòmetre, i esperar que a l'aparell hi aparegui la pantalla de "Menú de Modos".
3. Prémer el botó **F4** de l'espectrofotòmetre per activar el mode de "Control por PC".
4. Arrencar el programa "**UVPC**" pitjant sobre l'icona que apareix a l'escriptori.
5. A la barra d'eines prémer **Acquire Mode**, i seleccionar **Spectrum**.
6. Prémer **Configure**, i dintre d'aquest, seleccionar **Parameters**.

A la finestra que s'obre a continuació, cal introduir les següents dades per teclat:

Measuring Mode: Abs

Recording Range **Low:** 0 **To High:** 1,5

Wavelength Range (nm) **Start:** 800 **To End:** 400

Scan speed: Fast

Sampling Interval (nm): Auto

Prémer **OK**

7. Introduir la cubeta "Hellma" neta i seca a l'espectrofotòmetre, i prémer el botó **Baseline** de la part inferior de la pantalla.

L'aparell indicarà una absorbància de 0,000 als 800 nm. Només es farà la correcció de la línia de base quan es canviï de cubeta. Si sempre es treballa amb la mateixa cubeta les vegades successives es podrà estalviar aquest pas.

8. Prémer **Acquire Mode**, i dintre d'aquest, seleccionar **Time Course**.

9. Prémer **Configure**, i dintre d'aquest, seleccionar **Parameters**.

S'obre una finestra amb diverses opcions. Per tal de seleccionar-les correctament caldrà actuar segons el següent ordre.

Primerament, s'introduiran els següents paràmetres:

Measuring Mode: Abs

Recording Range **Low:** 0 **To High:** 1,5

Wavelength (nm): 540

A continuació, s'introdueixen la resta de paràmetres, que fan referència a aspectes de temps, i que dependran en cada cas de la mesura que es desitgi realitzar:

A **Timing Mode**, seleccionar Manual

A **Number of cells**, introduir el valor 1 per teclat

Pitjar sobre la fletxa de **Units**, i seleccionar les unitats de temps en que es desitja que treballi el programa. El programa permet triar entre **Seconds**, **Minutes**, i **Hours**.

A **Acquisition Rate**, introduir per teclat el valor de l'interval de temps cada quan volem que l'espectrofotòmetre faci una mesura d'absorbància.

Pitjar sobre de la finestra **Reaction Time**. A l'opció Reaction Time, apareix de forma automàtica el període de temps en que el programa estarà prenent mesures d'absorbància. Aquesta opció la calcula automàticament el propi programa segons un límit màxim de 600 mesures. A l'opció **Number of Readings**, apareix de forma automàtica el nombre màxim de mesures que realitzarà l'aparell durant el període en que estarà mesurant, aquest valor serà sempre igual a 600.

Per exemple, si a Units s'ha seleccionat Minutes, i a Acquisition Rate el valor introduït ha estat 0,2, l'espectrofotòmetre realitzarà 600 mesures d'absorbància a intervals de 0,2 minuts, durant un període de temps total de 120 minuts.

Un cop introduïts tots aquests paràmetres, per continuar endavant, prémer **OK**.

Arribats a aquest punt, el programa "UVPC" està preparat per iniciar les mesures d'absorbància en les condicions operacionals seleccionades en cada cas. Abans però, cal programar el funcionament de la vàlvula BIO-CHEM i de la bomba N° 2 per mitjà del programa informàtic "SIA".

10. Abans d'arrencar el "SIA", realitzar la connexió dels diferents elements de l'assemblatge en continu, i comprovar que l'equip de mesura ha estat muntat de forma correcta. Mirar l'esquema de l'equip de mesura de la figura 3.1.

Un cop muntat, l'equip de mesura no es tornarà a desmuntar en finalitzar les determinacions, sinó que romandrà en aquest estat per estalviar temps cada vegada que es vulgui iniciar una ronda de determinacions.

11. Engegar l'ordinador que conté instal·lat el programa "SIA".

12. Engegar la vàlvula BIO-CHEM pujant amunt les palanques **OPER** i **ON**.

13. Engegar la bomba N° 2.

14. Arrencar el programa "SIA" des de l'ordinador.

15. Prémer sobre la pestanya **Control** del programa "SIA".

El programa per defecte normalment obre amb aquesta opció seleccionada. A la pantalla de control, hi ha una finestra tipus Excel on s'hauran d'introduir per teclat els quatre paràmetres que regeixen el funcionament de la vàlvula i de la bomba N° 2, segons la seqüència desitjada. El "SIA" permet programar un màxim de 19 operacions diferents. A cada operació, caldrà introduir per teclat els valors d'aquests quatre paràmetres.

Aquets quatre paràmetres i el seu funcionament s'expliquen a continuació:

1. Vàlvula. *Els valors numèrics que es poden introduir per teclat a l'opció vàlvula van de l'1 al 6, inclosos ambdós. Aquests valors corresponen a les sis possibles entrades de la vàlvula. S'ha comprovat que la posició d'entrada 6 de la vàlvula no funciona, i per tant a l'opció vàlvula, realment els valors numèrics a introduir queden restringits de l'1 al 5, inclosos ambdós. Si en l'operació N°1 a l'opció vàlvula hi ha introduït el valor 4, quant el "SIA" estigui realitzant l'operació N° 1, s'estarà alimentant el sistema en continu amb la solució que connecta amb la posició 4 de la vàlvula de sis vies. En els anàlisis realitzats per la determinació dels paràmetres de qualitat, la posició 1 de la vàlvula es destina de forma fixa per alimentar aigua destil·lada. Les 4 posicions d'entrada restants, serveixen per injectar estàndards i mostres.*

2. Temps. És el temps, introduït en unitats de segons, en que s'estarà injectant una determinada solució a través de la corresponent posició d'entrada de la vàlvula. Pel càlcul de les funcions de calibració i dels paràmetres de qualitat, les injeccions de mostres i d'estàndards seran sempre de 480 segons, i els rentats d'aigua de 600 segons. Entre injecció i injecció d'estàndard o de mostra, es realitzarà sempre una injecció de rentat amb aigua destil·lada durant 600 segons.

3. Cabal. És el paràmetre que permet comandar la velocitat de la bomba N° 2. Els valors a introduir van des del 0 fins al 45, ambdós inclosos. Els valors de l'opció Cabal, no coincideixen amb els valors de r.p.m. de la bomba, però mantenen la relació lineal següent:

$$\text{Cabal} = 2,644(\text{r.p.m.}) + 0,134; \text{ amb } R^2 = 0,9999$$

Per tant, inicialment a l'opció **Cabal** s'introduirà el valor 10,84, que correspon a 4,05 r.p.m. en la bomba N° 2. Abans d'iniciar les mesures, caldrà mesurar el cabal cedit per la bomba N° 2 i acabar d'ajustar el cabal d'operació modificant el valor d'aquest paràmetre en el "SIA".

4. Sentit. És el sentit de gir de la bomba N° 2. Per operar sempre en les mateixes condicions, en aquesta opció s'introduirà per teclat sempre la lletra b, que correspon al sentit de gir horari.

Els paràmetres Cabal i Sentit tindran sempre un valor fix per totes les operacions, mentre que els valors dels paràmetres Vàlvula i Temps variaran en cada cas en funció de l'operació que s'estigui realitzant.

16. Programar una operació en el "SIA" on el valor del paràmetre Cabal sigui igual a 10,84, i prémer el botó **Inici SIA** per iniciar el funcionament de la bomba N° 2 alimentant aigua destil·lada. Mesurar el cabal dispensat per la bomba N° 2 i acabar d'ajustar-lo a 20 mL/h modificant el valor del paràmetre Cabal en el "SIA".

Suposem que el valor ajustat del paràmetre Cabal que proporciona el cabal d'operació de 20 mL/h ha estat 10,91.

17. Engegar la bomba N° 1 a la velocitat de 1,09 r.p.m. alimentant aigua destil·lada. Mesurar el cabal dispensat, i acabar d'ajustar el valor de la velocitat de la bomba N° 1 per obtenir el cabal d'operació de 2 mL/h.

Suposem que el valor ajustat en la velocitat de la bomba N° 1 que proporciona el cabal d'operació de 2 mL/h ha estat 1,12 r.p.m.

18. Amb les dues bombes alimentant aigua destil·lada al circuit en continu, quan l'absorbància arribi a 0,000 prémer el botó **Auto zero** en el "UVPC".

19. Treballant a 1,12 r.p.m., canviar l'alimentació de la bomba N° 1 a la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida.

La dissolució que circula per el circuit en continu és el blanc

20. Als 17 minuts d'estar passant dissolució del blanc pel circuit en continu, prémer el botó **Auto zero**.

L'equip farà el zero instrumental de la dissolució del blanc

21. Prémer el botó **Para SIA**. Programar una seqüència introduint els valors dels paràmetres Vàlvula, Temps, Cabal i Sentit, a cadascuna de les operacions que es desitja realitzi el "SIA" per obtenir les mesures per la funció de calibració.

A la taula següent es presenta un exemple d'una seqüència programada en el "SIA" per obtenir una funció de calibració. Les operacions 1,2 3, i 4 corresponen a l'encebat dels tubs d'alimentació de les dissolucions dels 4 estàndards a mesurar. La resta d'operacions corresponen a l'operatòria necessària per la mesura de cadascun dels estàndards.

Taula 3.2. Paràmetres operacionals del "SIA" de cadascuna de les operacions a realitzar per obtenir una funció de calibració.

Operació N°	Vàlvula	Temps	Cabal	Sentit
1	2	50	10,91	b
2	3	50	10,91	b
3	4	50	10,91	b
4	5	50	10,91	b
5	1	600	10,91	b
6	2	480	10,91	b
7	1	600	10,91	b
8	3	480	10,91	b
9	1	600	10,91	b
10	4	480	10,91	b
11	1	600	10,91	b
12	5	480	10,91	b
13	1	600	10,91	b

22. Amb la seqüència d'operacions a realitzar introduïda al "SIA", es prem el botó **Inici SIA**.

En el cas concret de la seqüència de la taula 3.2, el programa es posa en marxa iniciant l'operació N° 1. La bomba N° 2 comença a girar en sentit horari a la velocitat d'operació. En iniciar el "SIA", s'obrirà la posició 2 de la vàlvula i començarà l'encebat del primer estàndard.

23. Als 800 segons d'haver-se iniciat el "SIA", finalitza l'operació 5, i comença l'operació 6. En aquest moment just, que coincideix amb la injecció del primer estàndard, es prem el botó **START** del "UVPC" per que el programa iniciï la mesura de les absorbàncies en continu.

A la part central de la pantalla de l'espectrofotòmetre, es pot veure un gràfic que representa l'evolució de l'absorbància respecte del temps, mentre que a la part inferior dreta, apareix l'instant de mesura i l'absorbància que li correspon. A partir d'aquest moment, el sistema treballa de forma autònoma fins que finalitza el període de mesura de l'opció Reaction Time, o fins que s'interromp la mesura en continu pitjant el botó STOP al "UVPC".

24. Un cop mesurats tots els estàndards prémer el botó **STOP** del "UVPC". L'espectrofotòmetre deixarà de prendre mesures, i a la finestra que apareixerà en pantalla, caldrà fer el següent:

Introduir el nom amb que es vol guardar l'arxiu a **Enter File Name**.

A **Enter Comment**, es pot afegir algun comentari si es vol.

Prèmer **SAVE** per guardar l'arxiu.

25. Un cop finalitzada la seqüència del "SIA" per la mesura dels estàndards, prémer **Para SIA**. A continuació, programar una nova seqüència introduint els valors dels paràmetres Vàlvula, Temps, Cabal i Sentit, a cadascuna de les operacions que es desitja realitzi el "SIA" per la mesura de les mostres a determinar.

A la taula següent es presenta un exemple d'una seqüència programada en el "SIA" per la mesura replicada d'una mostra. L'operació 1 correspon a l'encebat del tub d'alimentació de la dissolució de la mostra a mesurar. La resta d'operacions corresponen l'operatòria necessària per la mesura de 8 replicats de la mateixa mostra.

Taula 3.3. Paràmetres operacionals del "SIA" de cadascuna de les operacions corresponents per la mesura replicada d'una mostra.

Operació Nº	Vàlvula	Temps	Cabal	Sentit
1	2	50	10,91	b
2	1	600	10,91	b
3	2	480	10,91	b
4	1	600	10,91	b
5	2	480	10,91	b
6	1	600	10,91	b
7	2	480	10,91	b
8	1	600	10,91	b
9	2	480	10,91	b
10	1	600	10,91	b
11	2	480	10,91	b
12	1	600	10,91	b
13	2	480	10,91	b
14	1	600	10,91	b
15	2	480	10,91	b
16	1	600	10,91	b
17	2	480	10,91	b

26. Amb la seqüència d'operacions a realitzar introduïda al "SIA", es prem el botó **Inici SIA**.

En el cas concret de la seqüència de la taula 3.3, el programa es posa en marxa iniciant l'operació Nº 1. En iniciar el "SIA", s'obrirà la posició 2 de la vàlvula i començarà l'encebat de la mostra.

27. Als 650 segons d'haver-se iniciat el "SIA", finalitza l'operació 2, i comença l'operació 3. En aquest moment just, que coincideix amb la injecció del primer replicat de la mostra, es prem el botó **START** del "UVPC" per que s'iniciï la mesura de les absorbàncies en continu.

28. Un cop mesurats tots els replicats de la mostra prémer el botó **STOP** del "UVPC". L'espectrofotòmetre deixarà de prendre mesures, i a la finestra que apareixerà en pantalla, caldrà fer el següent:

Introduir el nom amb que es vol guardar l'arxiu a **Enter File Name**.

A **Enter Comment**, es pot afegir algun comentari si es vol.

Prèmer **SAVE** per guardar l'arxiu.

29. Prémer **File**, i seleccionar **ACCII Export** de l'opció **Data Translation**. A la finestra anomenada Export Channel, que s'obre en seleccionar **ASCII Export**, marcar les dades que es desitgen exportar i prémer **OK**.

En aquest moment les dades d'absorbància dels estàndards i les mostres mesurades s'han enviat a la carpeta DATA del directori C:/.

30. Per accedir a les dades exportades des de l'Excel cal fer:
Arrencar el programa Excel, i seleccionar **Obrir** a Arxiu.
Accedir a la carpeta **DATA** del directori C:/, i a **tipus d'arxiu** dir **tots els arxius**
Selecció l'arxiu desitjat, i prémer **Obrir**.
S'obre una finestra amb el nom de Assistent per importar text.
En aquesta finestra seleccionar **D'ample fix** i fer **Següent**.
Tractar les columnes de dades per poder eliminar posteriorment les columnes no desitjades.

A continuació, fer **Següent** i **Finalitzar**.

*Ja tenim les dades correctament disposades per treballar amb l'Excel.
En una columna es presenta l'instant de mesura, i en l'altre, el valor d'absorbància que li correspon.*

31. Cada vegada que es vulgui aturar l'equip de mesura durant un cert temps, pel rentat del circuit en continu programar una seqüència en el "SIA" amb les bombes 1 i 2 impulsant aigua destil·lada durant un temps de 1200 segons.

