

Paula Marqués Vicient

VALIDACIÓ D'UN MÈTODE ANALÍTIC PER A LA DETERMINACIÓ DEL CARBONI ORGÀNIC TOTAL DE MOSTRES D'AIGUA POTABLE I CONTINENTAL

TREBALL DE FI DE GRAU

Consorci d'Aigües de Tarragona

Tutora acadèmica: Eva Pocurull Aixalà

Tutora professional: Josepa Fabregas Serra

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



Consorci
d'Aigües
de Tarragona

Tarragona

2023

ÍNDEX

1. RESUM	5
2. OBJECTIUS	6
3. INTRODUCCIÓ	7
3.1. PROCÉS DE POTABILITZACIÓ DE L'AIGUA.....	8
3.2. ANTECEDENTS.....	9
3.3. FONAMENTS DEL MÈTODE D'ANÀLISI.....	9
3.4. VALIDACIÓ D'UN MÈTODE.....	10
4. PART EXPERIMENTAL	12
4.1. PRESA I CONSERVACIÓ DE MOSTRES.....	12
4.2. MATERIALS I REACTIUS.....	12
4.2.1. MATERIAL.....	12
4.2.2. REACTIUS.....	13
4.2.3. PATRONS.....	13
4.3. PREPARACIÓ DE SOLUCIONS I REACTIUS.....	13
4.3.1. SOLUCIÓ PATRÓ DE 10 mg/L PER A LA RECTA DE CALIBRATGE.....	13
4.3.2. CONTROLS DE QUALITAT A 1,50 I 4,00 mg/L.....	13
4.3.3. SOLUCIÓ D'ÀCID CLORHÍDRIC AL 25 %.....	13
4.3.4. SOLUCIÓ D'ÀCID FOSFÒRIC AL 25 %.....	14
4.4. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES.....	14
4.5. POSADA EN MARXA DE L'EQUIP.....	14
4.6. AVALUACIÓ DE PARÀMETRES DE LA VALIDACIÓ.....	15
4.6.1. EXACTITUD.....	15
4.6.2. PRECISIÓ.....	16
4.6.3. ROBUSTESA.....	16
4.6.4. SELECTIVITAT.....	17
4.6.5. SENSIBILITAT.....	17
4.6.6. VERACITAT.....	17
4.6.7. INTERVAL DE TREBALL.....	18
4.6.8. INTERVAL DE LINEALITAT.....	19
4.6.9. LÍMIT DE DETECCIÓ.....	19
4.6.10. LÍMIT DE QUANTIFICACIÓ.....	19
4.6.11. INCERTESA.....	20
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	22
5.1. VALIDACIÓ.....	22

5.1.1.	EXACTITUD	22
5.1.2.	PRECISIÓ	22
5.1.3.	ROBUSTESA.....	23
5.1.4.	SELECTIVITAT.....	24
5.1.5.	SENSIBILITAT	24
5.1.6.	VERACITAT	24
5.1.7.	INTERVAL DE TREBALL	25
5.1.8.	INTERVAL DE LINEALITAT	25
5.1.9.	LÍMIT DE DETECCIÓ	28
5.1.10.	LÍMIT DE QUANTIFICACIÓ.....	28
5.1.11.	INCERTESA	29
5.2.	TAULA RESUM DE TOTS ELS PARÀMETRES VALIDATS	30
6.	MÈTODE JA VALIDAT. COM S'APLICA A L'ANÀLISI RUTINÀRIA?	31
6.1.	RECTA DE CALIBRATGE AMB DILUCIÓ AUTOMÀTICA.....	31
6.2.	ANÀLISI DELS CONTROLS DE QUALITAT I LES MOSTRES	31
6.3.	GRÀFICS DE CONTROL	32
6.4.	RESULTATS DE LES MOSTRES	33
6.5.	GESTIÓ AMBIENTAL.....	35
6.6.	SEGURETAT I SALUT EN EL TREBALL.....	35
7.	CONCLUSIONS	36
8.	BIBLIOGRAFIA/WEBGRAFIA	38
ANNEXOS	40	
ANNEX 1.	DEFINICIONS	40
ANNEX 2.	TOC-metre.....	41
ANNEX 3.	FITXES DE SEGURETAT	43
	Àcid clorhídric 37 %.....	43
	Àcid fosfòric 85 %.....	44
	Patró estàndard de 100 mg C/L REAGECON TOC 100	46
ANNEX 4.	DADES DE LES RECTES DE CALIBRATGE FETES.....	47
ANNEX 5.	CÀLCUL DETALLAT DE LA Fcal PER A L'AVAUACIÓ DE LA ROBUSTESA	48

1. RESUM

Aquest Treball de Fi de Grau (TFG) pretén validar un mètode analític per a la determinació del Carboni Orgànic Total (COT) de mostres d'aigua potable i continental. Qualsevol mètode analític ha de complir tots aquells requisits que la legislació dicta i explica als Reials Decrets, motiu pel qual els laboratoris han d'estar constantment optimitzant els seus mètodes i comprovant que treballin d'acord amb la llei.

El COT es determina mitjançant l'addició d'àcid a la mostra per eliminar el carboni inorgànic i el pas d'un corrent d'oxigen per eliminar el diòxid de carboni i dissolvents orgànics volàtils generats. Continua amb una digestió i s'analitza el diòxid de carboni final per infraroig no dispersiu.

Al llarg del TFG, es veu com les condicions de treball i decisions preses han estat adequades per a la validació del mètode, sempre tenint en compte el valor paramètric (5,00 mg/L) i incertesa (30,0%) a la qual ens hem d'adaptar segons el Reial Decret 3/2023.

This Final Degree Project aims to validate an analytical method for the determination of Total Organic Carbon (TOC) from drinking and continental water samples. Any analytical method must achieve all the requirements that the legislation dictates and explains in the Royal Decrees, so laboratories must be constantly optimizing their methods and checking that they work according to the law.

TOC is determined by adding acid to the sample to remove inorganic carbon and passing an oxygen stream to remove carbon dioxide and volatile organic solvents that have been generated. It continues with a digestion and analyse the final carbon dioxide by non-dispersive infrared.

Throughout the work, it is seen how the working conditions and decisions taken have been adequate for the validation of the method, always considering the parametric value (5,00 mg/L) and uncertainty (30,0%) to which we must adapt according to the Royal Decree 3/2023.

2. OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest Treball de Fi de Grau és validar un mètode analític per a la determinació del Carboni Orgànic Total (COT) de mostres d'aigua potable i continental. Aquesta validació s'ha de fer d'acord amb el Reial Decret 3/2023 del 10 de gener, el qual estableix els criteris tècnics i sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum, el seu control i el seu subministrament.

Altrament, derivat d'aquest, també em proposo enfrontar-me a un repte totalment nou i aprendre a desenvolupar una tasca des del seu inici, prenent les decisions correctes per dur a terme una bona validació, amb tot allò que aquesta pot comportar. Aprendré a fer anar un TOC-metre, saber com funciona i quines són les seves parts, així com les precaucions i consideracions a tenir en compte.

3. INTRODUCCIÓ

L'empresa en la qual he realitzat el meu Treball de Fi de Grau és el Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT) ¹. Concretament, he estat treballant al laboratori de Qualitat d'Aigua (LQAIGUA) de l'Estació de Tractament d'Aigua Potable (ETAP), situada a l'Ampolla i esquematitzada a la Figura 1. El cercle blau assenyala la ubicació concreta del LQAIGUA.

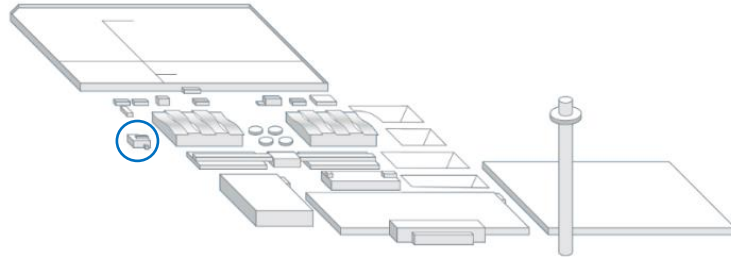


Figura 1. Esquema aeri de l'Estació de Tractament d'Aigua Potable (ETAP) del CAT.

El CAT és un ens amb personalitat jurídica pròpia sense afany de lucre que capta, tracta i distribueix aigua potable a ajuntaments i indústries consorciades. Aquest es va crear a conseqüència de la Llei Marc 18/1981, la qual intentava posar solució a la important situació d'escassetat d'aigua al Camp de Tarragona a finals del 1970. Aquesta llei autoritzava l'ús de l'aigua del riu Ebre per poder ser subministrada a pobles i indústries de la província, aigua la qual havia de ser proporcionada mitjançant una prèvia reparació de totes les infraestructures hidràuliques que es coneixien en aquell moment. Des de llavors, el CAT s'encarrega de construir i gestionar les infraestructures adequades per complir les següents regles: limitar a 4 m³/s el màxim d'aigua captada, realitzar el subministrament de l'aigua captada i potabilitzada únicament a ajuntaments i indústries i limitar l'àmbit territorial del subministrament d'aigua a la província de Tarragona.

Com bé sabem, al llarg del cicle de l'aigua i en funció del lloc on aquesta es trobi, les seves propietats poden variar, fent que els diferents éssers vius que hi viuen s'hagin d'adaptar a cadascuna d'aquestes circumstàncies. Si les propietats de l'aigua s'alteren, la salut dels éssers vius que depenen d'ella pot quedar compromesa. Per aquest motiu, és vital disposar d'unes instal·lacions que garanteixin la qualitat i quantitat d'aigua que ens envolta.