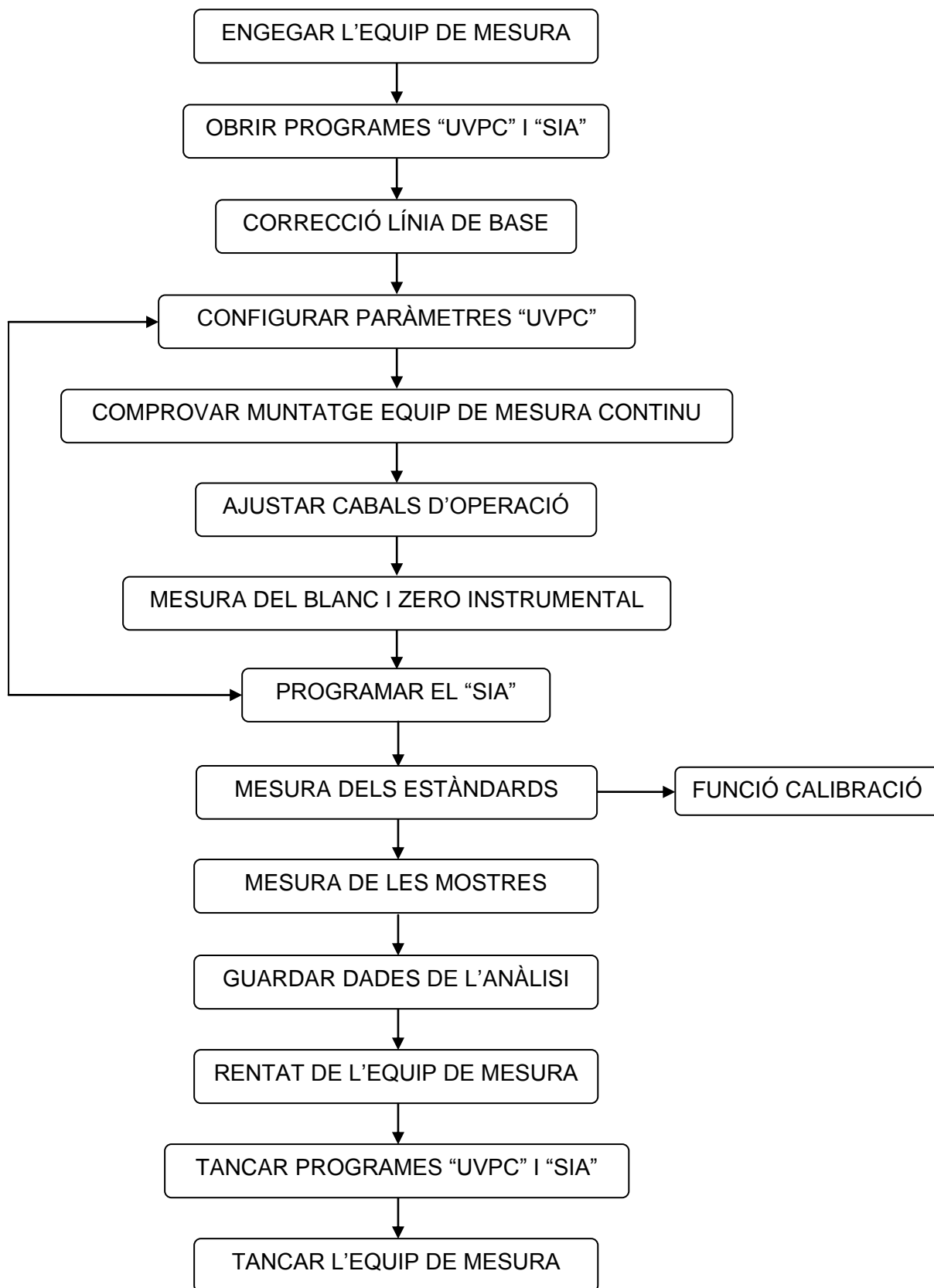
32. Mentre es fa el rentat final del circuit, per tancar el programa "UVPC", seleccionar l'opció **Exit** a la barra d'eines **File**.

33. Anar al menú **Inicio** i fer **Apagar**, per tancar l'ordinador que conté instal·lat el programa "UVPC".

34. Pitjar el botó **Return** de l'espectrofotòmetre, i apagar l'equip per mitjà de l'interruptor situat a la part posterior de l'aparell.

35. Un cop finalitzat el rentat del circuit, aturar la bomba N^o 1 i prémer el botó **Para SIA**. A continuació, seleccionar **Sortir** a **Fitxer**, i a **Inicio** seleccionar **Apagar el sistema**. Finalment, baixar les palanques **OPER** i **ON** de la vàlvula, i tancar l'ordinador a través del botó que aquest té en la seva part frontal.

3.3.4 Diagrama de blocs de les determinacions de Cr(VI) en continu



3.3.5. Estudis preliminars realitzats en discontinu

S'han realitzat tres estudis previs per tenir un millor coneixement d'alguns aspectes fonamentals de la tècnica de determinació de crom (VI) pel mètode de la difenilcarbàcida. Els resultats d'aquests estudis realitzats en discontinu es podran aplicar a la tècnica en continu.

3.3.5.1. Relació Cr(VI)/Dfc (v/v) que aporta la quantitat estequiomètrica de 1,5-Difenilcarbàcida

Primerament, es calculen de forma teòrica els mols estequiomètrics de 1,5-Difenilcarbàcida necessaris per reaccionar amb tot el Cr(VI), quan el volum de les dissolucions de Cr(VI) emprades per les mostres i els estàndards és de 20 mL, i per cobrir un rang de concentracions de 0 a 1,50 mg/L de Cr(VI). A partir dels mols estequiomètrics calculats, i de la concentració de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, es calcula la relació de volums que aporta la quantitat estequiomètrica de 1,5-Difenilcarbàcida.

3.3.5.2. Determinació de la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) òptima

Partint de la relació de volums que proporciona la quantitat estequiomètrica de 1,5-Difenilcarbàcida, s'ha realitzat aquest assaig per tal de determinar la relació de volums Cr(VI)/Dfc òptima per assegurar que reacciona tot el Cr(VI), quan es treballa amb un rang de concentracions de 0 a 1,50 mg/L de Cr(VI).

Per a dur a terme aquesta prova s'ha procedit de la forma següent:

S'han preparat 4 sèries de 4 estàndards de crom (VI) cada sèrie, i un blanc per a cada sèrie d'estàndards.

Les concentracions dels estàndards de cada sèrie són de 0,15; 0,50; 1; i 1,50 mg/L de crom (VI), i a cada sèrie d'estàndards s'ha afegit un volum diferent de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida. Essent els volums de dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida assajats de 0,50; 1; 2; i 4 mL, que corresponen a unes relacions Cr(VI)/Dfc (v/v) de 40/1; 20/1; 10/1; i 5/1, respectivament.

Cada dissolució mesurada a l'espectrofotòmetre conté, 20 mL de l'estàndard corresponent i el volum de dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida que li pertoca.

Es mesuren les absorbàncies del blanc i dels estàndards de cada sèrie, per un temps de reacció de 20 minuts des de l'addició del reactiu cromogènic (Clesceri et al, 1992).

Per cada relació de volums estudiada, es calcula la recta de regressió que relaciona l'absorbància amb la concentració, i a partir de l'estudi de les rectes obtingudes, es determina la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) òptima.

3.3.5.3. Determinació del temps de reacció òptim

Es vol determinar l'interval de temps per el qual la reacció entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbocida es manté constant. Això permetrà establir el temps de reacció a optimitzar per totes les mesures d'absorbància.

Per aquesta prova, s'han utilitzat un blanc i 4 estàndards de crom (VI) de concentracions 0,15; 0,50; 1; i 1,50 mg/L, als quals, s'ha addicionat dissolució de 1,5-Difenilcarbocida en la relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v).

Es mesuren les absorbàncies del blanc i dels 4 estàndards de crom (VI), en un interval de temps que va des dels 2 als 45 minuts, des de l'addició del reactiu cromogènic.

Per tal de determinar l'interval de temps en el qual la reacció es manté constant, es representa l'absorbància en front de la concentració de Cr(VI) per a cada instant de mesura estudiat, i es comparen les rectes de regressió obtingudes.

3.3.6. Optimització dels paràmetres operacionals de la tècnica analítica contínua

Els paràmetres operacionals a optimitzar per el funcionament en continu són:

- Els cabals d'operació de les dissolucions de Cr(VI) i de 1,5-Difenilcarbocida, a través de la calibració i la determinació de les velocitats d'operació de les bombes peristàltiques 1 i 2.
- El temps de reacció de les mesures en continu, a través de la determinació de la longitud del tub de reacció per tal d'assegurar un temps de residència de la barreja reaccionant en el propi tub de 5 minuts.
- Els paràmetres operacionals per a la calibració de l'equip i la determinació dels paràmetres de qualitat de la tècnica contínua, és a dir, el temps de rentat i el temps d'injecció de les mostres i els estàndards.
- El temps abans de mesura.

3.3.6.1. Calibració de les bombes 1 i 2. Determinació de les velocitats d'operació

Es vol determinar la velocitat amb que les bombes 1 i 2, utilitzant uns tubs d'impulsió de diàmetre interior iguals a 0,51 i 0,89 mm, aporten uns cabals de 2 i 20 mL/h respectivament, per aconseguir la relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v).

Es munta el tub d'impulsió de 0,51 mm a la bomba peristàtica N^o 1. L'entrada del tub comunica amb el líquid d'alimentació, que en aquest cas ha estat aigua destil·lada, mentre que la mesura es realitza sobre el cabal de sortida del mateix.

S'ha anat variant en ordre creixent la velocitat de la bomba N^o 1, des de 0 fins a 48 r.p.m.. Exactament s'ha mesurat a les velocitats de 2, 14, 32 i 48 r.p.m., i per a cada velocitat de mesura seleccionada s'ha determinat el cabal de líquid corresponent, calculant per pesada a la balança analítica el volum de líquid recollit en un vas prèviament tarat, per un temps total de 15 minuts, mesurats amb cronòmetre. Amb les dades obtingudes, s'ha calculat la recta que relaciona el cabal amb la velocitat de la bomba N^o 1. Aquesta relació lineal ens permet determinar la velocitat de la bomba N^o 1, que amb un diàmetre de tub de 0,51 mm, ens proporciona el cabal d'operació de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida.

De la mateixa forma, s'ha determinat experimentalment la relació lineal entre el cabal i la velocitat de la bomba N^o 2, quan aquesta utilitza un tub d'impulsió de 0,89 mm de diàmetre interior. I s'ha calculat per regressió lineal la velocitat de la bomba N^o 2 que proporciona el cabal d'operació desitjat per les dissolucions de Cr(VI).

3.3.6.2. Determinació de la longitud del tub de reacció

El tub de reacció és el tub de PTFE de 0,8 mm de diàmetre interior que connecta la sortida de la cambra de barreja de 3 vies amb l'entrada de la cubeta "Hellma". Es vol determinar la longitud d'aquest tub per assolir un temps de residència de la barreja reaccionant en el tub de 5 minuts.

Per determinar la longitud de tub de reacció que s'haurà d'instal·lar a l'equip de mesura en continu, s'ha fet el següent:

S'acobla un tub d'impulsió de 0,89 mm de diàmetre interior a la bomba N^o 2, alimentant aigua destil·lada. La sortida del tub d'impulsió es connecta a un tub de PTFE de 0,8 mm de diàmetre interior. Tot seguit, s'ajusta la velocitat de la bomba per obtenir un cabal d'aigua destil·lada d'exactament 22 mL/h, que és el cabal equivalent a la barreja reaccionant, i es mesura amb cronòmetre el temps que tarda el cabal equivalent a la barreja reaccionat en recórrer una distància de tub de 200 cm. Aquesta mesura experimental s'ha realitzat per triplicat i dels resultats que s'obtenen es calcula la velocitat experimental de circulació de la dissolució a través del tub de PTFE de 0,8 mm de Di.

A partir de la velocitat experimental anterior, es calcula la longitud que ha de tenir el tub de reacció per assolir un temps de residència de la barreja reaccionant en el propi tub de 5 minuts.

$$L_{TR} = V_{EXP} \cdot t_R$$

On:

L_{TR} : Longitud del tub de reacció

V_{EXP} : Velocitat experimental promig

t_R : Temps de reacció desitjat

Es compara la longitud del tub de reacció determinada experimentalment, amb la longitud del tub si aquesta es determina de forma teòrica, a partir de l'expressió següent:

$$Q \cdot t_R = \pi \cdot \frac{Di^2}{4} \cdot L_{TR}$$

On:

Q: Cabal teòric en el tub de reacció, que és de 22 mL/h.

Di: Diàmetre interior del tub de reacció, que és de 0,08 cm.

3.3.6.3. Determinació dels paràmetres operacionals per la calibració de l'equip i la validació de la tècnica analítica contínua

Aquests paràmetres són:

- El temps de rentat
- El temps d'injecció de les mostres i els estàndards

3.3.6.3.1 Determinació del temps de rentat

Els rentats es fan amb aigua destil·lada, i es realitzen entre injecció i injecció de mostres i/o estàndards.

Per la determinació del temps de rentat s'ha procedit de la forma següent:

Operant en continu, s'ha fet el zero instrumental de la dissolució del blanc.

Seguidament, s'ha fet una injecció de 30 minuts de l'estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI), per tal d'arribar a la màxima senyal d'absorbància de l'estàndard més concentrat que s'utilitza.

A continuació, s'ha injectat aigua destil·lada fins que la senyal mesurada per l'aparell arriba al valor de 0,000 unitats d'absorbància.

El temps de rentat es determina mesurant el temps des de que l'absorbància màxima comença a disminuir per l'acció de l'aigua de rentat, fins que la senyal d'absorbància arriba a un valor inferior a les 0,005 unitats, que és una senyal inferior a la que correspon a la concentració del límit de quantificació del mètode discontinu.

3.3.6.3.2 Determinació del temps d'injecció de les mostres i els estàndards

Es vol determinar el temps òptim d'injecció de les mostres i els estàndards per la realització de les mesures necessàries per la calibració i la determinació dels paràmetres de qualitat de l'equip de mesura en continu.

Per aquesta prova, operant amb l'equip de mesura en continu, s'ha fet el zero instrumental de la dissolució del blanc. A continuació, s'han realitzat 5 injeccions d'un estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI). Les injeccions de l'estàndard han estat de 4, 6, 8, 10, i finalment 20 minuts. Entre injecció i injecció de l'estàndard, s'ha realitzat un rentat amb aigua destil·lada de 10 minuts, la qual cosa permet obtenir un pic d'absorbància per cadascun dels estàndards injectats. La injecció de 20 minuts serveix com a referència del valor d'absorbància màxima, ja que amb 20 minuts d'injecció el volum d'estàndard injectat permet obtenir una zona constant a la regió de la màxima absorbància. Es comparen les absorbàncies dels pics obtinguts per 4, 6, 8, i 10 minuts d'injecció amb l'absorbància de referència obtinguda a partir de la injecció de 20 minuts, i a partir dels resultats obtinguts es decideix el temps d'injecció de les mostres i els estàndards de Cr(VI).

3.3.6.4 Determinació del temps abans de mesura

El temps abans de mesura és el temps que transcorre des de l'instant en que s'inicia la injecció d'un estàndard o d'una mostra, fins que s'obté la mesura de la senyal corresponent a l'estàndard o la mostra injectada. Aquest temps correspon al retard amb que s'obtenen les mesures d'absorbància, i per tant, com més petit és aquest temps abans de mesura, menor és el retard de les mesures. Si el cabal d'operació es manté constant durant tot l'anàlisi, el temps abans de mesura serà sempre el mateix. Com que les mesures de les mostres i els estàndards no s'obtenen a temps real, és important conèixer el temps abans de mesura per poder relacionar cada mesura d'absorbància amb la mostra corresponent.

El temps abans de mesura és la suma dels següents temps parcials:

- El temps de transport a la cambra de barreja
- El temps de transport a la cubeta
- El temps d'injecció de les mostres i els estàndards

S'ha determinat el temps abans de mesura, prèvia determinació de tots els temps parcials que intervenen en el procés de les mesures en continu:

El temps de transport a la cambra de barreja és el temps que tarda una mostra o estàndard injectat en recórrer la distància des del punt d'alimentació o d'injecció fins l'entrada de la cambra de barreja. Amb l'equip de mesura operant en continu, s'ha mesurat amb cronòmetre el temps que tarda una dissolució injectada en recórrer aquesta distància de tubs.

El temps de transport a la cubeta és el temps que tarda la barreja reaccionant en recórrer la distància entre la sortida de la cambra de barreja i l'entrada a la cubeta "Hellma". Aquest temps consta del temps de residència en el tub de reacció, que és conegut per que s'ha optimitzat a 5 minuts, i del temps en el dispositiu eliminador de bombolles.

Per determinar el temps de transport a la cubeta s'ha fet el següent:

Operant amb l'equip de mesura en continu, s'ha mesurat amb cronòmetre el temps que tarda la barreja reaccionant el recórrer la distància de circuit en continu des de la sortida de la cambra de barreja fins l'entrada de la cubeta "Hellma", quan entremig del tub de reacció hi ha situat el dispositiu eliminador de bombolles.

El temps d'injecció de les mostres i els estàndards és una contribució més al temps abans de mesura, i coincideix amb el temps durant el qual una dissolució de mostra o d'estàndard injectat està passant a través de la cubeta "Hellma", renovant el volum de la seva cambra de mesura.

3.3.7 Determinació dels paràmetres de qualitat

Es descriu el procediment experimental per la determinació dels paràmetres de qualitat de la tècnica discontinua i de la tècnica contínua.

Totes les dissolucions mesurades a l'espectrofotòmetre, ja siguin els blancs, els estàndards o les corresponents a les mostres preparades, contenen dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida en la relació de Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v).

Els blancs estan preparats a partir d'una barreja d'aigua destil·lada i de dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida.

Les mesures d'absorbància han estat realitzades a la longitud d'ona de 540 nm, i per un temps de reacció de 5 minuts entre el crom (VI) i el reactiu cromogènic. En realitat, el temps de reacció de les mesures en continu és una mica superior a aquests 5 minuts, essent aquest temps de 5,70 minuts. Aquest fet, no suposa cap problema, ja que aquesta diferència de temps és molt petita, i a més, s'ha comprovat prèviament, que la senyal d'absorbància de la reacció entre els 4 i els 35 minuts es mantenia constant.