Totes aquestes garanties són possibles gràcies a unes instal·lacions complexes que engloben tota la xarxa de Tarragona i una sèrie de processos portats a terme a l'ETAP. Des d'aquesta, surt tota l'aigua potabilitzada que hi arriba dels canals del riu Ebre i es distribueix per la xarxa a tota la província de Tarragona seguint criteris d'eficiència, sostenibilitat i responsabilitat social.

Per poder controlar la qualitat de l'aigua que distribueix el CAT a través d'un complex sistema, un cop aquesta ha passat per tot el seu procés de potabilització a l'ETAP, és necessari disposar d'un laboratori (LQAIGUA). Aquest ha d'estar equipat amb tecnologia avançada i instrumentació de qualitat per realitzar anàlisis orgàniques i inorgàniques, assajos microbiològics i microscòpics i determinar els paràmetres radioquímics presents a l'aigua. Tot això, seguint sempre la normativa vigent i actualitzant-se constantment a aquesta.

3.1. PROCÉS DE POTABILITZACIÓ DE L'AIGUA

En primer lloc, l'aigua bruta és captada a una instal·lació auxiliar anomenada Estació de Bombament 0 (EB 0) mitjançant un determinat sistema connectat als canals de reg dret i esquerre del riu Ebre. Aquesta aigua, abans d'avançar al següent punt del procés, ja travessa unes fines reixes de desbast i uns tamisos que retenen la majoria de les partícules sòlides que conté. Després, tota aquesta aigua passa per una estació d'alerta on se li fa una primera anàlisi en continu per detectar possibles elements nocius. A l'EB 0, una cambra d'aspiració dotada de bombes impulsa tota aquesta aigua a través d'una canonada fins a un dipòsit, anomenat dipòsit d'aigua crua, situat a l'ETAP.

La funció d'aquest dipòsit és regular tot el procés de potabilització i assegurar l'aigua suficient per mantenir un subministrament d'entre 12 i 24 hores, en cas de situacions d'emergència on s'hagi d'aturar la seva captació.

Aquesta aigua captada, només sortir del dipòsit d'aigua crua i abans d'iniciar pròpiament el procés de potabilització, és sotmesa a un tractament amb diòxid de carboni per regular així la seva acidesa (pH), etapa vital perquè estigui preparada per enfrontar-se als processos següents. Després, es passa per un procés de depuració fent servir ozó, el qual permet desactivar microorganismes i oxidar microcontaminants.

Seguidament, l'aigua passa a la cambra de distribució, on se li afegeix clorur fèrric. La sal de ferro actua com a coagulant, raó per la qual les partícules en suspensió presents s'agrupen. En aquest dipòsit també s'afegeix aigua que s'ha pogut fer servir en altres processos de l'ETAP i que torna a passar per totes les etapes de la potabilització.

Aquest procés d'aglomeració de partícules fa necessari un additiu floculant, el polidagmag, que s'addiciona a les cambres de mescla. D'aquí, l'aigua passa als floculadors, on unes turbines la remouen i faciliten la reacció entre les partícules en suspensió amb l'aglomerant i el floculant. Així, gran part de les partícules microscòpiques que hi ha s'agrupen i formen flocs visibles a simple vista. Un cop als decantadors, els flocs són separats de l'aigua amb un sistema de fines làmines de polipropilè, sobre les quals aquests xoquen i precipiten al fons, formant els fangs que després són retirats del procés. Aquests són tractats de nou per extreure'ls-hi el màxim d'aigua possible gràcies als espessidors de fang i la cambra de deshidratació.

L'aigua que surt dels decantadors, necessita un filtratge encara més fi, el qual es duu a terme als filtres de sorra. Aquests s'encarreguen d'atrapar les partícules que no han floculat i que, per tant, no s'han pogut separar anteriorment.

Després dels filtres de sorra, l'aigua se sotmet a una segona fase de tractament amb ozó a través d'un sistema de cambres de mescla. Així, s'inactiva totalment tota classe de microorganismes i s'oxiden i fragmenten els compostos orgànics, els quals s'eliminaran posteriorment.

L'última etapa de la potabilització és el pas d'aquesta aigua pels filtres de carbó actiu, que gràcies a la seva microporositat, poden desactivar els metalls pesants i compostos orgànics.

Un cop acabat tot el procés de potabilització, l'aigua tractada i apta per al consum humà és recollida al dipòsit d'aigua tractada, on abans de sortir d'aquest, se li aplica una postcloració amb hipoclorit sòdic per mantenir així la seva qualitat.

Des d'aquest dipòsit, l'aigua és enviada a la xarxa de distribució a través d'una sèrie de bombes que la impulsen mitjançant una gran canonada a la instal·lació de l'Estació de Bombament 1 (EB 1). Com aquesta ha d'enviar l'aigua a un nivell superior al qual es troba, l'ETAP té instal·lada una xemeneia d'equilibri, per evitar el que es coneix com a "cop d'ariet".

Un esquema de tot aquest procés es mostra a la Figura 2.

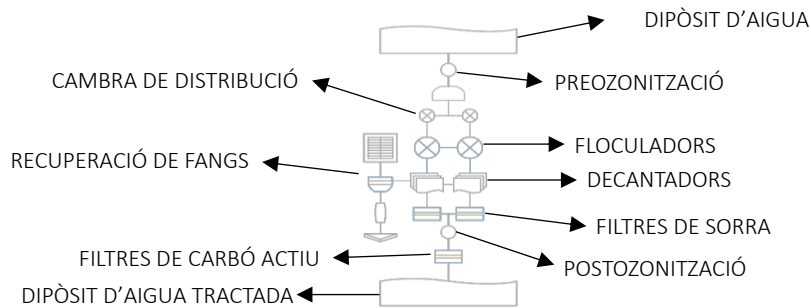


Figura 2. Esquema del procés de potabilització de l'aigua a l'ETAP.

3.2. ANTECEDENTS

El RD 3/2023³ sobre l'establiment dels criteris tècnics i sanitaris de la qualitat d'aigua de consum, el seu control i el seu subministrament indica quines obligacions s'han de complir en les diferents anàlisis químiques, físiques i biològiques. Per saber quins són aquests nous requisits, quan surt un nou decret, s'ha d'analitzar l'anterior a aquest.

Pel que fa al COT, el RD 140/2003⁴ del 7 de febrer sobre la qualitat de les aigües destinades al consum humà no estableix cap valor paramètric. En canvi, sí que ens obliga a treballar amb una incertesa del 30,0% sobre el valor paramètric. La incertesa de la mesura s'ha de calcular a concentració de 3,00 mg/L de COT.

Posteriorment al RD 140/2003, el 20 de juliol del 2018 va sortir el RD 902/2018⁵, el qual va ser una modificació de l'anterior. Tot i això, pel que fa als nostres interessos, no hi ha cap canvi important relacionat amb el COT.

3.3. FONAMENTS DEL MÈTODE D'ANÀLISI

El Carboni Orgànic Total² (COT) és la mesura del contingut de carboni a la matèria orgànica present en una matriu. Aquest, s'acostuma a trobar com la diferència entre el Carboni Total (CT) d'una mostra i el Carboni Inorgànic (CI) present en aquesta.

És a dir, tenim dos tipus de carbonis presents a l'aigua, el carboni orgànic i el carboni inorgànic. El carboni orgànic s'enllaça amb l'hidrogen i l'oxigen per formar compostos orgànics. En canvi, el carboni inorgànic és la base estructural de molts compostos inorgànics com els carbonats gasosos i els iònics.

Generalment, els mètodes emprats en aquest tipus de determinacions permeten fer una anàlisi ràpida i fàcil, requereixen baixos costos de funcionament i proporcionen uns resultats fiables (són sensibles, donen una oxidació completa i tenen menys interferències).

El mètode que jo faré servir per analitzar el COT es basa en la determinació del Carboni Orgànic No Purgable (CONP) mitjançant l'addició d'àcid clorhídric a la mostra per eliminar el carboni inorgànic i fer passar un corrent d'oxigen per eliminar així el diòxid de carboni generat i els dissolvents orgànics volàtils. Seguidament, es duu a terme una digestió i el diòxid de carboni final s'analitza per IR no dispersiu. Aquest mètode s'aplica en mostres d'aigua potable i continental prèviament filtrades.

L'aigua que s'analitza al laboratori, generalment, no té un contingut elevat de carboni orgànic volàtil (dissolvents), per la qual cosa el mètode CONP és el més adequat. La presència elevada de matèries en suspensió o dissolvents pot ocasionar valors per defecte a causa que algunes matèries orgàniques poden dur a terme una oxidació incompleta o bé formar pics irregulars. Per poder eliminar aquestes interferències s'ha d'allargar el temps de reacció (anomenat *sparge time*).

Per poder després interpretar els resultats que ens dona l'equip, quan una mostra és introduïda en aquest, el TOC-metre automàticament, després de fer les rentades adients a la xeringa d'injecció, detecta el principi i el final de cada pic trobat i calcula la seva àrea. Aquesta àrea depèn del pendent de la tangent, la qual canvia d'un moment a un altre. La detecció del pic comença quan el pendent passa d'un valor predeterminat i acaba quan té un pendent negatiu per sota d'un valor específic.

Un cop tenim l'àrea dels diferents pics a la concentració corresponent, podem obtenir la recta de calibratge, la qual després es farà servir per calcular automàticament la concentració dels diferents controls de qualitat preparats i les mostres corresponents.

Un aparell infraroig no dispersiu (IRND) és un dispositiu electroscòpic simple que s'usa normalment com a detector de gasos. Està format per una font d'IR (làmpada), una càmera per a la mostra o tub de llum, un filtre de longitud d'ona i un detector d'IR.