La mesura de les mostres i els estàndards en continu s'ha fet a partir de l'absorbància màxima mesurada corresponent a les injeccions realitzades, que s'ha establert que siguin de 8 minuts.

El procediment experimental per la determinació dels paràmetres de qualitat que es descriu a continuació, ha estat exactament el mateix, tant per la tècnica en discontinua com per la tècnica en continu, salvant les diferències corresponents a l'operatòria singular que implica cadascuna de les dues tècniques.

3.3.7.1 Límit de detecció

Es mesuren a l'espectrofotòmetre les absorbàncies de 8 blancs.

Aprofitant la mesura de l'últim dels blancs es fa el zero instrumental a l'equip de mesura. Tot seguit, es mesuren a l'espectrofotòmetre les absorbàncies de 6 estàndards de concentracions iguals a 0,00512; 0,016; 0,032; 0,048; 0,08; i 0,15 mg/L de Cr(VI).

A partir de les absorbàncies dels estàndards de crom (VI), es calcula una recta de calibració per la regió de baixes concentracions.

A partir de les absorbàncies dels 8 blancs mesurats, es calcula la desviació estàndard de la senyal del blanc.

Amb les dades de la recta de calibració de baixes concentracions, i les dades obtingudes a partir dels blancs, es calculen els límits de detecció de la tècnica discontinua i de la tècnica contínua.

3.3.7.2 Límit de quantificació

S'han utilitzat 8 estàndards de crom (VI) compresos en un interval de baixes concentracions. Les concentracions dels estàndards utilitzats han estat de 0,00512; 0,016; 0,032; 0,048; 0,08; 0,10; 0,15; i 0,50 mg/L de Cr(VI).

De cada estàndard es preparen 4 replicats.

Es fa el zero instrumental a l'equip de mesura amb la dissolució del blanc. A continuació, es mesuren a l'espectrofotòmetre les absorbàncies de cadascun dels replicats dels estàndards.

A partir de les absorbàncies obtingudes, per cada concentració d'estàndard, es calcula la desviació estàndard relativa percentual, DER (%).

Es representa la DER (%) en front de la concentració de crom (VI).

Es determina el límit de quantificació com a la concentració de crom (VI) que coincideix amb un valor de DER (%) igual a 10.

3.3.7.3 Interval de linealitat

Es tracta de determinar els extrems inferior i superior d'aquest interval, expressats en unitats de concentració.

Es pren com a extrem inferior de l'interval de linealitat, el límit de quantificació.

Per determinar l'extrem superior de l'interval de linealitat, es mesuren les absorbàncies de diversos estàndards de crom (VI) comprenent tot el rang de concentracions de treball del mètode. Les concentracions dels estàndards mesurats han estat de 0,016; 0,032; 0,08; 0,15; 0,50; 0,80; 1; 1,20; 1,35; i 1,50 mg/L de crom (VI).

A partir de les dades d'absorbància i de concentració dels estàndards de 0,016; 0,032; i 0,08 mg/L de Cr(VI), es calcula el model lineal que servirà per determinar l'extrem superior de l'interval de linealitat.

Dels resultats obtinguts es determina també la funció de calibració del mètode analític més adequada per les determinacions de les mostres.

3.3.7.4 Exactitud

Es fa el zero instrumental a l'equip de mesura amb la dissolució del blanc.

Tot seguit es mesuren les absorbàncies de diversos estàndards de crom (VI).

Les concentracions dels estàndards mesurats han estat de 0,016; 0,032; 0,048; 0,08; 0,15; 0,50; 0,80; 1; 1,20; 1,35; i 1,50 mg/L de Cr(VI).

A continuació, es mesuren a l'espectrofotòmetre les absorbàncies de 8 mostres de concentració igual a 1 mg/L de Cr(VI).

A partir de la concentració dels estàndards i de les seves absorbàncies mesurades es calcula una funció de calibració polinòmica de segon ordre.

Per substitució de l'absorbància a la funció de calibració calculada, s'obté la concentració de cadascuna de les mostres mesurades, i es calcula el valor promig d'aquestes concentracions.

A partir de la concentració promig de les mostres, obtinguda per mitjà del mètode analític en qüestió, i del valor real de la concentració d'aquestes, es calcula l'error, i es determina si el mètode és o no és exacte per la determinació d'aquest tipus de mostres a la concentració d'1 mg/L de Cr(VI).

3.3.7.5 Precisió

Com és conegut, la precisió d'un mètode analític varia amb la concentració. S'ha avaluat la precisió a dos nivells de concentració diferents, a un nivell baix i a un nivell alt de concentració. Les concentracions a les que s'ha avaluat la precisió han estat les de 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI).

S'ha fet el zero instrumental de l'equip de mesura amb la dissolució del blanc.

S'ha calculat una funció de calibració de segon ordre a partir de la mesura de les absorbàncies dels estàndards de 0,016; 0,032; 0,048; 0,08; 0,15; 0,50; 0,80; 1; 1,20; 1,35; i 1,50 mg/L de Cr(VI).

Es mesuren les absorbàncies de 8 replicats d'una mostra de concentració igual a 0,04 mg/L Cr(VI). Tot seguit, es mesuren les absorbàncies de 8 replicats d'una mostra de concentració igual a 1,20 mg/L de Cr(VI). A partir de les absorbàncies mesurades, i per mitjà de la funció de calibració, es calcula la concentració de cadascun dels replicats mesurats, i a partir del valor d'aquestes concentracions, es calcula la desviació estàndard de la concentració a 0,04 i a 1,20 mg/L de Cr(VI), paràmetre que s'utilitza per expressar la precisió d'un mètode analític a un determinat valor de concentració.

3.3.7.6 Sensibilitat

S'ha avaluat la sensibilitat de la tècnica analítica a dos nivells de concentració dintre del rang de concentracions de treball del mètode.

Per avaluar la sensibilitat a la regió lineal o de baixes concentracions, s'ha realitzat una recta de calibració a partir de la mesura de les absorbàncies de cinc estàndards de Cr(VI), de concentracions iguals a 0,016; 0,032; 0,048; 0,08; i 0,15 mg/L.

Per avaluar la sensibilitat a la regió no lineal o d'altres concentracions, s'ha realitzat una recta de calibració a partir de la mesura de les absorbàncies de sis estàndards de Cr(VI), de concentracions iguals a 0,50; 0,80; 1; 1,20; 1,35; i 1,50 mg/L.

Es mesuren 8 replicats d'una mostra de 0,04 mg/L de Cr(VI), i 8 replicats d'una mostra de 1,20 mg/L de Cr(VI). A partir de les absorbàncies mesurades pels replicats, es calcula la desviació estàndard de la senyal a la concentració de 0,04 mg/L i a la concentració de 1,20 mg/L de Cr(VI). Aquesta desviació estàndard de la senyal s'utilitzarà en el càlcul de la sensibilitat analítica.

Es calculen la sensibilitat analítica (γ), i la sensibilitat normalitzada (Φ), a partir de les expressions que s'han vist a l'apartat 1.3 de la introducció.

3.3.8 Assaig de mesura en continu de mostres de Cr(VI)

S'ha realitzat un assaig de mesura en continu de diverses mostres de Cr(VI) de diferents concentracions sense aplicar rentats amb aigua destil·lada, i s'ha analitzat el comportament de la senyal d'absorbància per la mesura en continu de les mostres injectades.

Per la realització d'aquesta prova es va procedir de la forma següent:

Es fa el zero instrumental de l'equip de mesura amb la dissolució del blanc. A continuació, s'injecten de forma seqüencial i en el següent ordre diverses mostres de Cr(VI) de concentracions iguals a 0,08; 0,50; 1,20; 1; 0,50; i 1,50 mg/L, respectivament.

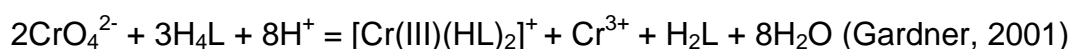
Es representa l'absorbància en funció del temps, i s'obté l'absorbància de cadascuna de les mostres mesurades com a l'absorbància que correspon a un temps abans de mesura de 16,20 minuts.

4. RESULTATS I DISCUSSIONS

4.1 Relació Cr(VI)/Dfc (v/v) que aporta la quantitat estequiomètrica de 1,5-Difenilcarbàcida

Per un volum de dissolució de Cr(VI) de 20 mL, i una concentració d'1,50 mg/L, els mols de Cr(VI) addicionats són $5,77 \cdot 10^{-7}$.

La reacció entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida és la següent:



On:

H_4L és la 1,5-Difenilcarbàcida

H_2L és la 1,5-Difenilcarbazona

Segons aquesta reacció, es necessiten $8,66 \cdot 10^{-7}$ mols estequiomètrics de 1,5-Difenilcarbàcida per reaccionar amb els $5,77 \cdot 10^{-7}$ mols de Cr(VI). Aleshores, tenint en compte la concentració de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, el volum de dissolució que s'ha d'addicionar per aportar els $8,66 \cdot 10^{-7}$ mols estequiomètrics de 1,5-Difenilcarbàcida és de 0,52 mL.

Quan el volum de la dissolució de Cr(VI) és de 20 mL, i el volum de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida és de 0,52 mL, la relació de volums que resulta és la necessàriament estequiomètrica. Aquesta relació és Cr(VI)/Dfc = 38,46/1 (v/v).

Per assegurar que tot el Cr(VI) reacciona, s'ha d'addicionar un excés de 1,5-Difenilcarbàcida. Per tant, es determina que la relació de volums Cr(VI)/Dfc haurà de ser inferior a 38,46/1, és a dir, Cr(VI)/Dfc < 38,46/1 (v/v).

4.2 Determinació de la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) òptima

Per tal de determinar la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) òptima, que aporta la quantitat necessària de 1,5-Difenilcarbàcida per que reaccioni tot el Cr(VI), s'ha fet el següent estudi. A la següent taula, es presenten les rectes de regressió i els coeficients de correlació corresponents a les relacions de volum Cr(VI)/Dfc estudiades, prenent com a punt de partida la relació Cr(VI)/Dfc = 40/1 (v/v), que aproximadament correspon a la relació que aporta la quantitat estequiomètrica de reactiu cromogènic.

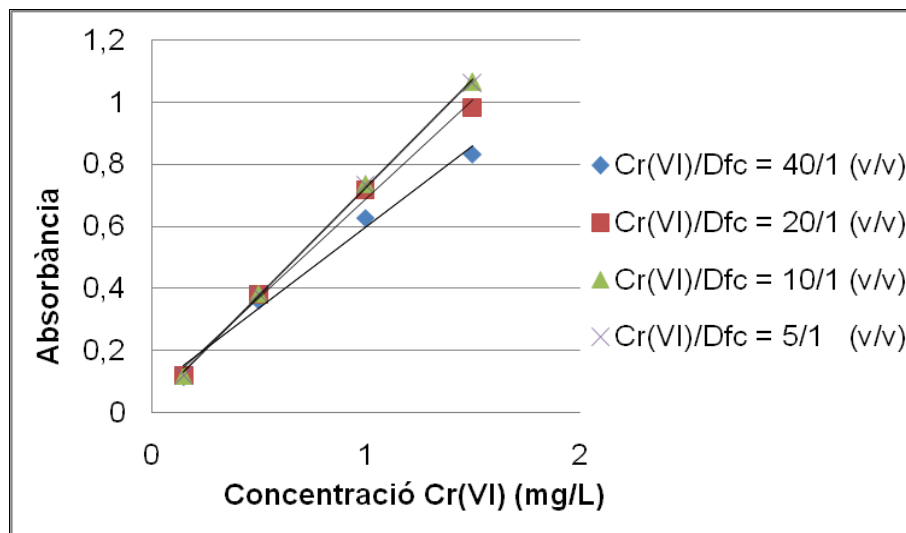
Taula 4.1. Equacions de les rectes obtingudes i coeficients de correlació (R^2), en funció de la relació de volums entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida.

Relació de volums	Equació de la recta	R^2
Cr(VI)/Dfc = 40/1 (v/v)	$Y = 0,5266X + 0,0713$	0,9874
Cr(VI)/Dfc = 20/1 (v/v)	$Y = 0,6396X + 0,0478$	0,9948
Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v)	$Y = 0,6999X + 0,0266$	0,9992
Cr(VI)/Dfc = 5/1 (v/v)	$Y = 0,6990X + 0,0258$	0,9992

A la taula 4.1, es pot veure que el pendent de les rectes obtingudes per les relacions de 40/1 i de 20/1 és menor, l'ordenada a l'origen major, i el coeficient de correlació sensiblement més baix, si es comparen aquests valors respecte dels que s'han obtingut per les relacions de 10/1 i de 5/1. Aquestes diferències, indiquen que amb una relació Cr(VI)/Dfc (v/v) de 20/1 o superior, part del Cr(VI) dels estàndards més concentrats queda sense reaccionar, i que per tant, es necessita treballar amb una relació de volums inferior a 20/1 per aportar una major quantitat de reactiu cromogènic.

Els paràmetres de les rectes de regressió obtingudes per les diferents relacions de volum estudiades, van variant fins que la relació de volums arriba a la proporció de 10/1, a partir de la qual, encara que s'incrementi la proporció de 1,5-Difenilcarbàcida aquests es mantenen pràcticament constants.

La següent gràfica mostra la relació entre l'absorbància i la concentració de crom (VI), per les diferents proporcions de reactiu cromogènic estudiades.



Gràfica 4.1. Rectes de regressió corresponents a les relacions Cr(VI)/Dfc (v/v) de 40/1, 20/1, 10/1, i 5/1.

Si es comparen les rectes obtingudes per les quatre relacions de volum estudiades, es pot observar que les rectes corresponents a les relacions Cr(VI)/Dfc (v/v) de 10/1 i de 5/1 tenen un major pendent que la resta, i són pràcticament iguals, donant lloc a dues rectes que superposen gairebé de forma perfecte. Això es pot veure a la gràfica 4.1.

Per tant, tenint en compte que els paràmetres de les rectes de regressió obtingudes van variant fins arribar a una relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v), i que a partir d'aquesta relació es mantenen pràcticament constants encara que s'augmenti la quantitat de reactiu cromogènic, s'ha determinat que a partir d'una relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v) s'addiciona suficient reactiu cromogènic per que reaccioni tot el Cr(VI), quan el rang de concentracions és de 0 a 1,50 mg/L.

S'ha decidit que a partir d'aquest moment s'aplicarà a tots els anàlisis una relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v).

4.3 Determinació del temps de reacció òptim

Per tal de determinar l'interval de temps en que la senyal d'absorbància de la reacció es manté constant, es van realitzar rectes de regressió obtingudes a diferents temps de reacció. La següent taula mostra les rectes de regressió calculades de la relació entre l'absorbància i la concentració de Cr(VI) als diferents temps de reacció estudiats:

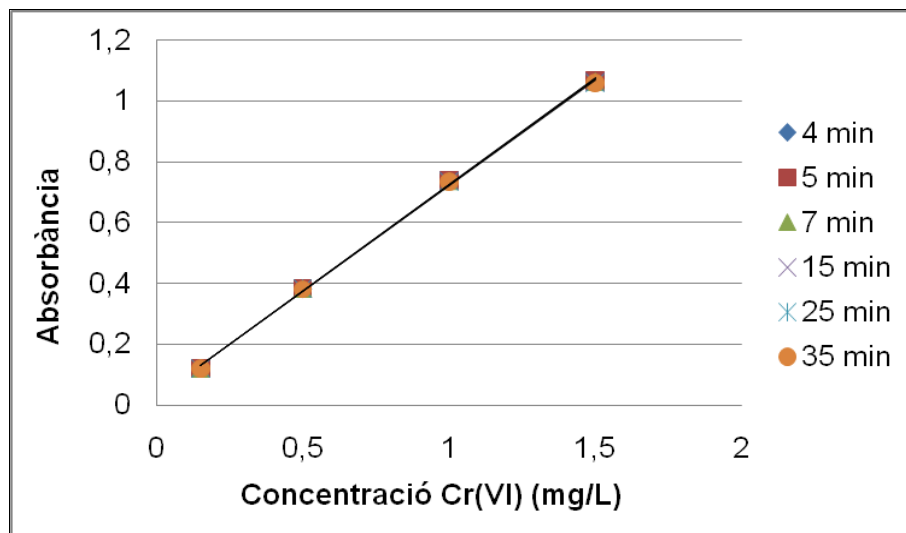
Taula 4.2. Equacions de les rectes de regressió i coeficients de correlació (R^2), en funció del temps de reacció entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida.

Temps de reacció (minuts)	Equació de la recta	R^2
2	$Y = 0,6583X + 0,0131$	0,9998
3	$Y = 0,6953X + 0,0220$	0,9985
4	$Y = 0,6995X + 0,0254$	0,9991
5	$Y = 0,7006X + 0,0263$	0,9991
7	$Y = 0,6997X + 0,0265$	0,9991
15	$Y = 0,6977X + 0,0268$	0,9991
25	$Y = 0,6972X + 0,0262$	0,9991
35	$Y = 0,6958X + 0,0261$	0,9992
45	$Y = 0,6876X + 0,0290$	0,9988

Com es pot veure a la taula 4.2, excepte les dues primeres i la última de les rectes, corresponents a uns temps de reacció de 2, 3, i 45 minuts respectivament, la resta de rectes calculades tenen uns valors de pendent, ordenada a l'origen, i coeficient de regressió molt semblants, que es mantenen pràcticament constants entre els 4 i els 35 minuts.

Hem decidit desestimar els temps de reacció de 2 i 3 minuts, per considerar que el temps de reacció no és suficient per assolir el màxim grau de conversió. Hem decidit desestimar també el temps de reacció de 45 minuts, per considerar que amb aquest temps de reacció part del color de la solució es degrada, donant fins i tot lloc, a una disminució de la linealitat en la recta de regressió.

Es representen en una mateixa gràfica les rectes de regressió calculades pel període de temps comprés entre els 4 i els 35 minuts:



Gràfica 4.2. Rectes de regressió obtingudes pels temps de reacció de 4, 5, 7, 15, 25, i 35 minuts.

Com es pot veure a la gràfica 4.2, les rectes representades superposen gairebé de forma perfecta, indicant que la senyal d'absorbància de la reacció per l'interval de temps comprés entre els 4 i els 35 minuts es manté constant.

La reacció als 4 minuts ha assolit el mateix grau de conversió que als 35 minuts, i per l'interval de temps assajat, la intensitat de la coloració es manté estable sense degradar-se com a mínim fins als 35 minuts.

Per tant, tenint en compte els resultats obtinguts, s'ha considerat que les mesures d'absorbància s'hauran de realitzar entre els 4 i els 35 minuts després d'iniciar-se la reacció entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbocida.

4.4. Calibració de les bombes 1 i 2. Determinació de les velocitats d'operació

Es va establir utilitzar uns cabals d'operació de 20 mL/h i de 2 mL/h, per les dissolucions de Cr(VI) i per la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, respectivament. La taula següent descriu les condicions en que han de treballar les bombes 1 i 2 per obtenir els cabals d'operació de les dissolucions de Cr(VI) i de 1,5-Difenilcarbàcida.

Taula 4.3. Condicions de treball per obtenir els cabals d'operació, de les dissolucions de Cr(VI) i de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida.

Dissolucions	Cr(VI)	1,5-Difenilcarbàcida
Cabal (mL/h)	20	2
Di tub d'impulsió (mm)	0,89	0,51
Bomba N ^o	2	1
Recta de calibració "cabal/velocitat"	$Y = 4,9015X + 0,1636$ $R^2 = 0,9998$	$Y = 2,0628X - 0,2543$ $R^2 = 0,9999$
Velocitat d'operació (r.p.m.)	4,05	1,09

Per subministrar el cabal d'operació de 2 mL/h de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, s'utilitza la bomba N^o 1 treballant a una velocitat de 1,09 r.p.m., amb un tub d'impulsió de diàmetre interior igual a 0,51 mm.

Per subministrar el cabal de 20 mL/h, referent a les dissolucions de mostres o d'estàndards de Cr(VI), s'utilitza la bomba N^o 2 treballant a una velocitat de 4,05 r.p.m., amb un tub d'impulsió de diàmetre interior igual a 0,89 mm.

En aquest sentit cal tenir en compte el següent:

Els valors de la velocitat d'operació de les bombes 1 i 2 que es presenten a la taula 4.3, s'han obtingut substituint el valor corresponent de cabal en la recta de calibració de la relació cabal/velocitat. S'ha comprovat que el valor de velocitat calculat a partir d'aquesta recta és una molt bona aproximació per obtenir el cabal desitjat, però val a dir, que per obtenir un ajust encara millor del cabal, és necessari mesurar-lo, comprovar-lo experimentalment, i acabar d'ajustar-lo cada vegada que s'iniciïn les mesures després d'una parada de l'equip de mesura en continu. Això és necessari per que s'ha comprovat que les parades durant un cert temps de l'equip de mesura en continu poden donar lloc a petites

variacions en el cabal cedit per les bombes, que caldrà corregir abans d'iniciar les mesures en continu.

Aleshores, la forma correcte d'ajustar els cabals d'operació cedits per les bombes peristàltiques és la següent:

- Abans d'iniciar les mesures en continu, s'ajusten les velocitats de les bombes 1 i 2 a les velocitats de 1,09 i 4,05 r.p.m., respectivament.
- Es mesura el cabal cedit per cadascuna de les bombes.
- En funció del cabal mesurat, s'acaba d'ajustar la velocitat de la bomba fins obtenir la millor aproximació possible respecte del cabal d'operació.

4.5 Determinació de la longitud del tub de reacció

Es va optimitzar el temps de reacció de les mesures en continu a través de la longitud del tub de reacció. Per tal de determinar la longitud del tub de reacció per tenir un temps de residència de la barreja reaccionant en el propi tub de 5 minuts, es va fer el que es presenta a continuació.

S'ha determinat experimentalment i per triplicat el temps que tarda el cabal equivalent a la barreja reaccionant en recórrer una distància de tub de 200 cm. A partir de les dades obtingudes, s'ha calculat la velocitat de circulació de la barreja reaccionant a través del tub de reacció, expressada com a la velocitat experimental promig. A la taula 4.4 es presenten aquests resultats:

Taula 4.4. Distància recorreguda pel líquid, temps empleat pel líquid en recórrer la distància, velocitats experimentals parcials (V), i velocitat experimental promig (V_{EXP}).

Nº experiment	1	2	3
Distància (cm)	200	200	200
Temps (s)	165	168	167
V (cm/s)	1,212	1,190	1,198
V_{EXP} (cm/min)	72		

A la taula següent, es presenten les longituds del tub de reacció, determinades de forma teòrica i experimental, que corresponen a un temps de residència de la barreja reaccionant en el propi tub de 5 minuts.

Taula 4.5. Longitud del tub de reacció (L_{TR}), calculada teòrica i experimentalment, en funció del temps de reacció (T_R).

	Valors experimentals		Valor teòric
T_R (min)	V_{EXP} (cm/min)	L_{TR} (cm)	L_{TR} (cm)
5	72	360	364,7

A la taula 4.5 es pot veure que el valor de la longitud del tub de reacció calculat experimentalment és una mica més petit que el calculat de forma teòrica. A continuació s'han analitzat les possibles causes d'aquestes diferències i la seva importància.

Tres possibles causes que poden contribuir a aquestes diferències són:

1. Que el diàmetre interior del tub de reacció realment sigui una mica superior als 0,8 mm que se'ns diu a les especificacions del fabricant. En aquest cas, la velocitat per l'interior del tub de reacció seria una mica més petita de forma que es necessitaria una longitud de tub menor per assolir el temps de residència desitjat.
2. Que el cabal que realment passa a través del tub de reacció sigui una mica inferior als 22 mL/h. En aquest supòsit, la velocitat del líquid a través del tub de reacció seria una mica menor, i per tant, també es necessitaria una menor longitud de tub per assolir el temps de reacció desitjat.
3. A aquestes diferències, també hi pot contribuir l'error humà que presenta una mesura experimental d'aquest tipus, en que l'apreciació visual del tècnic i els seus reflexos influeixen en el temps mesurat amb cronòmetre.

En tot cas, els valors de L_{TR} calculats experimentalment i teòricament representen unes diferències en quant al temps de reacció insignificants. Per un temps de residència de 5 minuts, i suposant que la velocitat real és la calculada experimentalment, la diferència entre utilitzar la longitud de tub calculada experimentalment i la calculada teòricament, suposa una deriva no superior als 4 segons, la qual cosa és del tot intrascendent.

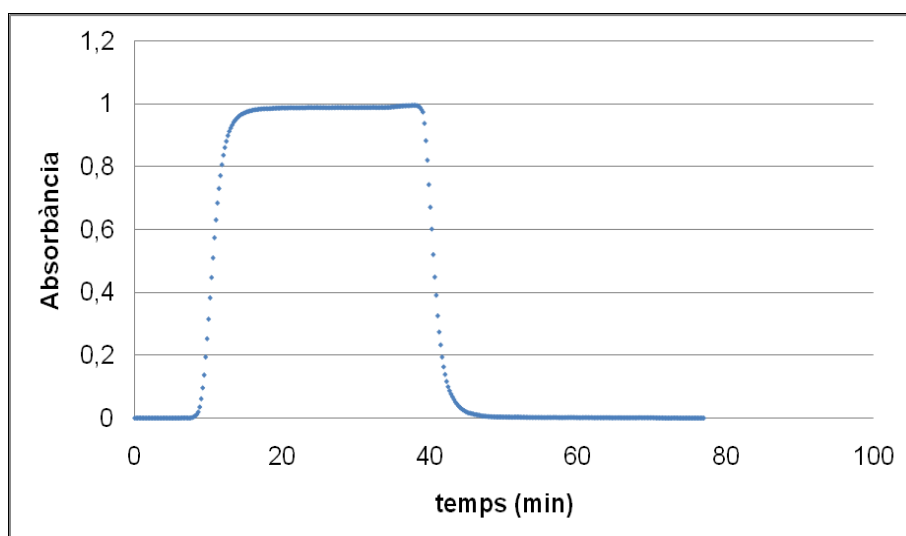
A partir dels resultats obtinguts i dels càlculs realitzats, s'ha decidit instal·lar una longitud de tub de reacció de 360 cm, per tal que el temps de residència de la barreja reaccionant en el propi tub sigui de 5 minuts. Pel que fa al temps de reacció de les mesures en continu, a aquests 5 minuts s'hi haurà de sumar el temps que la barreja reaccionant tarda en passar a través del dispositiu eliminador de bombolles, el qual es troba situat abans de la cubeta "Hellma" i entremig del tub de reacció.

Per tant, el temps de reacció de les mesures en continu serà una mica superior als 5 minuts, però això no és cap problema ja que prèviament s'ha comprovat que la senyal d'absorbància de la reacció és estable entre els 4 i els 35 minuts.

4.6 Determinació del temps de rentat

Per tal de determinar el temps de rentat entre les injeccions de mostres o d'estàndards, que permet rentar la cambra de mesura de la cubeta de la dissolució anteriorment mesurada, es va realitzar un assaig en que es va injectar un estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI), seguit d'un posterior rentat amb aigua destil·lada.

A la gràfica 4.3, es pot veure com la injecció de l'estàndard de 1,5 mg/L de Cr(VI) permet assolir una zona constant al valor de la màxima absorbància. L'absorbància mesurada comença a disminuir per acció de l'aigua de rentat, segons un pendent que interessa sigui el més vertical possible, per tal que el temps de rentat sigui mínim.



Gràfica 4.3. Absorbància en funció del temps en injectar un estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI) durant 30 minuts, i un posterior rentat amb aigua destil·lada.

La taula següent mostra les absorbàncies mesurades, minut a minut, prenent com a instant zero, l'instant en que l'absorbància màxima assolida comença a disminuir, fins que s'arriba a una senyal d'absorbància inferior a les 0,005 unitats:

Taula 4.6. Senyal d'absorbància mesurada en funció del temps de rentat.

Temps (minuts)	Absorbància
0	0,997
1	0,975
2	0,672
3	0,326
4	0,139
5	0,068
6	0,034
7	0,018
8	0,011
9	0,006
10	0,004

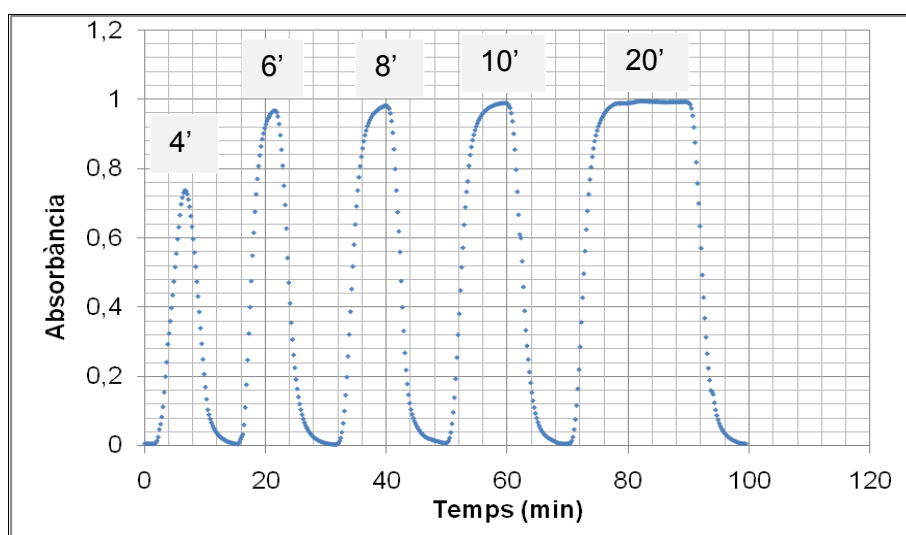
S'ha decidit que el temps de rentat s'inicia en l'instant en que la senyal d'absorbància màxima de l'estàndard comença a disminuir per l'acció de l'aigua de rentat, i finalitza quan la senyal mesurada per l'aparell és inferior a les 0,005 unitats d'absorbància, que és una senyal d'absorbància corresponent a una concentració que es troba per sota de la del límit de quantificació determinat per el mètode en discontinu.

Com es pot veure a la taula 4.6, amb 10 minuts de rentat s'arriba a una senyal d'absorbància de 0,004 unitats. Per tant, s'ha decidit que el temps de rentat, entre les injeccions de mostres i/o estàndards, sigui de 10 minuts.

4.7 Determinació del temps d'injecció de les mostres i els estàndards

Per tal de determinar el temps mínim d'injecció necessari per la mesura de les mostres i els estàndards, es van realitzar injeccions de diferents durades d'un estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI), i es van comparar les senyals d'absorbància d'aquestes injeccions d'estàndard amb una senyal màxima o de referència, obtinguda mitjançant una injecció de l'estàndard de 20 minuts de durada.

A la gràfica següent, es presenten els pics d'absorbància de l'estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI) corresponents a unes injeccions de 4, 6, 8, 10, i 20 minuts, respectivament.



Gràfica 4.4. Absorbància en funció del temps. Pics d'absorbància corresponents a injeccions de 4, 6, 8, 10 i 20 minuts d'un estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI).

Com es pot veure a la gràfica 4.4, a mesura que augmenta el temps d'injecció augmenta l'alçada del pic d'absorbància. Si s'observa el pic d'absorbància corresponent a la injecció de 20 minuts, es pot veure clarament una zona en que la senyal d'absorbància màxima es manté constant, indicant que amb 20 minuts d'injecció s'arriba segur a la màxima senyal d'absorbància de l'estàndard de 1,50 mg/L de Cr(VI).

A la taula següent es presenten les absorbàncies màximes corresponents als pics obtinguts per cadascuna de les diferents injeccions de l'estàndard realitzades.

Taula 4.7. Absorbància màxima i percentatge de la senyal obtinguda respecte de la senyal màxima o de referència, en funció del temps d'injecció.

Temps d'injecció (min)	4	6	8	10	20
Absorbància màxima	0,738	0,968	0,984	0,991	0,996
Percentatge senyal obtinguda	74,09	97,19	98,80	99,50	100

A mesura que augmenta el temps d'injecció de l'estàndard, augmenta la senyal d'absorbància obtinguda, i es pot assegurar que per un temps d'injecció de 20 minuts s'arriba a la màxima senyal d'absorbància de l'estàndard. Per tant, el percentatge de la senyal obtinguda per cada injecció de l'estàndard s'ha calculat prenent com a referència l'absorbància obtinguda per la injecció de 20 minuts.

A la taula 4.7, es pot veure que amb una injecció de 8 minuts s'assoleix el 98,80 % de la senyal d'absorbància màxima, que considerem és una aproximació suficientment bona respecte de la senyal màxima o de referència, que és la que s'obté per un temps d'injecció de 20 minuts. Encara que amb 8 minuts d'injecció el percentatge de la senyal obtinguda és un 1,20 % menor que el de la senyal màxima, s'ha pensat que des del punt de vista analític les diferències no són massa importants, i que per contra, s'aconsegueixen una sèrie d'avantatges molt interessants. Si es compara el que suposa realitzar injeccions de 8 o de 20 minuts es pot dir el següent; una injecció de 8 minuts permetrà tenir un menor temps abans de mesura, estalviar 4 mL de mostra o d'estàndard amb cada injecció realitzada, i disminuir en 12 minuts, per cada estàndard o mostra injectat, el temps total de les operacions de calibració i de determinació que es realitzin per la validació del mètode en continu.