El gas es bombeja (o difon) a la càmera de la mostra, i la concentració de gas es mesura electroptícament per l'absorció d'una determinada longitud d'ona a l'infraroig. La llum infraroja es dirigeix al detector creuant la càmera de la mostra. El detector té un filtre òptic davant seu, que elimina tota la llum excepte la longitud d'ona que poden absorbir les molècules del gas seleccionat.

3.4. VALIDACIÓ D'UN MÈTODE

La validació d'un mètode⁶⁷ és el procés d'avaluació de les característiques d'un procediment de mesura i comprovació de què aquestes característiques compleixen una sèrie de requisits preestablerts per a l'ús previst. Tota validació ha de complir els requisits establerts per la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025, la qual determina aquelles obligacions que tenen tots els laboratoris de calibració i assaig per garantir els seus resultats.

Els paràmetres de qualitat d'un mètode analític són de vital importància a fi d'assegurar la idoneïtat del mètode per a solucionar un problema analític. Per tant, tots aquests paràmetres s'han de validar, cadascun de la forma que li pertoca.

Per dur a terme una validació, en primer lloc, s'ha de fer una planificació adequada definint quines responsabilitats es tenen, quins objectius i requisits s'han de complir i de quina informació es disposa del mètode en qüestió. Seguidament, s'ha de procedir a la realització, és a dir, a l'execució de les activitats i obtenció i registre de resultats. Finalment, es dona el control, on s'ha de comprovar si s'han complert els objectius inicials i s'han d'interpretar les dades obtingudes.

Una validació es caracteritza pels següents paràmetres:

1. Exactitud ^{13 15}. Grau de concordança entre el resultat de la mesura i el valor de referència acceptat. Es relaciona amb la recuperació del mètode i l'error absolut i relatiu.
2. Precisió ^{14 15}. Grau de concordança entre els resultats aconseguits en aplicar el procediment experimental repetides vegades sota unes condicions establertes. La precisió es compon de la repetibilitat i la reproductibilitat.
3. Robustesa ^{13 16 17}. Influència de petits canvis en l'aplicació del mètode que no facin variar el seu resultat. Ens indica la fiabilitat d'un mètode, el qual és més robust com menys es vegin afectats els seus resultats davant d'una modificació de les condicions analítiques. Es pot avaluar amb l'aplicació d'un test F de *Fisher*.
4. Selectivitat. Capacitat d'un mètode per determinar el contingut d'un element quan es troba acompanyat d'altres components.
5. Sensibilitat. Mesura de la capacitat d'un mètode per poder determinar petites concentracions de l'anàlit de la mostra. Relaciona l'increment del senyal analític mesurat i el de la concentració corresponent, sent així el valor del pendent de la recta de calibratge.
6. Veracitat. Grau de concordança entre el valor mitjà obtingut a partir d'una sèrie de resultats d'assaigs i un valor de referència acceptat. Per a avaluar la veracitat d'un mètode es poden calcular els biaixos de les concentracions conegudes o bé fer ús d'exercicis d'intercomparació aplicant un test t de Student.
7. Interval de treball. Interval de concentració en el que es pot assolir una exactitud i precisió adequades respecte a l'objectiu del mètode.
8. Interval de linealitat ¹³. Interval de valors de la propietat en el qual es pot esperar una resposta lineal de l'equip.
9. Límit de detecció. Concentració de substància que pot ser detectada, però no necessàriament quantificada amb un valor exacte.
10. Límit de quantificació. Concentració mínima de l'element amb un nivell acceptable d'exactitud i precisió.
11. Incertesa. Estimació que caracteritza l'interval de valors en el que se situa, generalment amb una alta probabilitat donada, el valor verdader de la magnitud mesurada. S'han de tenir en compte totes aquelles contribucions que poden afectar a la incertesa.

4. PART EXPERIMENTAL

Aquest apartat recull tot el procediment experimental, des de la presa de la mostra fins a l'avaluació dels diferents paràmetres a validar. Tot aquest procés es regeix pels requisits dictats pel Reial Decret 3/2023.

L'aparell amb el qual he estat treballant durant tot aquest període de Treball de Fi de Grau és el TOC-metre TOC 5050A PNT de la casa SHIMAZDU. Aquest, va acompanyat del mostrejador SHIMAZDU ASI 5000 A PNT. Les parts d'ambdós aparells es poden veure dibuixades a l'Annex 2.

L'equip consta d'una xeringa de 5 mL, un forn elèctric (que s'acostuma a trobar a 680 °C mentre treballa) i un infraroig no dispersiu com a parts principals.

El gas portador amb el qual treballa l'equip és Aire Zero de la marca ABELLO LINDE i els àcids que empra per a l'anàlisi són l'àcid clorhídric i l'àcid fosfòric.

S'empra com a matriu aigua Milli-Q plus i aigua Font Vella.

4.1. PRESA I CONSERVACIÓ DE MOSTRES

Les mostres d'aigua que es porten al LQAIGUA per fer la determinació de diferents anàlits arriben en ampolles de plàstic o vidre en funció de quina anàlisi se'ls hi ha de fer. En el cas del COT, aquestes arriben en ampolles de vidre grans ja que no només s'empren per determinar únicament aquest analit. Després, jo personalment, guardo 125 mL de mostra en ampolles de vidre topazi.

Aquestes mostres venen de diferents punts de la planta per estudiar específicament parts del procés de potabilització, i també de la zona de captació de l'aigua i d'alguns punts de la xarxa per verificar que les concentracions de COT al llarg de la potabilització de l'aigua i la xarxa de distribució és l'adequada.

Es recomana realitzar la determinació del COT tan aviat com sigui possible per poder així mantenir les propietats originals de l'aigua. Tot i això, si no és possible, les mostres es refrigeren entre 1 i 5 °C aplicant unes condicions de conservació i temps d'anàlisi descrites pel mateix LQAIGUA.

El volum mínim de mostra necessari per a fer l'anàlisi és de 20 mL, però tenint en compte duplicats i donant marge d'error per qualsevol incident que pugui passar, es recull un total de 125 mL de mostra. El laboratori també disposa d'un procediment concret per a les condicions de presa, transport i conservació de mostres.

4.2. MATERIALS I REACTIUS

4.2.1. MATERIAL

- ✓ Vials cilíndrics de 85 x 20 mm (24 mL)
- ✓ Matràs aforat de 100 mL
- ✓ Pipeta aforada de 10 mL

- ✓ Provena de 100 mL
- ✓ Micropipeta MP5ML-04
- ✓ Xeringa de plàstic de 20 mL
- ✓ Filtre d'acetat de cel·lulosa/fibra de vidre (CA/GF) de 25 mm x 0,45 µm
- ✓ Pipeta Pasteur amb tetina
- ✓ Parafilm

4.2.2. REACTIUS

- ✓ Àcid clorhídric 37% MERCK ⁸
- ✓ Àcid fosfòric > 85% SIGMA ALDRICH ⁹

4.2.3. PATRONS

- ✓ Solució patró estàndard de 100 mg C/L REAGECON TOC 100 ¹⁰

4.3. PREPARACIÓ DE SOLUCIONS I REACTIUS

4.3.1. SOLUCIÓ PATRÓ DE 10 mg/L PER A LA RECTA DE CALIBRATGE

En un matràs aforat de 100 mL afegir una mica d'aigua desionitzada MILLI-Q plus.

Amb una pipeta aforada de 10 mL addicionar 10 mL de la solució patró estàndard de 100 mg/L al matràs aforat, enrasar amb aigua MILLI-Q plus i agitar.

4.3.2. CONTROLS DE QUALITAT A 1,50 I 4,00 mg/L

Afegir una mica d'aigua desionitzada MILLI-Q plus en un matràs aforat de 100 mL.

Amb una micropipeta MP5ML-04 addicionar, depenent del control de qualitat a preparar, 1,50 o 4,00 mL de la solució patró estàndard de 100 mg/L al matràs aforat, enrasar amb aigua MILLI-Q plus i agitar.

4.3.3. SOLUCIÓ D'ÀCID CLORHÍDRIC AL 25 %

En un matràs aforat de 100 mL afegir 20 mL d'aigua desionitzada MILLI-Q plus, i després 67,5 mL d'àcid clorhídric amb una proveta de 100 mL. Enrasar finalment amb aigua desionitzada MILLI-Q plus.

4.3.4. SOLUCIÓ D'ÀCID FOSFÒRIC AL 25 %

En un matràs aforat de 100 mL afegir 20 mL d'aigua desionitzada MILLI-Q plus, i després 29,5 mL d'àcid fosfòric amb una proveta de 100 mL. Enrasar finalment amb aigua desionitzada MILLI-Q plus.

4.4. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES

Es filtren 20 mL de mostra directament dintre del vial d'anàlisi amb un filtre d'acetat de cel·lulosa/fibra de vidre (CA/GF) de 25 mm x 0,45 µm.

Finalment, es tapa el vial amb parafilm perquè no entri diòxid de carboni a la mostra.

4.5. POSADA EN MARXA DE L'EQUIP

Aquest seguit de passos ² sempre s'ha de fer prèviament a qualsevol analítica.

1. Encendre l'analitzador TOC i el mostrejador.
2. Esperar una estona a què l'equip s'estabilitzi i el forn elèctric s'escalfi.
3. Obrir la clau de pas del gas portador (Aire Zero) i regular la seva pressió a 4 bars. Normalment, aquest pas no és necessari fer-lo perquè acostuma a estar oberta, però és recomanable comprovar-ho.
4. Comprovar i, si cal, ajustar el manòmetre de l'equip a 200 kPa i el flux d'aire a 150 mL/min.
5. Comprovar que hi ha barboteig al recipient de reactiu Cl i la quantitat d'aigua suficient a l'humidificador (el nivell d'aigua s'ha de trobar entre el límit superior i el límit inferior marcat al propi recipient).

A la Figura 3 es mostra com omplir l'humidificador si és necessari.

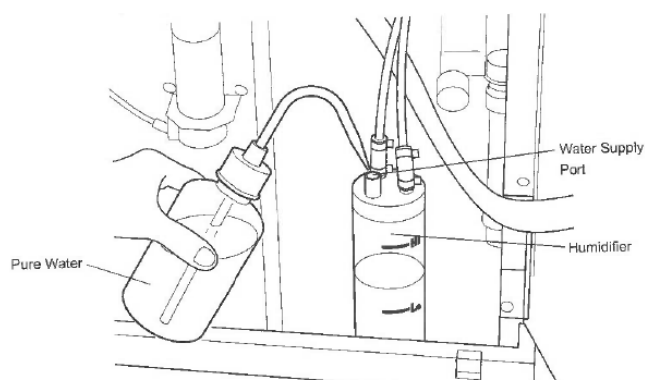


Figura 3. Dibuix de com omplir l'humidificador amb aigua desionitzada.

6. Assegurar-se de què hi ha suficient solució d'àcid clorhídric i fosfòric als seus respectius recipients. En cas contrari, preparar-ne seguint les indicacions de l'apartat 4.3.3. i 4.3.4.. A la Figura 4 es mostra un esquema del recipient i la ubicació de la solució d'àcid clorhídric.

L'àcid fosfòric és prescindible en cas que no es treballi amb Cl. Aquest no es mostra a la Figura 4, però es troba just al costat de l'ampolla d'àcid clorhídric.

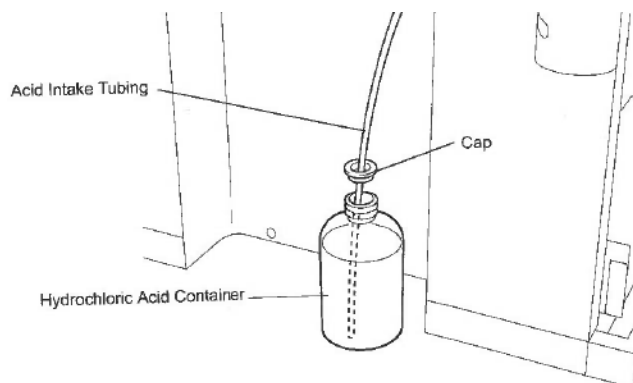


Figura 4. Recipient d'àcid clorhídric.

7. Omplir la garrafa de 2 L d'aigua de dilució i la de l'aigua de neteja amb aigua desionitzada MILLI-Q plus. Aquesta s'ha de canviar cada cop que es fa una anàlisi diferent, és a dir, no es recicla.
8. Netejar els tubs i la xeringa que porta la mostra del mostrejador a l'equip. Per fer-ho, prémer el botó *Maintenance* de la pantalla principal del TOC-metre. Després, anar a *Flow Line Wash* i donar-li a *Next* i *Execute*. Repetir aquest punt dues o tres vegades.

Un cop ha acabat cada analítica, si volem apagar nosaltres manualment l'equip i que no ho faci ell sol, hem de seguir els següents passos:

1. A la pantalla principal, prémer *Standby Option* i després *Power Off*.
2. Donar-li a l'opció *Execute* i dir-li *Yes*.

El forn elèctric necessita uns trenta minuts o més per refredar-se, i un cop fred, s'apaga l'equip.

Quan aquest s'hagi apagat, l'interruptor lateral dret de la part inferior passa de fer una llum verda a no fer-ne cap.

4.6. AVALUACIÓ DE PARÀMETRES DE LA VALIDACIÓ

Els paràmetres a avaluar, d'acord amb el RD 3/2023, són: l'exactitud, la precisió, la robustesa, la selectivitat, la sensibilitat, la veracitat, l'interval de treball, l'interval de linealitat, el límit de detecció, el límit de quantificació i la incertesa.

4.6.1. EXACTITUD

És el grau de concordança entre el resultat de la mesura i el valor de referència acceptat.

Es pot associar amb la recuperació del mètode. Es quantifica amb l'error absolut i l'error relatiu.

$$\text{Recuperació (\%)} = \frac{\mu}{x_i} \times 100$$

$$\text{Error absolut } (e_i) = x_i - \mu \quad \text{Error relatiu } (\%) = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100$$

En totes les fórmules, la x_i correspon al resultat experimental i la μ al valor de referència.

Per estudiar l'exactitud, amb l'ajuda dels meus companys, es fan tres anàlisis d'una mostra de concentració coneguda, utilitzant el mateix mètode i en les mateixes condicions. Després, es comparen els resultats entre ells i es discuteix la seva exactitud.

Es donen com a bons els resultats sempre i quan l'error relatiu sigui inferior al 20,0% i la recuperació sigui superior al 90,0%.

4.6.2. PRECISIÓ

És el grau de concordança entre els resultats aconseguits en aplicar el procediment experimental repetides vegades sota unes condicions establertes.

Per avaluar la precisió hem de tenir en compte:

- Repetibilitat. Es realitzen una sèrie d'anàlisis, sobre la mateixa mostra, sota les mateixes condicions operatives, dins d'un mateix laboratori.
- Reproductibilitat. Es realitzen una sèrie d'anàlisis, sobre la mateixa mostra sota diferents condicions operatives, dins d'un mateix laboratori. En el nostre cas variem el dia de l'anàlisi.

Amb la precisió es relaciona el coeficient de variació. Aquest coeficient de variació ha de ser inferior al 20,0%.

$$\text{Coeficient de variació } (\%) = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

La \bar{X} és la mitjana de tots els resultats i la σ correspon a la desviació estàndard, que es calcula de la següent forma:

$$\text{Desviació estàndard, } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$

En aquesta, la X_i és el valor de cada valor experimental de concentració i el N és el nombre total de resultats.

4.6.3. ROBUSTESA

És la influència de petits canvis en l'aplicació del mètode que no facin variar el seu resultat. Ens indica la fiabilitat del mètode.

La robustesa consisteix a fer la reproductibilitat amb lleugers canvis en les condicions operacionals. Nosaltres farem un duplicat d'una mostra, fent l'anàlisi en dos dies diferents i fet per dos analistes diferents.

Els resultats s'estudien a través d'un test F de *Fisher*, on es compara el valor tabulat, F_{tab} , amb el valor calculat, F_{cal} . Cada factor estudiat, en aquest cas, el factor analista i el factor dia, té el seu propi F_{cal} .

En funció de quin valor és més gran dels dos, es pot afirmar si els resultats obtinguts són reproduïbles o no. Després, aquesta informació, es pot relacionar amb la robustesa del mètode. Per afirmar que un mètode és robust, la F_{cal} ha de ser inferior a la F_{tab} .

4.6.4. SELECTIVITAT

És la capacitat d'un mètode per determinar el contingut d'un element quan es troba acompanyat d'altres components.

La selectivitat ha de permetre al mètode determinar anàlits particulars en mescles o matrius sense interferències d'altres components amb un comportament similar.

En el nostre cas, l'equip que fem i el mètode que apliquem tan sols és vàlid per a la determinació del COT. Això implica que el senyal instrumental que ens dona l'equip correspon únicament al carboni orgànic total, és a dir, no existeixen possibles interferències d'altres compostos que puguin afectar els resultats. En conseqüència, no s'avalua la selectivitat.

4.6.5. SENSIBILITAT

És la mesura de la capacitat d'un mètode per poder determinar petites concentracions de l'anàlit de la mostra.

La sensibilitat s'avalua amb el pendent de la recta de calibratge, el límit de detecció i el límit de quantificació. Aquests valors s'obtenen gràcies al pendent de la recta i la desviació estàndard d'una sèrie de blancs utilitzant les següents fórmules:

$$X_{LD} = \frac{3,3 * \sigma_{\text{blancs}}}{m} \quad X_{LQ} = \frac{10 * \sigma_{\text{blancs}}}{m}$$

On σ_{blancs} és la desviació estàndard del resultat de tots els blancs i m és el pendent de la recta de calibratge emprada.

4.6.6. VERACITAT

És el grau de concordança entre el valor mitjà obtingut a partir d'una sèrie de resultats d'assaig i un valor de referència acceptat.

La veracitat del mètode es pot avaluar amb l'estudi de biaixos:

$$\text{biaix (\%)} = \frac{V_m - V_{\text{ref}}}{V_{\text{ref}}} \times 100$$

En aquesta equació la V_m indica el valor mig d'una sèrie de rèpliques a concentració coneguda, mentre que el V_{ref} és el valor d'aquesta concentració coneguda de referència.

En el nostre cas particular, estudiarem la veracitat del mètode amb patrons de concentració de 1,50 mg/L, 4,00 mg/L i 5,00 mg/L. Per fer-ho, agafarem un total de 10 repeticions de cada concentració concreta i li calcularem a cadascun d'ells el seu biaix aplicant la fórmula esmentada. El RD no ens obliga a tenir valors concrets per a l'estudi de la veracitat del mètode, però nosaltres mateixos volem no superar un valor objectiu del 20,0%.

A més a més, aquest paràmetre també es pot estudiar amb exercicis d'intercomparació a partir d'un test t de Student. El valor de la t_{cal} es compara amb el t_{tab} , si el primer és menor al segon, es podrà considerar que les mitjanes no difereixen significativament i es podrà dir que són comparables, i, per tant, que el mètode és veraç.

Per calcular la t_{cal} s'aplica la següent fórmula:

$$t_{cal} = \frac{|X - X_R|}{s/\sqrt{n}}$$

Al numerador hi va el valor absolut de la diferència entre la concentració obtinguda, X , i la concentració de referència, X_R . Al denominador, la s correspon a la desviació estàndard i n al nombre de valors de concentració que s'han obtingut.