Per tant, s'ha decidit que el temps de les injeccions de les mostres i els estàndards serà de 8 minuts. Aleshores, la mesura de les mostres i els estàndards, per la calibració de l'equip i la determinació dels paràmetres de qualitat de la tècnica contínua, es farà a partir de la senyal d'absorbància màxima corresponent a injeccions de 8 minuts.

4.8 Determinació del temps abans de mesura

A la següent taula es presenta el temps abans de mesura, així com els diferents temps parcials que el constitueixen.

Taula 4.8. Temps de transport a la cambra de barreja (T_{CB}), temps de transport a la cubeta (T_{CU}), temps d'injecció de les mostres i els estàndards (T_{INJ}), i temps abans de mesura (T_M).

Temps determinats	Temps (min)
T_{CB}	2,48
T_{CU}	5,70
T_{INJ}	8
$T_M = T_{CB} + T_{CU} + T_{INJ}$	16,18

A la taula 4.8, es pot veure que el temps de transport a la cubeta és de 5,7 minuts, que correspon al temps de reacció de les dissolucions just en el punt d'entrada a la cubeta "Hellma". A la mateixa taula 4.8, es pot veure que el temps abans de mesura és de 16,18 minuts. Això significa que la senyal d'absorbància màxima de les injeccions de les mostres i els estàndards s'obté als 16,18 minuts després de la presa. Si el cabal d'operació es manté constant, el temps abans de mesura no varia, i les mesures s'obtenen de forma sistemàtica sempre havent transcorregut el mateix temps des de la presa de les mostres o els estàndards.

En relació a aquest temps abans de mesura i la seva robustesa cal incidir en dues qüestions importants:

1. Les parades i engegades de l'equip de mesura en continu provoquen petites variacions en el cabals d'operació, de l'ordre de 0,5 mL/h o fins i tot superiors. Aquestes variacions s'ha comprovat que afecten el valor del temps abans de mesura, fent que els pics d'absorbància de les mostres i els estàndards mesurats s'obtinguin abans, si la desviació del cabal és positiva, o més tard, si la desviació és negativa.

2. Els tubs d'impulsió estan sotmesos a esforços mecànics que són conseqüència del moviment rotatiu dels rodets de les bombes peristàltiques. L'esforç mecànic a que està sotmès el tub d'impulsió és més gran com més fortament acoblat estigui, i com més elevada sigui la velocitat de gir de la bomba. Aquests esforços mecànics, amb el temps contribueixen a escurçar la vida útil del tub d'impulsió, deformant-lo plàsticament, i disminuint la seva secció de pas. Aleshores, per una mateixa velocitat de la bomba, el tub d'impulsió deformat proporciona un cabal menor, provocant un augment del valor del temps abans de mesura.

Per evitar problemes com els descrits anteriorment s'aconsella actuar de la forma següent:

1. Quant s'engegui l'equip de mesura en continu després d'una parada caldrà ajustar novament els cabals d'operació.
2. Abans d'iniciar les mesures, quan aquestes mesures es realitzen en base al temps abans de mesura, es recomana injectar un estàndard per tal determinar de forma exacte el temps abans de mesura, que si no es produeix cap anormalitat, es mantindrà constant mentre no s'aturi l'equip de mesura.
3. Els tubs d'impulsió s'han d'acoblar a les bombes peristàltiques de forma correcta. Si es prem massa fort el tub contra la bomba s'ha comprovat que aquest pot arribar a deformar-se plàsticament, reduint la seva secció de pas, i donant lloc a una disminució del cabal d'operació durant l'anàlisi que afecta el valor de les determinacions.
4. Si s'aprecia que el cabal total d'operació ha disminuït molt, és a dir, disminucions de entre 2 i 4 mL/h aproximadament, segurament són degudes a la deformació del tub d'impulsió corresponent a les dissolucions de les mostres i els estàndards. En aquest cas, l'única solució és parar l'equip mesura, canviar el tub d'impulsió deformat per un de nou, ajustar el cabal d'operació, i tornar a començar l'anàlisi.

4.9 Paràmetres de qualitat

A continuació es presenten els resultats dels paràmetres de qualitat determinats per la tècnica analítica discontinua i per la tècnica analítica contínua.

4.9.1 Límit de detecció

S'ha determinat el límit de detecció de la tècnica analítica discontinua i el límit de detecció de la tècnica analítica contínua.

Les rectes de calibració de baixes concentracions utilitzades per la determinació del límit de detecció de les dues tècniques comprenen el rang de concentracions de 0,00512 a 0,15 mg/L de Cr(VI). Aquestes rectes es poden veure a la següent taula:

Taula 4.9. Equació de la recta de calibració de baixes concentracions, coeficient de correlació (R^2), pendent (b), i ordenada a l'origen (a); per les tècniques discontinua i contínua.

	Tècnica discontinua	Tècnica contínua
Equació de la recta	$Y = 0,82044X + 0,00039$	$Y = 0,76516X - 0,00123$
Coeficient correlació R^2	0,9996	0,9997
b (L/mg)	0,82044	0,76516
a	0,00039	0,00123

A la següent taula, es poden veure els valors de la desviació estàndard de la senyal del blanc S_B , obtinguda a partir de la mesura de 8 replicats del blanc, i els valors calculats de la desviació estàndard dels paràmetres de la recta de calibració de baixes concentracions.

Taula 4.10. Desviació estàndard de la senyal del blanc (S_B), i desviació estàndard del pendent (S_b) i de l'ordenada a l'origen (S_a) de la recta de calibració de baixes concentracions. Per les tècniques discontinua i contínua.

	Tècnica discontinua	Tècnica contínua
S_B	0,00052	0,00028
S_b (L/mg)	0,00862	0,00699
S_a	0,00063	0,00051

La relació entre el pendent de la recta de calibració, i el valor del límit de detecció del mètode analític és inversament proporcional, de manera que com més gran és el valor del pendent, més petita serà la concentració d'analít que podrà detectar el mètode en qüestió. De forma anàloga, la relació que mantenen l'ordenada a l'origen, i la desviació estàndard dels paràmetres de la recta de calibració amb el límit de detecció és directament proporcional.

Com es pot veure a les taules 4.9 i 4.10, els valors de la desviació estàndard de la senyal de blanc; i els valors de la desviació estàndard del pendent i de la desviació estàndard de l'ordenada a l'origen de la recta de calibració, són més grans en el cas de la tècnica discontinua, contribuint a un major valor del límit de detecció d'aquesta. D'altra banda, el valor del pendent de la recta de calibració, i el valor de l'ordenada a l'origen de la recta de calibració contribueixen en el sentit de tenir un límit de detecció menor en la tècnica discontinua.

Que el valor del límit de detecció de la tècnica contínua sigui finalment major o menor que el de la tècnica discontinua, dependrà d'aquestes influències i de quines siguin més decisives sobre el valor d'aquest paràmetre de qualitat en concret.

S'han calculat els límits de detecció següents a partir de les dades de les taules 4.9 i 4.10:

Per 7 graus de llibertat i un nivell de confiança del 95 % el valor tabulat de l'estadístic t és de 1,895.

1. El límit de detecció d'acord amb les regles de la IUPAC de 1997 sense tenir en compte els errors associats a la recta de calibració, de la tècnica analítica discontinua i de la tècnica analítica contínua, respectivament:

Límit de detecció de la tècnica discontinua:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha, v} \cdot s_B}{b} = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot 0,00052}{0,82044} = 0,0024 \text{ mg / L}$$

Límit de detecció de la tècnica contínua:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha, v} \cdot s_B}{b} = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot 0,00028}{0,76516} = 0,0014 \text{ mg / L}$$

2. El límit de detecció segons la IUPAC de 1997 que té en compte els errors de la recta de calibració, de la tècnica analítica discontinua i de la tècnica analítica contínua, respectivament:

Límit de detecció de la tècnica discontinua:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha,v} [s_B^2 + s_a^2 + (a/b)^2 s_b^2]^{1/2}}{b}$$

$$L_D = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot [(0,00052)^2 + (0,00063)^2 + (0,00039/0,82044)^2 \cdot (0,00862)^2]^{1/2}}{0,82044}$$

$$L_D = 0,0038 \text{ mg / L}$$

Límit de detecció de la tècnica contínua:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha,v} [s_B^2 + s_a^2 + (a/b)^2 s_b^2]^{1/2}}{b}$$

$$L_D = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot [(0,00028)^2 + (0,00051)^2 + (0,00123/0,76516)^2 \cdot (0,00699)^2]^{1/2}}{0,76516}$$

$$L_D = 0,0029 \text{ mg / L}$$

A la taula següent es poden veure els valors dels límits de detecció obtinguts per la tècnica analítica discontinua i per la tècnica analítica contínua.

Taula 4.11. Límits de detecció. Segons les regles de la IUPAC de 1997, i segons les regles de la IUPAC de 1997 que incorporen els errors associats de la recta de calibració. Per les tècniques discontinua i contínua.

	Límit de detecció IUPAC 1997 (mg/L)	Límit de detecció IUPAC 1997 i errors recta de calibració (mg/L)
Tècnica discontinua	0,0024	0,0038
Tècnica contínua	0,0014	0,0029

A la taula 4.11, es pot veure que els límits de detecció determinats per la tècnica contínua són lleugerament inferiors als determinats per la tècnica discontinua. Això significa que la tècnica contínua permet detectar concentracions d'analít lleugerament menors que la tècnica discontinua.

En l'estudi "Determination of trace concentrations of hexavalent chromium", s'especifica que el límit de detecció de les determinacions en discontinu de Cr(VI) en aigua utilitzant difenilcarbocida es troba aproximadament entre 0,002 i 0,003 mg/L (Gardner, 2002). Els límits de detecció determinats en el present projecte, calculats amb i sense la influència dels errors associats a la recta de calibració, per la tècnica discontinua i contínua, han proporcionat uns valors molt semblants al valor del límit de detecció que s'ha trobat en l'estudi al qual s'ha fet referència.

Tenint en compte, que a la majoria de la bibliografia consultada es proposa el càlcul del límit de detecció sense la influència dels errors de la recta de calibració, i tenint en compte, que el valor del límit de detecció calculat d'aquesta forma presenta una gran similitud amb un estudi anterior, s'han considerat suficientment fiables els valors dels límits de detecció calculats sense tenir en compte la influència dels errors de la recta de calibració.

Per tant, es considera que la tècnica analítica discontinua serà capaç de detectar de forma fiable concentracions d'analít a partir de 0,0024 mg/L de Cr(VI). Mentre que la tècnica analítica contínua podrà detectar concentracions d'analít a partir de 0,0014 mg/L de Cr(VI).

4.9.2 Límit de quantificació

S'ha determinat el límit de quantificació, de la tècnica analítica discontinua i de la tècnica analítica contínua, com el valor de la concentració d'analit que coincideix amb una desviació estàndard relativa percentual igual a 10.

A les taules 4.12 i 4.13, es presenten les absorbàncies obtingudes per cadascun dels replicats dels estàndards de Cr(VI) mesurats, per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua, respectivament.

Taula 4.12. Absorbàncies obtingudes en funció de la concentració de Cr(VI), per cadascun dels 4 replicats mesurats amb la tècnica discontinua.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància			
	Replicat 1	Replicat 2	Replicat 3	Replicat 4
0,00512	0,005	0,005	0,004	0,005
0,016	0,014	0,013	0,013	0,013
0,032	0,028	0,027	0,028	0,027
0,048	0,042	0,040	0,039	0,037
0,08	0,066	0,066	0,064	0,065
0,10	0,085	0,084	0,082	0,085
0,15	0,124	0,125	0,124	0,124
0,50	0,384	0,383	0,384	0,386

Taula 4.13. Absorbàncies obtingudes en funció de la concentració de Cr(VI), per cadascun dels 4 replicats mesurats amb la tècnica contínua.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància			
	Replicat 1	Replicat 2	Replicat 3	Replicat 4
0,00512	0,004	0,003	0,003	0,003
0,016	0,010	0,010	0,011	0,010
0,032	0,023	0,023	0,024	0,023
0,048	0,036	0,036	0,037	0,037
0,08	0,061	0,060	0,061	0,060
0,10	0,076	0,076	0,075	0,076
0,15	0,113	0,112	0,113	0,113
0,50	0,358	0,360	0,359	0,360

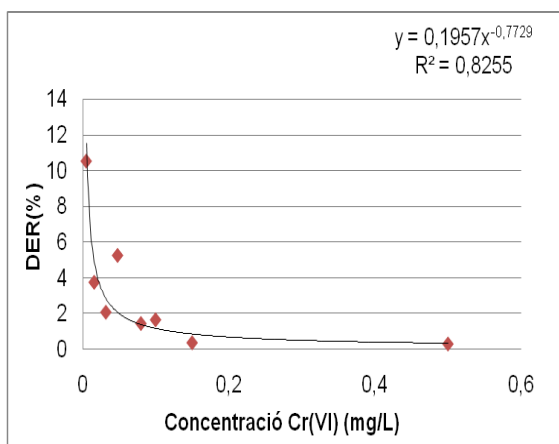
A la taula següent, i a partir de les dades de les taules 4.12 i 4.13, es poden veure els resultats calculats de la desviació estàndard relativa en funció de la concentració de Cr(VI), per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua.

Taula 4.14. Desviació estàndard relativa percentual DER (%) en funció de la concentració de Cr(VI), per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua.

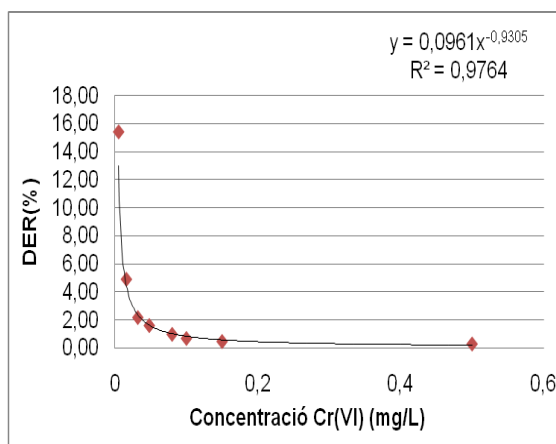
Concentració Cr(VI) (mg/L)	Tècnica discontinua DER(%)	Tècnica contínua DER(%)
0,00512	10,53	15,38
0,016	3,77	4,88
0,032	2,10	2,15
0,048	5,27	1,58
0,08	1,47	0,95
0,10	1,68	0,66
0,15	0,40	0,44
0,50	0,33	0,27

Com es pot veure a la taula 4.14, la desviació estàndard relativa percentual de les dues tècniques, només supera el valor de 10 a la concentració de 0,00512 mg/L de Cr(VI), indicant que el valor del límit de quantificació de les dues tècniques analítiques serà superior a 0,00512 mg/L de Cr(VI), però inferior a 0,016 mg/L de Cr(VI).

Per les tècniques analítiques discontinua i contínua, i a partir de les dades de taula 4.14, s'ha representat la DER (%) en funció de la concentració de Cr(VI), i s'ha calculat l'equació d'aquesta relació, essent la funció potencial el model matemàtic que millor s'ajusta a la distribució de les dades obtingudes:



Gràfica 4.5. En discontinu. DER (%) en funció de la concentració de Cr(VI).



Gràfica 4.6. En continu. DER (%) en funció de la concentració de Cr(VI).

Les funcions de la relació potencial entre la DER (%) i la concentració de Cr(VI) es presenten a la taula següent.

Taula 4.15. Equació que relaciona la desviació estàndard relativa percentual en funció de la concentració de Cr(VI), i el corresponent coeficient de correlació (R^2); per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua.

	Tècnica discontinua	Tècnica contínua
Equació de la funció	$Y = 0,1957X^{-0,7729}$	$Y = 0,0961X^{-0,9305}$
Coeficient correlació R^2	0,8255	0,9764

Es calculen els límits de quantificació L_Q , de la tècnica discontinua i de la tècnica contínua, a partir de les equacions de la taula 4.15. El límit de quantificació és la concentració que correspon a una desviació estàndard relativa percentual igual a 10.