Altrament, en els exercicis d'intercomparació, també s'avalua un altre factor, el z-score o també anomenat puntuació estàndard. Aquest quantifica la distància d'un valor a la mitjana en termes de desviació estàndard. En el nostre cas, de la mitjana aconseguida al valor donat per un exercici d'intercomparació.

La Z_{score} pot tenir tres valors diferents:

- Si $|z| < 2$, es considera un valor satisfactori.
- Si $2 < |z| < 3$ es considera qüestionable.
- Si $|z| > 3$ es considera insatisfactori.

$$Z_{score} = \frac{|X - X_R|}{s}$$

4.6.7. INTERVAL DE TREBALL

És l'interval de concentració en el que es pot assolir una exactitud i precisió adequades respecte a l'objectiu del mètode.

L'interval de treball és aquell en què el mètode és capaç de donar resultats amb una incertesa acceptable. És a dir, aquest ha de coincidir amb el nostre interval de linealitat.

És diferent, doncs, de l'interval d'aplicació, el qual va des del punt més baix que podem quantificar amb la nostra recta de calibratge, fins a la concentració de la nostra solució patró estàndard, que en aquest cas és de 100 mg/L.

Per comprovar-ho, farem una anàlisi de 5 repeticions de la nostra solució mare de 100 mg/L. Aquesta la diluïrem a 1/25 i després farem els càlculs adients per comprovar que la seva concentració és la que toca. D'aquesta forma, la concentració entra dintre del nostre interval de linealitat.

4.6.8. INTERVAL DE LINEALITAT

És l'interval de valors de la propietat en el qual es pot esperar una resposta lineal de l'equip.

Per estudiar l'interval de linealitat del mètode, els patrons a preparar són a partir d'estàndards d'anàlit, que en el nostre cas és la solució patró estàndard de 100 mg/L de la casa REAGECON.

L'objectiu és trobar la recta de calibratge ¹² que millor s'ajusti a una sèrie de n punts experimentals, on cadascun d'ells ve definit per una variable x (concentració en mg/L) i una variable y (àrea de pic). Aquesta recta de calibratge és de tipus $y = mx + b$, on m és el pendent i b l'ordenada en l'origen.

Trobem aquesta recta emprant el mètode de mínims quadrats, el qual suposa que el gràfic de la mesura de la variable dependent y amb relació a la variable independent x és una línia recta i busca la que millor s'ajusti. A partir d'aquest, es busca quin valor ha de tenir el pendent i l'ordenada en l'origen. El millor ajust serà aquell que trobi els valors de m i b que minimitzin la suma dels quadrats de la distància entre les dades puntuals i la línia de regressió ajustada. Així, es troba la recta que estigui tan pròxima com sigui possible a totes les dades puntuals simultàniament.

Els factors que tindrem en compte en una recta de calibratge són:

- El coeficient de correlació (R). Correlació entre les variables x i y , sempre comprès entre -1 i 1 . El mètode es considera lineal quan R és igual o superior a $0,999$.
- El coeficient de determinació (R^2). Indica la qualitat de la regressió de la recta i representa la força que té la relació lineal existent entre la variable independent i la dependent. Aquest oscil·la entre 0 i 1 , i considera el mètode lineal quan R^2 és igual o superior a $0,999$.
- El pendent de la recta (m). Mostra la sensibilitat del calibratge i s'expressa en unitats de resposta/unitats de concentració. Relaciona l'aleatorietat de la resposta deguda a la variació de la concentració.
- Gràfic de residuals. Avalua la distància entre el punt experimental i el valor trobat per la recta de calibratge. El nombre de residuals positius ha de ser aproximadament igual al nombre de residuals negatius, han d'estar distribuïts aleatòriament, han de tenir aproximadament el mateix valor absolut i no han de mostrar tendències.

4.6.9. LÍMIT DE DETECCIÓ

És la concentració de substància que pot ser detectada, però no necessàriament quantificada amb un valor exacte.

El límit de detecció, X_{LD} , es calcula a partir de la fórmula mencionada a l'apartat 4.6.5..

4.6.10. LÍMIT DE QUANTIFICACIÓ

És la concentració mínima de substància amb un nivell acceptable d'exactitud i precisió.

El límit de quantificació, X_{LQ} , es calcula a partir de la fórmula mencionada a l'apartat 4.6.5..

4.6.11. INCERTESA

És l'estimació que caracteritza l'interval de valors en el que se situa, generalment amb una alta probabilitat donada, el valor verdader de la magnitud mesurada.

La incertesa s'avalua com a incertesa expandida mitjançant la següent fórmula: $I = 2 * U_C$, en la qual la U_C correspon a la incertesa combinada i el 2 és un valor constant k. S'estudia la incertesa a interval baix (1,50 mg/L) i a interval de treball (tots els intervals de treball excepte l'interval baix, és a dir, 4,00 i 5,00 mg/L).

Aquesta incertesa combinada es calcula seguint l'equació:

$$U_C = \sqrt{U_{Rw}^2 + U_{biaix}^2}$$

La incertesa combinada està formada per dos components, la component aleatòria, U_{Rw} , i la component sistemàtica, U_{biaix} .

La component aleatòria s'estudia a partir de duplicats (U_{range}) i gràfics de control ($U_{Rw,stand}$), com:

$$U_{Rw} = \sqrt{U_{range}^2 + U_{Rw,stand}^2}$$

Pel que fa als duplicats, primer, amb el càlcul del recorregut (mg/L) i del recorregut relatiu de cada duplicat, i després amb la seva corresponent mitjana, es troba el coeficient de variació de l'interval en qüestió. A més a més, també es comprova que el coeficient de variació de cadascun dels duplicats per separat no superi el valor del 30,0% establert pel RD 3/2023.

El recorregut amb mg/L de cada duplicat es calcula com la diferència entre el valor màxim i el valor mínim d'ambdós resultats, mentre que el recorregut relatiu com el quocient entre el recorregut en mg/L i la mitjana entre els dos resultats experimentals del duplicat. Es fa una mitjana d'aquest recorregut relatiu i amb un valor fixat a 1,128 es troba el coeficient de variació dels duplicats, que és el valor associat al U_{range} .

En canvi, amb els gràfics de control tan sols cal buscar el seu coeficient de variació directament amb la mitjana i desviació estàndard de tots els seus valors. El resultat obtingut correspon al $U_{Rw,stand}$.

La component sistemàtica es troba mitjançant l'aplicació d'exercicis d'intercomparació. Tot i això, aquests només es poden tenir en compte quan existeixen un mínim de 3 dades d'intercomparació. En el nostre cas, tan sols en tenim un, i encara no han arribat els resultats per part de l'organització encarregada. Quan ens trobem en aquesta situació, la component sistemàtica es pot calcular realitzant addicions estàndard sobre matriu.

Per a les addicions sobre matriu, s'empra aigua MilliQ plus i aigua FontVella. Es preparen un seguit de punts a concentració coneguda de solució patró de 100 mg/L que es trobin dintre de la linealitat de la nostra recta.

La incertesa associada a la component sistemàtica es calcula mitjançant la següent fórmula:

$$U_{\text{biaix}} = \sqrt{MC_{\text{biaix}}^2 + U_{\text{ad}}^2}$$

La MC_{biaix} és la mitjana quadràtica dels biaixos de les addicions estàndard realitzades, mentre que la U_{ad} és la incertesa estàndard que donen aquestes addicions.

$$MC_{\text{biaix}} = \sqrt{\frac{\sum(\text{biaix}_i)^2}{n_{\text{addicions}}}}$$

$$U_{\text{ad}} = \sqrt{U_{\text{conc}}^2 * \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^2 + U_{V_i}^2 * \left(\frac{C_i}{V_f}\right)^2 + U_{V_f}^2 * \left(\frac{C_i * V_i}{V_f^2}\right)^2}$$

En aquesta última equació, la U_{conc} és la incertesa del patró mare a partir del qual es preparen les dilucions, la C_i la concentració d'aquest patró, el V_i el volum de patró afegit, el V_f el volum final, la U_{V_i} la incertesa del material volumètric emprat per pipetejar el patró i la U_{V_f} la incertesa del material volumètric on es prepara aquesta dilució.

Per al càlcul de la U_{ad} és necessari, per tant, tenir en compte la tolerància del material volumètric que utilitzem al llarg de tota la preparació d'aquestes dilucions. S'usa la llei de propagació de les variàncies:

$$U_{C_2}^2 = U_{V_1}^2 * \left(\frac{C_1}{V_2}\right)^2 + U_{C_1}^2 * \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 + U_{V_2}^2 * \left(\frac{C_1 * V_1}{V_2^2}\right)^2$$

I es té en compte que:

$$U_{V_x} = \frac{\text{Valor nominal } V_x * \text{Tolerància material volumètric}}{\sqrt{3}}$$

Segons el RD, aquesta incertesa ha de tenir un valor inferior al 30,0% en tots dos intervals.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1. VALIDACIÓ

En aquesta part es valoren i discuteixen tots aquells resultats que s'han extret per avaluar els diferents paràmetres de validació del mètode esmentats a l'apartat 3.4..

5.1.1. EXACTITUD

S'estudia l'exactitud del mètode amb una solució patró de 3,00 mg/L, que serà el nostre valor de referència (μ).

Tres analistes diferents, el mateix dia, amb el mateix mètode i sota les mateixes condicions operacionals, obtenen els resultats mostrats la Taula 1.

Taula 1. Resultats dels tres analistes en mg/L.

	Anàlisi 1	Anàlisi 2	Anàlisi 3	Anàlisi 4	Mitjana
Analista 1	2,96	3,01	3,03	3,08	3,02
Analista 2	3,01	3,13	3,03	3,13	3,08
Analista 3	3,06	3,07	3,11	3,03	3,07

Avaluem l'error absolut i l'error relatiu a partir de la mitjana de cada analista.