El límit de quantificació de la tècnica discontinua:

$$L_Q = X = \left(\frac{10}{0,1957} \right)^{\left(\frac{1}{-0,7729} \right)} = 0,0062 \text{ mg / L}$$

El límit de quantificació de la tècnica contínua:

$$L_Q = X = \left(\frac{10}{0,0961} \right)^{\left(\frac{1}{-0,9305} \right)} = 0,0068 \text{ mg / L}$$

A la següent taula es presenten els valors del límit de quantificació determinats per la tècnica analítica discontinua i per la tècnica analítica contínua.

Taula 4.16. Límit de quantificació de la tècnica analítica discontinua i de la tècnica analítica contínua.

	Límit de quantificació (mg/L)
Tècnica discontinua	0,0062
Tècnica contínua	0,0068

Com es pot veure a la taula 4.16, amb la tècnica discontinua es poden quantificar concentracions d'analit a partir de 0,0062 mg/L de Cr(VI), mentre que la tècnica contínua permet quantificar concentracions d'analit a partir de 0,0068 mg/L de Cr(VI).

Els valors del límit de quantificació de la tècnica analítica discontinua i de la tècnica analítica contínua són molt semblants, i només difereixen en el quart decimal. Per tant, es pot dir que l'adaptació de la tècnica a un règim de mesura en continu no afecta de forma important al valor d'aquest paràmetre de qualitat.

4.9.3 Interval de linealitat

L'interval de linealitat s'inicia normalment en el límit de quantificació, i finalitza quan la diferència entre la senyal predita pel model lineal (Y1) i la senyal mesurada (Y) supera el 3 % de la senyal mesurada.

1. Interval de linealitat de la tècnica analítica discontinua:

L'extrem inferior de l'interval de linealitat de la tècnica discontinua es troba a la concentració de 0,0062 mg/L de Cr(VI), que és la concentració corresponent al seu límit de quantificació. Per la determinació de l'extrem superior de l'interval de linealitat de la tècnica discontinua, s'ha utilitzat com a model lineal la recta $Y = 0,77885X + 0,00177$ i $R^2 = 0,9999$, calculada a partir de les dades d'absorbància corresponents als estàndards de 0,016; 0,032; i 0,08 mg/L de Cr(VI), per considerar que mantenen un alt grau de linealitat.

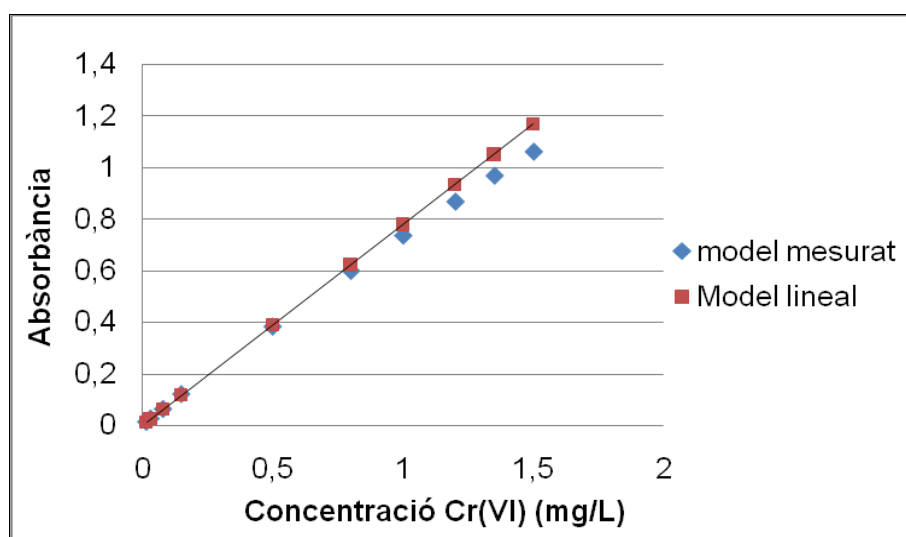
A la taula següent es presenten els resultats que permeten determinar l'extrem superior de l'interval de linealitat de la tècnica discontinua:

Taula 4.17. Absorbància mesurada (Y), absorbància calculada amb el model lineal (Y1), la diferència entre les dues absorbàncies anteriors (Y1-Y), i el percentatge d'aquesta diferència respecte de l'absorbància mesurada (D %); per la tècnica discontinua i en funció de la concentració de Cr(VI).

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Y	Y1	Y1-Y	D (%)
0,016	0,014	0,0142	0,0002	1,65
0,032	0,027	0,0267	0,0003	1,14
0,080	0,064	0,0641	0,0001	0,12
0,15	0,122	0,1186	0,0034	2,79
0,50	0,384	0,3912	0,0072	1,87
0,80	0,600	0,6248	0,0248	4,14
1,00	0,737	0,7806	0,0436	5,92
1,20	0,869	0,9364	0,0674	7,75
1,35	0,970	1,0532	0,0832	8,58
1,50	1,063	1,1700	0,1070	10,07

A la taula 4.17, es pot veure que a la concentració de 0,80 mg/L de Cr(VI), el percentatge de la diferència de les senyals respecte de la senyal mesurada (D %) ja supera el 3 %, indicant que per concentracions superiors a 0,50 mg/L de Cr(VI) el comportament deixa de ser lineal. Per tant, l'interval de linealitat de la tècnica analítica discontinua és de 0,0062 a 0,50 mg/L de Cr(VI). En aquest interval, la relació entre l'absorbància i la concentració és lineal, i és adequat utilitzar com a funció de calibració per les determinacions una funció lineal de primer ordre, és a dir, una recta. Per concentracions superiors a 0,50 mg/L de Cr(VI), la sensibilitat del mètode disminueix, el comportament deixa de ser lineal, i no seria adequat utilitzar com a funció de calibració per les determinacions una funció lineal de primer ordre.

A la següent gràfica, i amb les dades de la taula 4.17, s'han representat conjuntament, l'absorbància calculada amb el model lineal (Y1) i l'absorbància mesurada (Y), en funció de la concentració de Cr(VI).



Gràfica 4.7. Recta de calibració del model lineal, i recta de calibració obtinguda a partir de les mesures realitzades.

Com es pot veure a la gràfica 4.7, a mesura que augmenta la concentració, augmenta la desviació negativa de la senyal d'absorbància mesurada respecte de la predita per el model lineal. Es pot observar, que la funció de calibració representada a partir de les absorbàncies mesurades, que correspon a la corba de punts blaus, és clarament corbada, i s'allunya del que idealment s'entén per una recta.

2. Interval de linealitat de la tècnica analítica contínua:

L'extrem inferior de l'interval de linealitat de la tècnica contínua es troba a la concentració de 0,0068 mg/L de Cr(VI), que és la concentració corresponent al seu límit de quantificació. El model lineal utilitzat per la determinació de l'extrem superior de l'interval de linealitat de la tècnica contínua ha estat, $Y = 0,76202X - 0,00085$ i $R^2 = 0,9997$, calculat a partir de les dades d'absorbància obtingudes pels estàndards de 0,016, 0,032, i 0,08 mg/L de Cr(VI), per considerar que en aquest nivell de concentracions es manté un alt grau de linealitat.

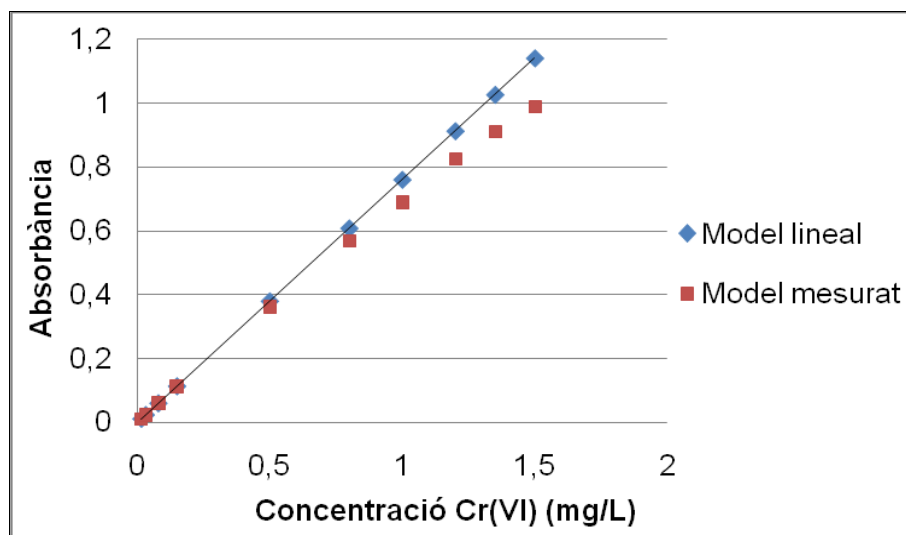
La taula següent mostra els resultats que permeten determinar l'extrem superior de l'interval de linealitat de la tècnica analítica contínua:

Taula 4.18. Absorbància mesurada (Y), absorbància calculada amb el model lineal (Y1), la diferència entre les dues absorbàncies anteriors (Y1-Y), i el percentatge d'aquesta diferència respecte de l'absorbància mesurada (D %); per la tècnica contínua i en funció de la concentració de Cr(VI).

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Y	Y1	Y1-Y	D (%)
0,016	0,011	0,0113	0,0003	2,73
0,032	0,024	0,0235	0,0005	2,08
0,08	0,060	0,0601	0,0001	0,17
0,15	0,113	0,1135	0,0005	0,44
0,50	0,362	0,3802	0,0182	5,02
0,80	0,569	0,6088	0,0398	6,99
1,00	0,690	0,7612	0,0712	10,32
1,20	0,824	0,9136	0,0896	10,87
1,35	0,911	1,0279	0,1169	12,83
1,50	0,988	1,1422	0,1542	15,61

Si s'observen els resultats de la taula 4.18, es pot veure que a partir d'una concentració de 0,50 mg/L de Cr(VI), el percentatge de la diferència respecte de la senyal mesurada (D%) ja supera clarament el valor del 3 %, i va en augment a mesura que augmenta la concentració. Aleshores, l'extrem superior de l'interval de linealitat de la tècnica contínua es troba a la concentració de 0,15 mg/L de Cr(VI). Per tant, l'interval de linealitat de la tècnica contínua és de 0,0068 a 0,15 mg/L de Cr(VI), i per concentracions superiors a 0,15 mg/L el comportament deixa de ser lineal.

A la següent gràfica, i amb les dades de la taula 4.18, s'han representat conjuntament, l'absorbància calculada amb el model lineal (Y1) i l'absorbància mesurada (Y), en funció de la concentració de Cr(VI).



Gràfica 4.8. Recta de calibració del model lineal, i recta de calibració obtinguda a partir de les mesures realitzades.

A la gràfica 4.8, es pot veure clarament com augmenta la pèrdua de linealitat a mesura que augmenta la concentració, indicant que el model de calibració que s'obté a partir de les absorbàncies mesurades és clarament corbat, i que per tant, s'allunya del que idealment seria una recta.

Aleshores, tant si les mesures es realitzen en discontinu com si es realitzen en continu, donada la pèrdua de linealitat que té lloc a concentracions més elevades que les de l'extrem superior de l'interval de linealitat, utilitzar funcions de calibració de primer ordre només serà adequat quan les determinacions es realitzin en el rang de concentracions baix del mètode.

3. Determinació de la funció de calibració del mètode analític:

Com s'ha pogut comprovar, tant en la tècnica discontinua com en la tècnica contínua, el rang de concentracions lineal és força més petit que el rang de concentracions de treball del mètode, ja que a mesura que la concentració augmenta, la sensibilitat disminueix, accentuant la curvatura de la funció de calibració.

Per tant, una funció de primer ordre no serà la funció de calibració més adequada per les determinacions a realitzar, sobretot quant es treballa en el rang alt de concentracions del mètode.

Per tal de poder realitzar les determinacions utilitzant una única funció de calibració per tot el rang de concentracions útil del mètode, s'ha estudiat la possibilitat d'utilitzar com a funció de calibració una funció polinòmica de segon ordre.

Per avaluar si és correcte utilitzar com a funció de calibració una funció polinòmica de segon ordre, i determinar en quin rang de concentracions seria adequat utilitzar-la, s'han calculat els valors que es presenten a la següent taula:

Taula 4.19. Absorbància mesurada (Y), absorbància calculada utilitzant com a model de calibració una funció de segon ordre (Y1), i el percentatge de la diferència de les dues absorbàncies respecte de l'absorbància mesurada (D %); en funció de la concentració de Cr(VI) i per les tècniques analítiques discontinua i contínua.

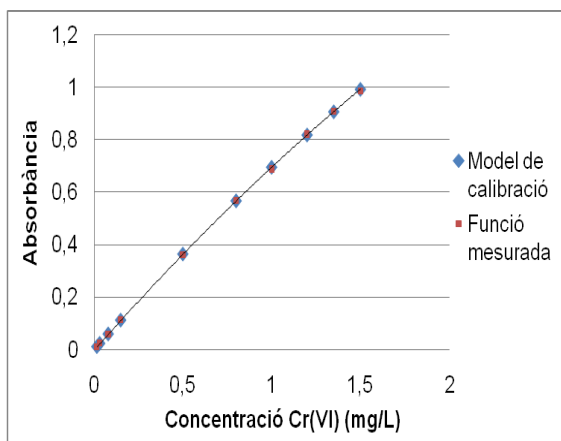
Conc. Cr(VI) (mg/L)	Tècnica discontinua			Tècnica contínua		
	Y	Y1	D (%)	Y	Y1	D (%)
0,016	0,014	0,0147	5,18	0,011	0,0113	2,47
0,032	0,027	0,0274	1,30	0,024	0,0235	2,26
0,08	0,064	0,0651	1,65	0,060	0,0598	0,32
0,15	0,122	0,1196	1,98	0,113	0,1123	0,66
0,50	0,384	0,3839	0,02	0,362	0,3644	0,67
0,80	0,600	0,5995	0,09	0,569	0,5672	0,31
1,00	0,737	0,7375	0,07	0,690	0,6956	0,81
1,20	0,869	0,8711	0,24	0,824	0,8185	0,67
1,35	0,970	0,9683	0,17	0,911	0,9070	0,44
1,50	1,063	1,0630	0,002	0,988	0,9925	0,46

El grau de correspondència entre la senyal mesurada i la predita per la funció de calibració es pot quantificar a través del valor de D (%). Es considera que aquesta correspondència és suficientment bona quan el valor de D (%) és inferior al 3 %, i això ens permet establir si la relació entre l'absorbància i la concentració queda ben definida per una determinada funció de calibració.

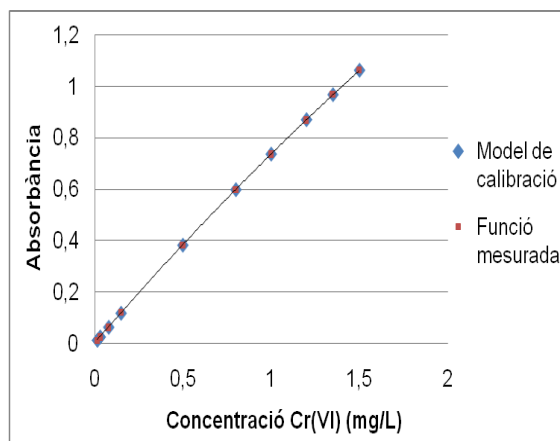
A les taules 4.17 i 4.18, s'avaluava la correspondència entre la senyal mesurada i la predita per el model de calibració quan aquest model era una recta. En canvi, a la taula 4.19, s'avalua aquesta mateixa correspondència quan el model de calibració utilitzat és una funció polinòmica de segon ordre.

Si es comparen els resultats de la taula 4.19 amb els resultats de les taules 4.17 i 4.18, es pot veure que en el cas d'utilitzar la funció de calibració de segon ordre, el valor del percentatge de la diferència de les senyals D %, pràcticament sempre es manté per sota del 3 %, tant per la tècnica discontinua com per la contínua, la qual cosa indica que la relació entre l'absorbància i la concentració s'ajusta molt millor a una funció polinòmica de segon ordre que no pas a una recta.

Per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua, respectivament, i a partir dels valors de la taula 4.19, s'han representat conjuntament, l'absorbància predita pel model de calibració de segon ordre (Y1) i l'absorbància mesurada (Y), en funció de la concentració de Cr(VI). Això es pot veure a les gràfiques 4.9 i 4.10.



Gràfica 4.9. En discontinu. Model de funció de segon ordre i funció mesurada, representades conjuntament.



Gràfica 4.10. En continu. Model de funció de segon ordre i funció mesurada, representades conjuntament.

A les gràfiques 4.9 i 4.10, es pot veure que en utilitzar una funció polinòmica de segon ordre, la funció model de calibració i la funció obtinguda de les mesures realitzades pràcticament superposen de forma perfecte, cosa que no succeïa quan la funció de calibració era una recta.