Per a l'analista 1, l'error absolut és de 0,02 i el relatiu del 0,67%.

Per a l'analista 2, l'error absolut és de 0,08 i el relatiu del 2,53%.

Finalment, per a l'analista 3, l'error absolut és de 0,07 i el relatiu del 2,27%.

Aquests valors de l'error ens indiquen que la diferència entre la concentració obtinguda experimentalment i la concentració del material de referència és baixa, és a dir, ambdós valors són pràcticament iguals. A més a més, tal i com ens havíem proposat, l'error relatiu en tots tres casos és molt inferior al 20,0%.

Pel que fa a la recuperació, també agafant el valor de la mitjana, el primer analista ha obtingut un 99,3%. El segon analista un 97,5% i el tercer analista un 97,8%. Aquests valors són superiors al 90,0% i molt propers al 100%. Això ens indica que s'ha quantificat la concentració de la mostra en tota la seva totalitat.

Gràcies als resultats obtinguts tant dels errors absoluts i relatius com de la recuperació, podem concloure en què el nostre mètode és exacte.

5.1.2. PRECISIÓ

- Repetibilitat.

La repetibilitat s'avalua amb una mostra agafada a l'EB 0 el dia 21/04/2023.

Els resultats d'aquesta mostra són els següents (mg/L): 2,69 / 2,66 / 2,69 / 2,65 / 2,67.

La concentració mitjana és de 2,67 mg/L, amb una desviació estàndard de 0,02 i un coeficient de variació de 0,71%.

Una desviació estàndard i un coeficient de variació tan baix indiquen que el mètode dona resultats pràcticament iguals sota les mateixes condicions, i que, per tant, la seva repetibilitat és bona.

- Reproductibilitat

La reproductibilitat s'estudia amb una mostra agafada a la sortida de la preozonització. Aquesta s'analitza dos dies diferents, el 02/05/2023 i el 03/05/2023.

A 02/05/2023, els resultats d'aquesta mostra són els següents (mg/L): 2,66 / 2,60 / 2,59 / 2,61 / 2,60. La seva concentració mitjana és de 2,61 mg/L, amb una desviació estàndard de 0,03 i un coeficient de variació d'1,10%.

En canvi, el 03/05/2023, els resultats d'aquesta mostra són (mg/L): 2,70 / 2,68 / 2,67 / 2,62 / 2,63. La seva concentració mitjana és de 2,66 mg/L, amb una desviació estàndard de 0,03 i un coeficient de variació d'1,28%.

Ara, també podem veure, que en dos dies diferents, els resultats de la mateixa mostra sota les mateixes condicions operacionals són pràcticament iguals, mantenint la desviació estàndard i el coeficient de variació a valors baixos. Per tant, podem dir que el mètode té una bona reproductibilitat.

Finalment, tenint en compte la repetibilitat i la reproductibilitat, veiem com el coeficient de variació en tots els casos és inferior al 20,0%, i per tant, podem concloure que el mètode és precís.

5.1.3. ROBUSTESA

L'estudi de la robustesa es fa analitzant, tal i com s'indica a l'apartat 4.6.3., una mostra de planta corresponent a la sortida de filtres de carbó actiu del dia 15/05/2023. D'aquesta, s'obtenen els resultats de la Taula 2:

Taula 2. Concentracions obtingudes (mg/L) per a l'avaluació de la robustesa.

	Analista 1		Analista 2	
Dia 1	1,35	1,32	1,38	1,40
Dia 2	1,46	1,34	1,51	1,51

El càlcul detallat de la F_{cal} de cada factor s'explica a l'Annex 5.

La F_{tab} per al factor analista i factor dia, amb una $\alpha = 0,10$, és 3,78. ¹⁸

Per al factor analista, la $F_{cal} = 2,73$. La F_{cal} és més petita que la F_{tab} , la qual cosa significa que no hi ha diferències significatives entre ambdues mitjanes, i que la hipòtesi nul·la es compleix. Els resultats són reproduïbles per al factor analista.

Per al factor dia, la $F_{cal} = 4,95$. La F_{cal} és més gran que la F_{tab} , la qual cosa significa que existeixen diferències significatives entre ambdues mitjanes, i que es compleix la hipòtesi alternativa. Els resultats no són reproduïbles per al factor dia.

Tenint en compte els dos resultats, el mètode es considera robust per al factor analista en dos dies diferents, però si es fa l'endemà, tot i que s'hagi dut a terme d'igual forma i pels mateixos analistes, el mètode perd robustesa.

L'ideal seria que, per considerar el mètode robust, ambdós factors donessin resultats reproduïbles, és a dir, que la F_{cal} fos inferior a la F_{tab} .

5.1.4. SELECTIVITAT

La selectivitat no es pot avaluar, i per tant no es poden obtenir resultats per discutir aquest paràmetre. La seva explicació es troba a l'apartat 4.6.4..

5.1.5. SENSIBILITAT

La sensibilitat s'avalua tenint en compte els límits de detecció i quantificació del mètode. Com podem veure a l'apartat 5.1.9. i 5.1.10., aquests tenen valors petits. És a dir, el mètode és capaç de detectar i quantificar a concentracions molt baixes.

Conseqüentment, podem concloure que el mètode té una sensibilitat elevada.

5.1.6. VERACITAT

Fent els càlculs corresponents segons la fórmula esmentada a l'apartat 4.6.6., obtenim els resultats mostrats a la Taula 3.

Taula 3. Biaixos de les 10 repeticions a concentració 1,50 mg/L, 4,00 mg/L i 5,00 mg/L.

	1,50 mg/L	4,00 mg/L	5,00 mg/L
V_m (mg/L)	1,51	3,98	5,01
V_{ref} (mg/L)	1,50	4,00	5,00
Biaix	0,40	-0,40	0,10

Tal com es veu reflectit als resultats, ens trobem molt per sota d'aquest 20,0% que ens havíem marcat com a objectiu. Això significa que la diferència entre el valor mitjà obtingut i el valor de referència és molt petita, i que, per tant, la veracitat del mètode és molt bona.

D'altra banda, al mes de maig el LQAIGUA ha participat en un exercici d'intercomparació relacionat amb el COT i ha enviat els seus corresponents resultats. Tot i això, durant la meua estada del TFG els resultats de l'organització encarregada encara no han estat rebuts. L'altra forma de avaluar la veracitat del mètode, per tant, no es pot aplicar.

5.1.7. INTERVAL DE TREBALL

Com ja hem explicat a l'apartat 4.6.7. fem 5 repeticions d'una dilució 1/25 de la solució patró estàndard de 100 mg/L.

Aquesta ens dona els resultats mostrats a la Taula 4, calculats amb la recta de calibratge anomenada TC9:

Taula 4. Concentracions (mg/L) obtingudes de la dilució 1/25 i la corresponent desfent la dilució.

Repetició	Concentració 1/25 (mg/L)	Concentració (mg/L)
1	4,50	113
2	4,56	114
3	4,59	115
4	4,52	113
5	4,50	113
Mitjana	4,54	114

Els nostres resultats tenen associats una desviació estàndard de 0,04 i un coeficient de variació del 0,86%. Observant la Taula 4, veiem que amb aquest mètode podem analitzar mostres de concentració superiors al nostre interval de treball, sempre i quan la concentració d'aquestes mostres no superi l'interval d'aplicació. A aquests resultats s'ha d'associar un error relatiu del 13,4%.

5.1.8. INTERVAL DE LINEALITAT

Establim un interval de linealitat que va de 0,50 fins a 5,00 mg /L. Concretament, a la recta es preparen els següents punts: 0,00 mg C/L (blanc), 0,50 mg C/L, 1,00 mg C/L, 1,50 mg C/L, 2,00 mg C/L, 2,50 mg C/L, 3,00 mg C/L, 4,00 mg C/L i 5,00 mg C/L.

L'equip, per cada recta, ens dona la següent informació, mostrada a la Taula 5 (a aquests valors d'àrea ja se li ha restat el blanc corresponent, que en aquest cas és d'1,31):

Taula 5. Resultats de la recta de calibratge anomenada TC 4 del 26/04/2023 amb aigua MILLIQ plus.

Concentració teòrica (mg/L)	Àrea	Desviació estàndard	Coefficient de variació (%)
0,00	0,00	0,19	14,5
0,50	3,14	0,10	2,14
1,00	6,28	0,13	1,66
1,50	9,40	0,09	0,87
2,00	12,5	0,20	1,48
2,50	15,8	0,25	1,45
3,00	19,0	0,26	1,27
4,00	25,0	0,23	0,88
5,00	31,5	0,47	1,43

La recta de calibratge anomenada TC 4 té un total de 9 punts i ens dona un coeficient de determinació igual a 0,9999.

L'equip busca que la desviació estàndard sigui tan propera com sigui possible a 0,20. A més a més, acceptem un coeficient de variació menor al 20,0% en cada punt.

Amb l'Excel, es fa una Anàlisi de dades mitjançant un estudi de regressió lineal simple per obtenir informació sobre els factors mencionats a l'apartat 4.6.8.. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 5.

Resumen

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9999
Coeficiente de determinación R ²	0,9999
R ² ajustado	0,9999
Error típico	0,0124
Observaciones	9

Figura 5. Estadística de la regressió de la recta de calibratge anomenada TC 4.

Com es pot apreciar, segons el que he explicat abans, aquesta recta, per tant, sí que compleix l'obligatorietat de tenir un $R \geq 0,99$ i un $R^2 \geq 0,99$.

El seu pendent és de 6,2948 i l'ordenada en l'origen de -0,0115. Doncs, la recta de calibratge TC 4 ens queda de la següent forma: $y = 6,2948x - 0,0115$.