A partir de les absorbàncies mesurades (Y) i de les concentracions de Cr(VI) corresponents a les dades de la taula 4.19, s'ha calculat la funció de calibració si aquesta és una recta i la funció de calibració si aquesta és una funció polinòmica de segon ordre. Les equacions d'aquestes funcions i els corresponents coeficients de correlació és presenten a la taula següent:

Taula 4.20. Equació de la recta de calibració i equació de la funció de segon ordre calculades per la relació entre l'absorbància mesurada (Y) i la concentració de Cr(VI), i els corresponents coeficients de correlació (R^2), per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua.

Funció de calibració calculada:	Tècnica discontinua	Tècnica contínua
Recta de calibració R^2	$Y = 0,7125X + 0,0128$ 0,9992	$Y = 0,6687X + 0,012$ 0,9986
Funció de segon ordre R^2	$Y = -0,05640X^2 + 0,79187X + 0,00207$ 0,99999	$Y = -0,06841X^2 + 0,76493X - 0,00095$ 0,99992

A la taula 4.20, es pot veure que els coeficients de correlació calculats utilitzant com a funció de calibració una funció polinòmica de segon ordre, són molt més propers a la unitat que els corresponents a les rectes de calibració. Això indica que la relació entre l'absorbància i la concentració queda molt més ben definida mitjançant una funció polinòmica de segon ordre.

Per tant, dels resultats obtinguts es determina que la funció de calibració més adequada per aquest mètode és una funció polinòmica de segon ordre, i que aquesta es podrà utilitzar per realitzar les determinacions en tot el rang útil de concentracions del mètode.

4.9.4 Exactitud

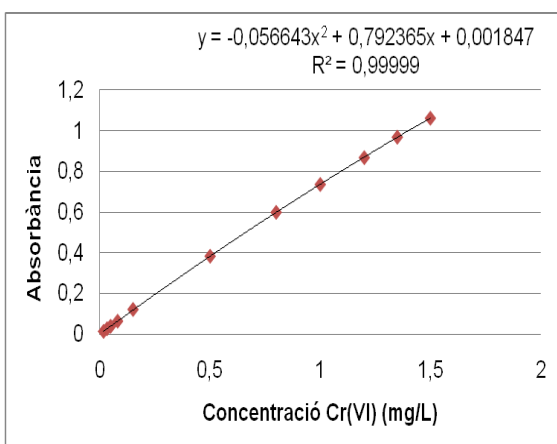
S'ha avaluat l'exactitud del mètode analític per la determinació de les mostres a la concentració d'1 mg/L de Cr(VI). Per expressar quantitativament l'exactitud, s'ha calculat l'error de les determinacions.

La funció de calibració per la determinació de les mostres mesurades comprèn el rang de concentracions de 0,016 a 1,50 mg/L de Cr(VI). A la següent taula es presenten les equacions de les funcions de calibració utilitzades per les determinacions de les mostres en continu i en discontinu:

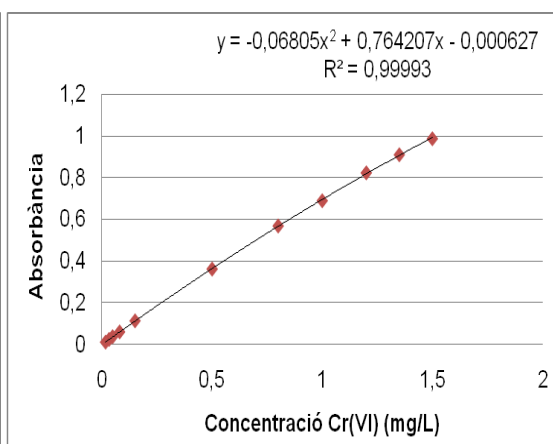
Taula 4.21. Equació de la funció de calibració utilitzada per la determinació de les mostres d'1 mg/L de Cr(VI) i el corresponent coeficient de correlació (R^2), per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua.

	Tècnica discontinua	Tècnica contínua
Equació de la funció de calibració	$Y = -0,056643X^2 + 0,792365X + 0,001847$	$Y = -0,06805X^2 + 0,764207X - 0,000627$
Coeficient de correlació R^2	0,99999	0,99993

A les següents gràfiques, hi ha representades les funcions de calibració de segon ordre de la relació absorbància/concentració de Cr(VI), de la taula 4.21:



Gràfica 4.11. Funció de calibració per les determinacions en discontinu



Gràfica 4.12. Funció de calibració per les determinacions en continu

A la següent taula es presenten els resultats de les mesures d'absorbància de les 8 mostres de concentració igual a 1 mg/L de Cr(VI), així com el seu valor de concentració determinat segons la funció de calibració.

Taula 4.22. Absorbàncies de les mostres mesurades, concentracions determinades mitjançant la funció de calibració, i concentració promig de les n = 8 mostres determinades (x); per la tècnica discontinua i la tècnica contínua.

Mostra	Tècnica discontinua		Tècnica contínua	
	Absorbància	Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància	Conc. Cr(VI) (mg/L)
1	0,740	1,0036	0,695	0,9992
2	0,739	1,0021	0,688	0,9880
3	0,736	0,9977	0,690	0,9912
4	0,740	1,0036	0,689	0,9896
5	0,735	0,9962	0,690	0,9912
6	0,742	1,0065	0,690	0,9912
7	0,745	1,0110	0,690	0,9912
8	0,737	0,9992	0,694	0,9976
x (mg/L)		1,0025		0,9924

A la següent taula es presenten les dades i els resultats necessaris per determinar l'exactitud de les dues tècniques analítiques en qüestió:

Taula 4.23. Concentració real de la mostra (μ), concentració determinada segons la tècnica analítica (x), error de la tècnica analítica (e), desviació estàndard de la concentració de les mostres determinades (S), valor crític de l'estadístic t per $\alpha=0,025$ i 7 graus de llibertat ($t_{CRÍTIC}$), i valor calculat de l'estadístic t (t_{CAL}).

	Tècnica discontinua	Tècnica contínua
μ (mg/L)	1	1
x (mg/L)	1,0025	0,9924
e (mg/L)	0,0025	0,0076
S (mg/L)	0,0048	0,0039
$t_{CRÍTIC}$	2,365	2,365
$t_{CAL} = x - \mu \cdot (n)^{1/2} / S$	1,473	5,512

A la taula 4.23, es pot veure que el valor calculat de l'estadístic t per la tècnica discontinua és inferior al seu valor crític, indicant que la tècnica discontinua és suficientment exacta per la determinació de les mostres de concentració igual a 1 mg/L de Cr(VI). Per contra, a la mateixa taula 4.23, es pot veure que el valor calculat de l'estadístic t per la tècnica contínua, és més gran que el seu valor crític, indicant que existeixen diferències significatives entre l'estimació obtinguda mitjançant el mètode i el valor real de la concentració, i que per tant, en aquest cas no s'ha pogut demostrar l'exactitud del mètode continu per la determinació de les mostres a la concentració d'1 mg/L de Cr(VI). Tot i que no és el resultat que s'esperava, la raó per la qual les determinacions en continu són menys exactes que les determinacions en discontinu, podria trobar-se en el fet que l'operatòria de les determinacions en continu és molt més complexa. En aquest sentit, cal recordar que en la calibració de l'equip, i en els resultats de les mesures realitzades per la determinació dels paràmetres de qualitat, poden influir factors operacionals com el temps de rentat, el temps d'injecció de les mostres i els estàndards, i el cabal d'operació de les dissolucions de Cr(VI) si aquest no es manté del tot invariable durant les mesures. Tots aquests factors poden influir sobre el valor final dels resultats obtinguts, incrementant l'error de les determinacions en continu.

A la següent taula es presenta l'exactitud de la tècnica analítica discontinua i l'exactitud de la tècnica analítica contínua:

Taula 4.24. Exactitud de la tècnica analítica discontinua i de la tècnica analítica contínua.

	Exactitud, $\mu \pm e$
Tècnica discontinua	$1 \pm 0,0025$ mg/L
Tècnica contínua	$1 \pm 0,0076$ mg/L

Quan es determinen mostres de concentració igual a 1 mg/L de Cr(VI), la tècnica discontinua té un error de $\pm 0,0025$ mg/L, mentre que si aquestes mateixes determinacions es realitzen per mitjà de la tècnica contínua, l'error que es comet és de $\pm 0,0076$ mg/L.

Per tant, l'automatització de la tècnica ha donat lloc a una disminució de l'exactitud en les determinacions. Si es volen realitzar aquestes determinacions amb la tècnica contínua, haurem d'acceptar el seu error, i ser conscients del grau d'exactitud que la tècnica contínua permet assolir en les condicions actuals.

4.9.5 Precisió

Com que la precisió varia amb la concentració, s'ha determinat la precisió de les tècniques analítiques discontinua i contínua a les concentracions de 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI).

La funcions de calibració de la tècnica discontinua i de la tècnica contínua, utilitzades per la determinació de les mostres mesurades, es presenten a la següent taula:

Taula 4.25. Equació de la funció de calibració utilitzada per la determinació de les mostres mesurades, i el corresponent valor del coeficient de correlació per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua.

	Tècnica discontinua	Tècnica contínua
Equació de la funció de calibració	$Y = -0,056643X^2 + 0,792365X + 0,001847$	$Y = -0,06805X^2 + 0,764207X - 0,000627$
Coeficient de correlació R^2	0,99999	0,99993

A les taules 4.26 i 4.27, es presenten els resultats de les mesures realitzades i de les determinacions efectuades per l'avaluació de la precisió a les concentracions de 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI), per les tècniques discontinua i contínua, respectivament.

Taula 4.26. Absorbàncies mesurades i concentracions determinades en discontinu mitjançant la funció de calibració corresponent, per cadascuna de les mesures replicades a les concentracions de 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI).

Replicats	Absorbància		Conc. Cr(VI) determinada (mg/L)	
	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L
1	0,032	0,868	0,0382	1,1953
2	0,032	0,871	0,0382	1,1998
3	0,033	0,867	0,0394	1,1937
4	0,031	0,868	0,0369	1,1953
5	0,031	0,869	0,0369	1,1968
6	0,032	0,869	0,0382	1,1968
7	0,031	0,871	0,0369	1,1998
8	0,032	0,873	0,0382	1,2029

Taula 4.27. Absorbàncies mesurades i concentracions determinades en continu mitjançant la funció de calibració corresponent, per cadascuna de les mesures replicades a les concentracions de 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI).

Replicats	Absorbància		Conc. Cr(VI) determinada (mg/L)	
	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L
1	0,029	0,809	0,0389	1,1843
2	0,028	0,809	0,0376	1,1843
3	0,028	0,808	0,0376	1,1827
4	0,029	0,807	0,0389	1,1810
5	0,029	0,809	0,0389	1,1843
6	0,028	0,805	0,0376	1,1777
7	0,029	0,808	0,0389	1,1827
8	0,028	0,807	0,0376	1,1810

El resultat de la precisió de les dues tècniques analítiques, s'ha expressat com a la desviació estàndard de la concentració de les mostres mesurades. Els resultats de la precisió que s'han obtingut es poden veure a la següent taula:

Taula 4.28. Desviació estàndard de la concentració a 0,04 mg/L de Cr(VI) ($S_{0,04}$), i desviació estàndard de la concentració a 1,20 mg/L de Cr(VI) ($S_{1,20}$), per la tècnica discontinua i per la tècnica contínua.

	$S_{0,04}$ (mg/L)	$S_{1,20}$ (mg/L)
Tècnica discontinua	0,0009	0,0030
Tècnica contínua	0,0007	0,0023

Com es pot veure a la taula 4.28, tant si les mesures es realitzen en discontinu com si es realitzen en continu, la desviació estàndard de les determinacions augmenta amb la concentració, la qual cosa indica que a mesura que augmenta la concentració la precisió de les determinacions disminueix.

Si s'observen i es comparen els valors de la desviació estàndard de la taula 4.28, sembla que les diferències en quan a la precisió entre les dues tècniques analítiques que es comparen, no hagin de ser massa importants.

Per comparar més a fons les precisions de les dues tècniques analítiques, s'ha realitzat el test F. Els resultats d'aquesta comparació estadística es presenten a la següent taula:

Taula 4.29. Variància de la tècnica analítica discontinua (S^2_{DISC}), variància de la tècnica analítica contínua (S^2_{CONT}), valor calculat de l'estadístic F (F_{CAL}), i valor crític de l'estadístic F per un nivell de confiança del 95 %, i 7 i 7 graus de llibertat ($F_{0,95;7,7}$), en funció de la concentració de Cr(VI).

	A la concentració de 0,04 mg/L Cr(VI)	A la concentració de 1,20 mg/L Cr(VI)
S^2_{DISC} (mg ² /L ²)	(0,0009) ²	(0,0030) ²
S^2_{CONT} (mg ² /L ²)	(0,0007) ²	(0,0023) ²
$F_{CAL} = S^2_1/S^2_2$; on $S^2_1 > S^2_2$	1,65	1,70
$F_{0,95;7,7}$	3,79	3,79

Si s'observen els resultats de la taula 4.29, es pot veure que tant a la concentració de 0,04 mg/L com a la concentració de 1,20 mg/L de Cr(VI), el valor calculat de l'estadístic F és inferior al seu valor crític o tabulat, de forma que es pot acceptar la hipòtesis nul·la per la qual no existeixen diferències significatives entre les variàncies de les dues tècniques analítiques. I que per tant, les precisions de les dues tècniques analítiques a les concentracions de 0,04 i 1,20 mg/L són del mateix ordre de magnitud.

Tenint en compte els resultats obtinguts, es pot afirmar que per l'interval de concentracions comprés entre 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI), la precisió de les determinacions no es veu afectada de forma significativa per el funcionament en continu.

4.9.6 Sensibilitat

Com s'ha pogut comprovar en la determinació de l'interval de linealitat de la tècnica discontinua i de la tècnica contínua, el mètode és lineal en la zona de baixes concentracions, i deixa de ser-ho a concentracions més elevades. Com és evident, la sensibilitat del mètode en aquestes dues zones serà diferent. Per aquest motiu, s'ha determinat la sensibilitat del mètode analític a la zona lineal i a la zona no lineal, dintre del rang de concentracions útil del mètode.

Els resultats de les dades determinades experimentalment, necessàries per el càlcul de la sensibilitat analítica i de la sensibilitat normalitzada, es presenten a la següent taula:

Taula 4.30. Equació de la recta de calibració; Coeficient de correlació (R^2); pendent de la recta de calibració (b); desviació estàndard de la senyal (S_s), a la concentració de 0,04 mg/L de Cr(VI) per la zona lineal i a la concentració d'1,20 mg/L de Cr(VI) per la zona no lineal; i desviació estàndard del pendent de la recta de calibració (S_b). Per les tècniques contínua i discontinua, i a les zones lineal i no lineal del mètode.

	Tècnica discontinua		Tècnica contínua	
	Zona lineal	Zona no lineal	Zona lineal	Zona no lineal
Equació recta	$Y = 0,80479X + 0,00073$	$Y = 0,67899X + 0,05191$	$Y = 0,75663X - 0,00033$	$Y = 0,62962X + 0,05766$
Coeficient, R^2	0,9997	0,9994	0,9997	0,9981
b (L/mg)	0,80479	0,67899	0,75663	0,62962
S_s^*	0,00071	0,00200	0,00053	0,00139
S_b (L/mg)	0,00781	0,00799	0,00697	0,01351

* La desviació estàndard de la senyal d'absorbància per la zona lineal, s'ha calculat a partir de la mesura de 8 replicats d'un estàndard de 0,04 mg/L de Cr(VI). Mentre que la desviació estàndard de la senyal d'absorbància per la zona no lineal, s'ha calculat a partir de la mesura de 8 replicats d'un estàndard de 1,20 mg/L de Cr(VI).

Si s'observen els resultats de la taula 4.30, es pot veure que el pendent de les rectes de calibració en discontinu, en tots els casos, és lleugerament superior al pendent de les rectes de calibració en continu. Aquest fet contribueix a tenir una major sensibilitat en la tècnica discontinua.

D'altra banda, la desviació estàndard de la senyal, és més gran en la tècnica discontinua que en la contínua, fet que contribueix a tenir una major sensibilitat analítica en la tècnica contínua. Pel que fa al valor de la desviació estàndard del pendent en la zona lineal, les diferències en quan al seu valor entre les dues tècniques són molt petites. Mentre que en la regió d'altres concentracions, aquest valor és clarament superior en la tècnica contínua, i contribueix en el sentit d'una major sensibilitat normalitzada de la tècnica discontinua en la regió no lineal.

Dues formes per mesurar la sensibilitat d'un mètode analític són la sensibilitat analítica i la sensibilitat normalitzada. A la taula 4.31, es presenten els resultats de la sensibilitat analítica i de la sensibilitat normalitzada de la tècnica discontinua i de la tècnica contínua, calculats a partir de les dades de la taula 4.30.

Taula 4.31. Sensibilitat analítica (γ), i sensibilitat normalitzada (Φ), de les tècniques analítiques discontinua i contínua, a la regió lineal o de baixes concentracions, i a la regió no lineal o d'altres concentracions.

	Regió lineal (baixes concentracions)		Regió no lineal (altres concentracions)	
	$\gamma = b/S_s$ (L/mg)	$\Phi = b/Sb$	$\gamma = b/S_s$ (L/mg)	$\Phi = b/Sb$
Tècnica discontinua	1133,5	103	339,5	85
Tècnica contínua	1427,6	108,6	453	46,6

Com es pot veure a la taula 4.31, la sensibilitat de les dues tècniques analítiques és més gran en la regió de baixes concentracions. Això significa que quan les determinacions es realitzen en la regió de baixes concentracions, el mètode analític, discontinu o continu, té més capacitat per diferenciar entre concentracions d'analit semblants.

A la regió de baixes concentracions, tant la sensibilitat analítica com la sensibilitat normalitzada indiquen que la sensibilitat de la tècnica contínua és lleugerament superior a la sensibilitat de la tècnica discontinua. Com més sensible és un mètode analític, menor és el seu límit de detecció. En aquest sentit, cal recordar que el límit de detecció determinat per la tècnica contínua ha estat lleugerament inferior que el de la tècnica discontinua, i per tant, concorda plenament amb el fet de tenir una major sensibilitat en la tècnica contínua a la regió de baixes concentracions.

Pel que fa a la regió no lineal o d'altres concentracions del mètode, el resultat ha estat dispar. Segons la sensibilitat analítica, la tècnica contínua és més sensible, però segons la sensibilitat normalitzada, la tècnica discontinua és més sensible. En aquest sentit, s'ha comprovat que a partir d'un determinat valor de concentració, el mètode deixa de ser lineal. Com més gran és la pèrdua de linealitat del mètode, més disminueix el valor del pendent i més gran és el valor de la desviació estàndard del pendent. A diferència de la sensibilitat analítica, la sensibilitat normalitzada incorpora la influència de la desviació estàndard del pendent. Per aquest motiu, s'ha considerat que l'estimació de la sensibilitat a partir de la sensibilitat normalitzada, defineix millor el comportament de la sensibilitat a la regió d'altres concentracions del mètode.

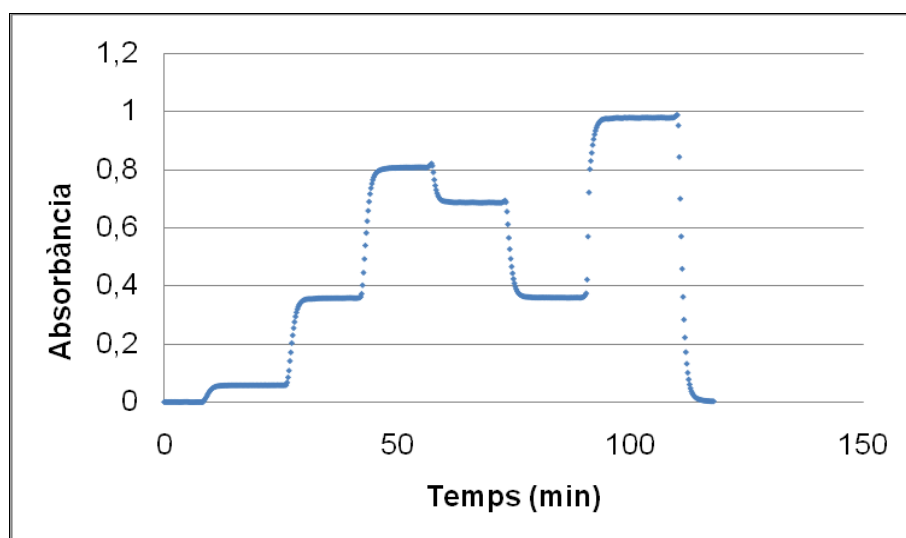
A mesura que augmenta la concentració, la pèrdua de linealitat que experimenta la tècnica contínua és superior a l'experimentada per la tècnica discontinua. Aquest fet contribueix a tenir una major disminució del pendent i una desviació estàndard del pendent més gran per la tècnica contínua a la regió d'altres concentracions. En aquesta situació, i per la regió no lineal o d'altres concentracions del mètode, la sensibilitat normalitzada estima que la sensibilitat de la tècnica discontinua és més gran que la sensibilitat de la tècnica contínua.

Per tant, a la regió lineal o de baixes concentracions, la tècnica contínua és lleugerament més sensible que la tècnica discontinua. Per contra, a la regió d'altres concentracions, la sensibilitat de la tècnica discontinua és superior a la sensibilitat de la tècnica contínua.

4.10 Assaig de mesura en continu de mostres de Cr(VI)

S'han mesurat en continu diverses mostres de Cr(VI) sense aplicar rentats amb aigua destil·lada amb la finalitat d'analitzar el comportament de la senyal d'absorbància obtinguda durant la mesura en continu.

A la gràfica següent s'ha representat l'absorbància en funció del temps corresponent a les mostres de Cr(VI) mesurades en continu.



Gràfica 4.13. Absorbància en funció del temps per la mesura en continu de les mostres de Cr(VI) de concentracions 0,08; 0,50; 1,20; 1; 0,50; i 1,50 mg/L, respectivament.

Observant la gràfica 4.13 es pot dir el següent:

- Els canvis de concentració en mesurar diferents mostres de Cr(VI), provoquen canvis sobtats en la senyal d'absorbància, donant lloc a pendents força verticals en les zones de transició. Com més ràpida sigui aquesta transició, més ràpida serà la renovació de la dissolució anterior de la cambra de mesura de la cubeta, i menys temps haurà de passar entre la mesura de dues mostres diferents. El temps corresponent a aquesta transició o renovació és el temps d'injecció de les mostres i els estàndards que s'ha establert en 8 minuts.

- L'equip de mesura en continu, un cop renovat el volum de la cambra de mesura de la cubeta, proporciona una lectura estable de la senyal d'absorbància de la mostra. L'absorbància corresponent al temps abans de mesura es troba dintre d'aquesta zona estable de la senyal d'absorbància.
- Les mesures en continu no es veuen afectades de forma important quan aquestes mesures es realitzen en el sentit creixent o en el decreixent de la concentració. La mostra de 0,50 mg/L de Cr(VI) ha estat mesurada primer en el sentit creixent i més tard en el sentit decreixent de la concentració, i com es pot veure a la gràfica 4.13, la senyal d'absorbància obtinguda per aquesta mostra en aquestes dues situacions a priori és molt semblant.

A la següent taula es presenten les absorbàncies obtingudes per cadascuna de les mostres de Cr(VI) mesurades:

Taula 4.32. Absorbàncies corresponents a un temps abans de mesura de 16,20 minuts, de cadascuna de les mostres de Cr(VI) mesurades en continu.

Conc. mostres de Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,08	0,058
0,50	0,357
1,20	0,805
1,00	0,685
0,50	0,359
1,50	0,975

Com es pot veure a la taula 4.32, els valors d'absorbància obtinguts per la mostra de 0,50 mg/L de Cr(VI) difereixen només en el tercer decimal del nombre. Això permet dir que les mesures en continu són independents del sentit de la concentració en que es realitzin les mesures de les mostres o els estàndards.

5. 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-Difenilcarbocida 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-Difenilcarbocida 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, 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'aquets 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. Quan 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.

Ismael Montero Jaquet
47704474-J

6. FUTURES LÍNIES D'INVESTIGACIÓ

S'ha pensat que en el futur es podria estudiar la viabilitat d'introduir dues possibles millores sobre l'equip de mesura en continu actual. La primera, consistiria en una modificació de l'aparell per augmentar les seves capacitats analítiques, mentre que la segona fa referència a una possible millora pel que fa a la forma en que es realitzen les operacions de mesura i calibració de l'equip.

1. Possible modificació de l'equip de mesura en continu per augmentar les seves capacitats analítiques:

El crom en l'aigua es pot trobar coexistent simultàniament en les formes de Cr(III) i de Cr(VI). En aquest moment, l'equip de mesura desenvolupat en el present projecte és útil per determinar en continu el crom hexavalent de l'aigua. S'ha pensat que una possibilitat molt interessant, podria ser adaptar i millorar el disseny de l'equip de mesura per que a més de determinar colorimètricament el Cr(VI), també pogués determinar colorimètricament el crom total, i per diferència obtenir el Cr(III). Aquesta millora, permetria caracteritzar el crom d'una mostra d'aigua utilitzant un únic equip de mesura.

Aquest hipotètic equip de mesura podria funcionar de la forma següent:

Primerament, l'equip de mesura realitzaria la presa de la mostra d'aigua. En un punt més endavant de la presa, aquesta mostra es dividiria en dues alíquotes, els cabals de les quals circularien per circuits independents. Una alíquota de la mostra d'aigua es faria reaccionar amb 1,5-Difenilcarbàcida, i després del temps de reacció necessari, passaria a través del detector per determinar-ne el Cr(VI) com fins ara. L'altra alíquota de la mostra serviria per la determinació colorimètrica del crom total. En aquest sentit, aquesta segona alíquota, primer es faria reaccionar amb un reactiu per que tot el Cr(III) present s'oxidés a Cr(VI), seguidament, es tornaria a addicionar dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida, i es faria passar la mostra a través del detector per tal de determinar colorimètricament el Cr(VI) per segona vegada, que en aquest cas, ens proporcionaria una mesura del crom total.

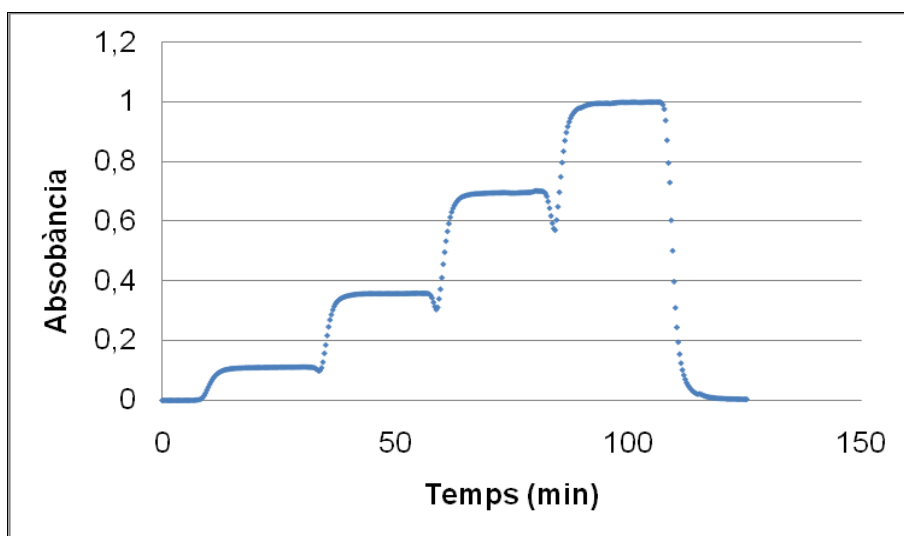
Evidentment, la viabilitat d'aquesta opció hauria de ser prèviament estudiada, i en qualsevol cas, la modificació de l'equip de mesura actual s'hauria de sotmetre de nou a un procés de validació.

2. Possible modificació de l'operatòria de l'equip de mesura en continu:

En aquest projecte, totes les mesures efectuades per la calibració de l'equip i per la determinació dels paràmetres de qualitat en continu, s'han realitzat efectuant cicles de rentat amb aigua destil·lada entre injecció i injecció d'estàndard o de mostra.

Tenint en compte que la finalitat de l'equip és la mesura en continu, i que els cicles de rentat suposen un afegit a la complexitat de les operacions, a més d'un consum de temps molt important, des de la perspectiva d'haver realitzat el projecte, ens hem adonat que una via molt interessant a explotar seria la realització de totes les mesures sense l'aplicació de cicles de rentat entre injeccions.

La següent gràfica és una possible recta de calibració operant d'aquesta forma, obtinguda en injectar de manera seqüencial 4 estàndards de Cr(VI) de concentracions 0,15; 0,50; 1; i 1,50 mg/L durant 25 minuts cada injecció.



Gràfica 6.1. Injeccions de 25 minuts d'estàndards de Cr(VI) de 0,15; 0,50; 1; i 1,50 mg/L

Aleshores, prenent com a temps abans de mesura un temps de 16,2 minuts, la recta de calibració de la relació entre l'absorbància i la concentració que s'obté és, $Y = 0,6555X + 0,0206$ i $R^2 = 0,9988$. En qualsevol cas, la possibilitat de realitzar la mesura dels estàndards i de les mostres sense cicles de rentat, s'haurà d'estudiar prèviament per tal de comprovar que sigui viable des del punt de vista analític.

7. PRESSUPOST

El cost d'aquest projecte ha estat el que es detalla a continuació:

1. Cost de la ma d'obra:

Quantitat (h)	Descripció	Cost unitari (€/h)	Cost total (€)
64	Recerca i estudi de la informació	10	640
640	Realització de l'experimental	20	12.800
160	Tractament de les dades	15	2400
256	Redactat de la memòria	15	3.840
Subtotal			19.680€

2. Cost dels materials utilitzats:

Quantitat (unitats)	Descripció	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
1	Tub PTFE 0,8 mm Di Omnifit, 20 m	27,38	27,38
1	Tub TYGON 0,51 mm Di	22,76	22,76
2	Tub TYGON 0,89 mm Di	22,76	45,52
1	Connector Omnifit de 3 vies	50	50
9	Connector de rosca	16,28	146,52
1	Cubeta Hellma 178.710-QS	380	380
Subtotal			672,18€

3. Cost dels equips utilitzats:

Quantitat (unitats)	Descripció	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
1	Vàlvula BIO-CHEM	519,44	519,44
2	Bomba peristàltica GILSON	1830	3660
1	Espectrofotòmetre UVmini-1240	3724	3724
2	Ordinadors	499	998
Subtotal			8.901,44€

4. Cost de les despeses generals:

Descripció	Cost total (€)
Material oficina	100
Aigua	126
Llum	74,2
Subtotal	300,20€

Cost total:

Cost de la ma d'obra	19.680€
Cost dels materials	672,18€
Cost dels equips	8.901,44€
Despeses generals	300,20€
TOTAL PROJECTE	29.553,82 €

8. PLANIFICACIÓ

El següent diagrama de Gantt mostra la planificació setmanal del projecte, considerant que l'estudi ha estat realitzat per una persona amb una dedicació de 8 hores diàries i 4 dies a la setmana.

9. BIBLIOGRAFIA

ARTICLES

Gardner M., Comber S., *Determination of trace concentrations of hexavalent chromium*. The Royal Society of Chemistry. The Analyst, 127, (2002), 153-156.

LLIBRES

Rodier J., Geoffray Ch., Kovacsik G., Laporte J., Plissier M., Scheidhauer J., Verneaux J., Vial J., *Análisis de Aguas. Aguas naturales, aguas residuales, agua de mar*. (1989), Omega, Barcelona, España.

Organización Internacional del Trabajo (OIT). Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Capítulo 63, Metales: propiedades químicas y toxicidad. (2001), 3ª edición.

Van Loon Jon C., *Selected Methods of Trace Metal Analysis: biological and environmental samples*. (1985), P. J. Elving, J. D. Winefordner.

Clesceri L. S., Greenberg A. E., Trussell R. R., *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables i residuales*. (1992), Díaz de Santos, Madrid, España.

Rubinson K. A., Rubinson J. F., *Anàlisis Instrumental*. (2001), Pearson Education, Madrid, España.

Compañó R. B., Ríos A. C., *Garantía de la calidad en los laboratorios analíticos*. (2002), Síntesis, Madrid, España.

Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., *Fundamentos de Química Analítica*. (2000), Reberté, Barcelona, España.

INTERNET

<http://www.bio-chemvalve.com>

http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts7.html

http://www.gissolar.es/une/Normas%20UNE/Calidad%20del%20agua%203%C2%AA%20ed/PDFs/UNE_77061=2002.pdf

http://noticias.juridicas.com/base_datos/Admin/rd995-2000.html

ALTRES FONTS CONSULTADES

Morera P. M.A., *Estudi de l'adsorció-reducció de Cr(VI) en un reactor discontinu de tanc agitat amb residus de rapa. Efecte del pH i temperatura.*, Girona, UDG-EPS, 2007, (Projecte Final de Carrera).