En tenir la recta i els valors de les àrees de cada punt, podem trobar la concentració real de tots els seus punts, substituint la y i aïllant x . El valor obtingut es mostra a la Taula 6.

$$x = \frac{y + 0,0115}{6,2948}$$

Taula 6. Càlcul de la concentració real de cada punt de la recta TC 4.

Concentració teòrica (mg/L)	Àrea	Concentració real (mg/L)
0,00	0,00	0,00
0,50	3,14	0,50
1,00	6,28	1,00
1,50	9,40	1,50
2,00	12,5	1,99
2,50	15,8	2,51
3,00	19,0	3,02
4,00	25,0	3,98
5,00	31,5	5,01

Les concentracions reals aconseguides són pràcticament iguals a les concentracions teòriques preparades. Això vol dir que la forma en què treballa l'equip és adequada per a buscar valors de concentracions.

Un cop trobada la concentració real, estudiem els residuals de la recta de calibratge, e (diferència entre la concentració real i la concentració teòrica). Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 7.

Taula 7. Residuals de cada punt de la recta de calibratge anomenada TC 4.

Concentració teòrica (mg/L)	Concentració real (mg/L)	Residuals	Residuals (%)
0,00	0,00	0,0018	-
0,50	0,50	-0,0002	0
1,00	1,00	-0,0002	0
1,50	1,50	-0,0052	0
2,00	1,99	-0,0080	0
2,50	2,51	0,0068	0
3,00	3,02	0,0199	1
4,00	3,98	-0,0222	-1
5,00	5,01	0,0072	0

Finalment, els residuals s'expressen amb % com el quocient entre el residual i la concentració teòrica. D'aquesta forma, s'aprecia que el seu valor mai és superior al 20,0%, ja que és el límit que ens hem fixat nosaltres mateixos de tolerància per donar un punt com a vàlid.

El primer punt no es calcula perquè hauríem de dividir un nombre entre 0, la qual cosa no és possible.

Com podem veure, la distància entre ambdós valors és pràcticament inexistent, el que significa que la recta s'ajusta molt bé a la linealitat esperada. A més a més, hi ha gairebé els mateixos valors positius que negatius i tenen un valor absolut molt similar entre ells. Per poder saber si es distribueixen bé aleatòriament, ens ajudem amb un gràfic que es representa a la Figura 6.

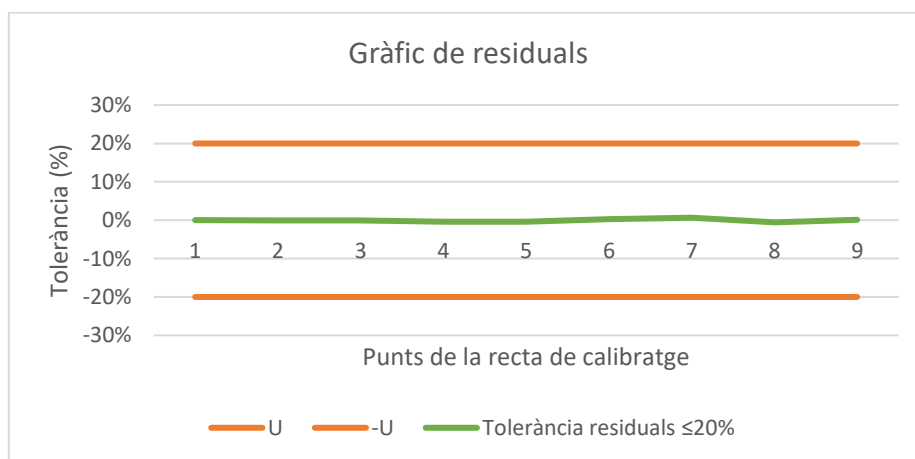


Figura 6. Gràfic de residuals de la recta de calibratge anomenada TC 4.

En cap cas se supera la tolerància del 20,0% (línia taronja) i el seguiment dels residuals expressats amb percentatge és pràcticament lineal.

Per acabar, un cop estudiats tots aquests factors podem donar l'interval de linealitat establert com a vàlid.

5.1.9. LÍMIT DE DETECCIÓ

Analitzem 8 blancs en total amb la recta de calibratge anomenada TC 4 i obtenim els resultats de la Taula 8:

Taula 8. Concentració (mg/L), desviació estàndard i coeficient de variació de la sèrie de 8 blancs.

Blanc	Concentració (mg/L)	Desviació estàndard	Coefficient de variació (%)
1	0,38	0,04	9,48
2	0,25	0,02	8,60
3	0,22	0,02	6,83
4	0,15	0,01	5,90
5	0,08	0,01	15,6
6	0,10	0,01	12,1
7	0,09	0,01	9,26
8	0,12	0,01	8,98

Acceptem valors de la desviació estàndard a 0,02 aproximadament i coeficients de variació menors al 20,0%.

La desviació estàndard de tots aquests blancs és de 0,102 i el pendent de la recta TC 4 és 6,295.

$$X_{LD} = \frac{3,3 * \sigma_{blancs}}{m} = 0,054 \text{ mg/L}$$

Podem observar com el mètode és capaç de detectar COT a concentracions molt baixes. Aquesta dada ens verifica que té una sensibilitat molt baixa.

5.1.10. LÍMIT DE QUANTIFICACIÓ

Per al límit de quantificació agafem els mateixos valors que per al límit de detecció, per tant:

$$X_{LQ} = \frac{10 * \sigma_{blancs}}{m} = 0,163 \text{ mg/L}$$

El mètode és capaç de quantificar concentracions petites, la qual cosa demostra una vegada més la seva sensibilitat.

El límit de quantificació trobat a partir de la fórmula és 0,163 mg/L. Tot i això, amb l'estudi de l'interval de linealitat hem vist que els nostres resultats comencen a ser lineals i, per tant, vàlids, a partir de 0,50 mg/L. Conseqüentment, el nostre límit de quantificació real és 0,50 mg/L.

Això és possible perquè, generalment, experimentalment es troben valors més alts que els calculats.

5.1.11. INCERTESA

Aplicant les diferents fórmules explicades a l'apartat 4.6.11., s'obtenen els següents resultats mostrats a la Taula 9:

Taula 9. Component aleatòria i sistemàtica de la incertesa combinada a interval baix i a interval de treball.

	Interval baix	Interval de treball
Component aleatòria (%)	9,10	5,60
Component sistemàtica (%)	4,20	3,60

Conseqüentment, la incertesa combinada i la incertesa expandida final ens donen els valors indicats a la Taula 10:

Taula 10. Incertesa combinada i expandida a interval baix i a interval de treball.

	Interval baix	Interval de treball
Incertesa combinada (%)	10,0	6,60
Incertesa expandida (%)	20,0	13,2

Si recordem el que hem dit al principi del treball, un dels nostres objectius és establir una incertesa no superior al 30,0%, valor fixat pel RD 3/2023. Com podem veure a la Taula 10, ni l'interval baix ni l'interval de treball (on es troba inclòs el valor paramètric) superen aquest 30,0%. La incertesa, per tant, del mètode establert per a la determinació del COT és la correcta.

5.2. TAULA RESUM DE TOTS ELS PARÀMETRES VALIDATS

En la Taula 11 es veuen reflectits tots els resultats obtinguts durant la validació del mètode.

Taula 11. Taula resum de tots els paràmetres validats.

Paràmetre a validar		Valor Objectiu	Valor Aconseguit
Exactitud	Error Absolut	-	Analista 1: 0,02 Analista 2: 0,08 Analista 3: 0,07
	Error Relatiu (%)	< 20,0%	Analista 1: 0,67% Analista 2: 2,53% Analista 3: 2,27%
	Recuperació (%)	> 90,0%	Analista 1: 99,3% Analista 2: 97,5% Analista 3: 97,8%
Precisió	Repetibilitat	Cv < 20,0%	0,71%
	Reproductibilitat	Cv < 20,0%	1,28%
Robustesa	Factor analista	Fcal < Ftab	2,73 < 3,78
	Factor dia	Fcal < Ftab	4,95 > 3,78
Selectivitat		-	-
Sensibilitat	Límit de Detecció	-	0,054 mg/L
	Límit de Quantificació	-	0,500 mg/L
Veracitat	Biaix (%)	< 20,0%	1,50 mg/L: 0,40%
			4,00 mg/L: -0,40%
			5,00 mg/L: 0,10%
Interval de Treball		-	0,50 – 5,00 mg/L
Interval de Linealitat 0,5 – 5 mg/L	Coefficient de correlació, R	≥ 0,999	0,9999
	Coefficient de determinació, R ²	≥ 0,999	0,9999
	Residuals (%)	< 20,0%	< 20,0%
Límit de Detecció		-	0,054 mg/L
Límit de Quantificació		-	0,500 mg/L
Incertesa	Incertesa expandida (%)	< 30,0%	Interval baix: 20,0%
			Interval de treball: 13,2%

6. MÈTODE JA VALIDAT. COM S'APLICA A L'ANÀLISI RUTINÀRIA?

Durant l'anàlisi rutinària del COT, s'obtenen tres tipus de resultats diferents:

- Valors de concentració dels diferents patrons per construir les rectes de calibratge
- Valors de concentració dels patrons per als controls de qualitat
- Valors de concentració de les mostres que arriben al LQAIGUA

6.1. RECTA DE CALIBRATGE AMB DILUCIÓ AUTOMÀTICA

Cada mes es prepara una recta de calibratge nova, estenent aquest període fins a un màxim de tres mesos sempre que els patrons de control entrin dintre dels límits dels gràfics de control.

L'equip et permet fer una recta de calibratge amb dilució automàtica ². És a dir, es prepara un patró de 10,0 mg C/L tal com es descriu a l'apartat 4.3.1. i el propi equip fa les dilucions adients per adaptar cada punt de la recta a la concentració que nosaltres mateixos li hem programat.

Empra el mètode dels mínims quadrats ¹², el qual ens permet trobar aquella recta de calibratge que millor s'ajusta al conjunt de dades donades. La recta que millor s'ajusta és en la qual els valors del pendent i l'ordenada en l'origen siguin aquells que minimitzin la suma de quadrats entre les diferents dades puntuals i la línia de regressió ajustada. D'aquesta forma, es troba aquella recta que la seva línia recta es troba tan pròxima com sigui possible a totes les dades puntuals simultàniament.

El mètode està preparat per a buscar una desviació estàndard propera a 0,10 i un coeficient de variació el més semblant possible al 2,00% de cada resultat donat.

L'equip imprimeix un full amb el valor de l'àrea dels pics de cada punt de la recta amb la seva corresponent mitjana, desviació estàndard i coeficient de variació. A més a més, com a informació important, també et dona el seu coeficient de determinació, que sempre ha de ser superior a 0,999.

Altament, digitalment a l'aparell, es pot veure un gràfic de la recta de calibratge i observar així la seva linealitat.

6.2. ANÀLISI DELS CONTROLS DE QUALITAT I LES MOSTRES

Els controls de qualitat (CQ) i les mostres s'analitzen a la vegada.

Es posa un blanc i els dos controls de qualitat amb aigua desionitzada MILLI-Q plus i amb aigua Font Vella (o tan sols amb un tipus de matriu en funció del dia) al principi, i també al final de la seqüència. Entre ambdós conjunts de blanc i CQ es posen les mostres preparades seguint les indicacions de l'apartat 4.4..

A cada seqüència tan sols podem posar un màxim de vint vials.

L'equip imprimeix l'àrea dels diferents pics de cada vial i l'equivalent a la seva concentració calculat a partir de la recta de calibratge que nosaltres li hem indicat, donant com a valor final la seva mitjana. A més a més, també ens dona informació sobre la seva desviació estàndard i el seu coeficient de variació.

Abans de donar els resultats de les mostres com a vàlids, s'ha de comprovar els controls de qualitat tal com s'explica a l'apartat 6.3..

6.3. GRÀFICS DE CONTROL

Recordem que en aquesta anàlisi es preparen controls de qualitat a 1,50 i 4,00 mg/L. Tots ells, abans de poder donar com a bons uns resultats de mostres, han de passar uns gràfics de control per assegurar-nos de què el mètode funciona correctament.

Cada control de qualitat passa per un total de set condicions que ens indiquen si el patró preparat és vàlid o no per al nostre mètode. L'Excel ens marca en cada casella un Si de color verd en cas que superi aquella condició, un Si de color taronja en cas que superi aquella condició, però hem de tenir precaució amb possibles tendències o un No de color vermell si no supera aquella condició. Aquestes es veuen llistades a continuació:

1. Per dalt de $M + 3s$ o per sota de $M - 3s$.
2. 2 mostres consecutives entre $M + 2s$ i $M + 3s$.
3. 2 mostres consecutives entre $M - 2s$ i $M - 3s$.
4. 7 mostres consecutives ascendents.
5. 7 mostres consecutives descendents.
6. 10 mostres consecutives per sobre de la mitja.
7. 10 mostres consecutives per sota de la mitja.

En aquestes condicions, M correspon a la concentració teòrica que busquem (1,50 o 4,00 mg/L) i la s a la desviació estàndard trobada a partir de la incertesa fixada i aquesta concentració teòrica.

A les Figures 7 i 8 es veuen els gràfics de control de tots els patrons preparats a concentració d'1,50 i 4,00 mg C/L durant el període de validació.

Després, amb el mètode ja validat, els controls de qualitat es segueixen passant per aquests gràfics, per comprovar que les mostres donen resultats vàlids.

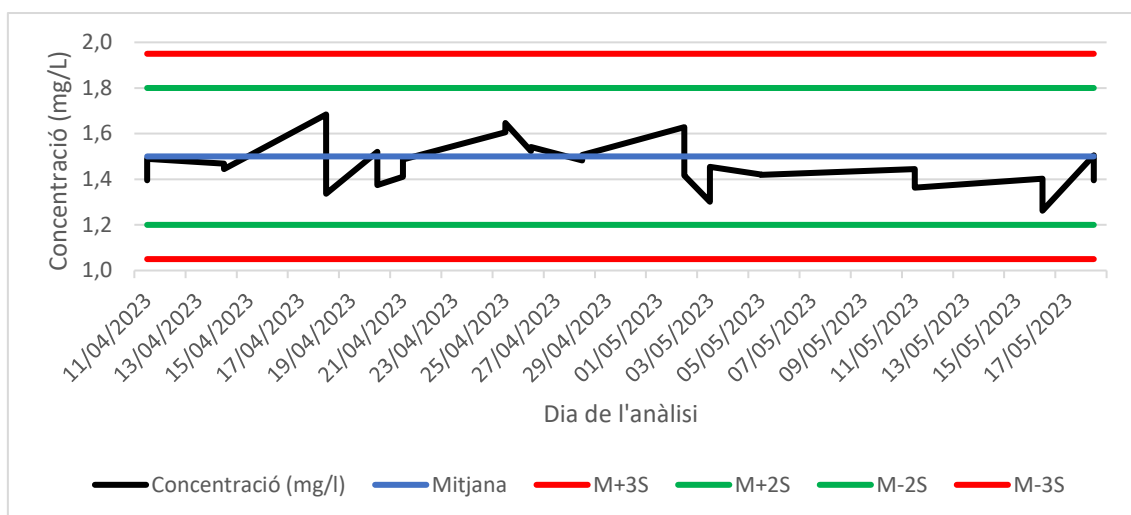


Figura 7. Gràfic de control a 1,50 mg/L.

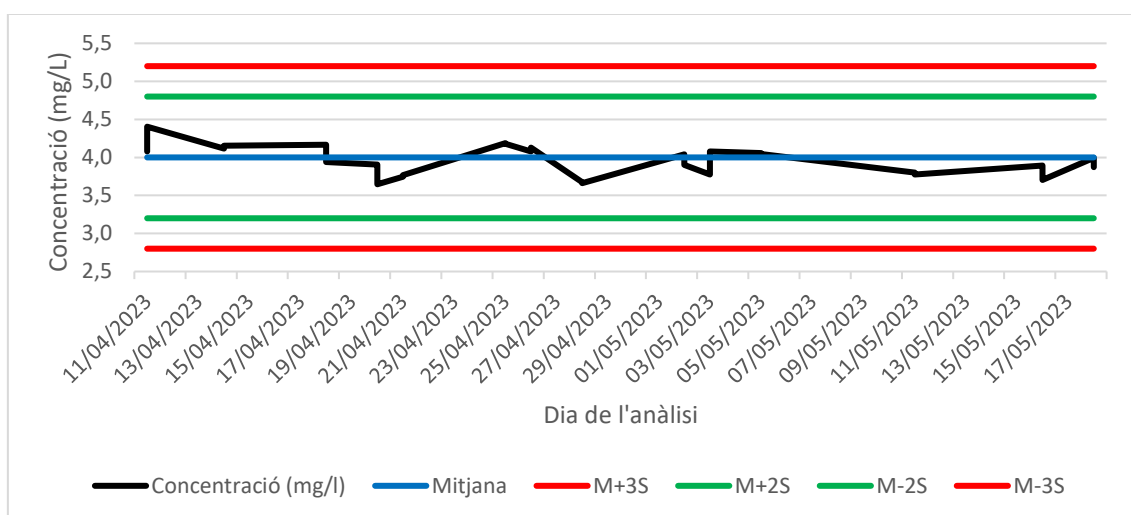


Figura 8. Gràfic de control a 4,00 mg/L.

6.4. RESULTATS DE LES MOSTRES

Cada dia d'anàlisi es prepara una seqüència d'un màxim de vint vials amb blancs, controls de qualitat i mostres. Durant el mes algunes mostres es fan per duplicat per comprovar que la reproductibilitat del mètode segueix sent bona. És a dir, que entre ambdós resultats d'una mateixa mostra en dos dies diferents, no hi ha diferències significatives de la seva concentració.

Com a exemple, a la Taula 12 es mostren els resultats de la seqüència d'anàlisi del dia 09/05/2023, en què es van analitzar mostres de diferents tipus. En aquesta Taula s'exclouen els resultats dels blancs i controls de qualitat, ja que únicament serveix per fer l'anàlisi rutinària del dia en qüestió.

Taula 12. Concentració en mg C/L de la seqüència d'anàlisi del dia 09/05/2023, juntament amb la desviació estàndard i el coeficient de variació.

Mostra	Concentració (mg/L)	Desviació estàndard	Coefficient de variació (%)
230001062	1,50	0,05	3,60
230001063	2,93	0,04	1,26
230001065	1,41	0,02	1,49
230001098	2,50	0,04	1,60
230001099	2,81	0,05	1,63
230001100	2,03	0,02	0,97
230001101	1,84	0,04	2,02
230001102	1,54	0,04	2,76

El mètode, igual que amb la recta de calibratge, està preparat perquè doni sempre una desviació estàndard al voltant de 0,02 i un coeficient de variació del 2,00%. Una mostra amb un coeficient de variació superior al 20,0% no es pot donar com a vàlida.

Amb els resultats de les diferents mostres també podem entendre com evoluciona el COT al llarg de tot el procés de potabilització de l'aigua explicat a l'apartat 3.1.. A la Taula 12 es mostren el tipus de mostres més importants al llarg de les diferents etapes de tot el procés i a continuació s'explica a quin punt corresponen cadascuna d'elles.

Totes les mostres tenen valors de concentració prou similars entre ells, per la qual cosa podem deduir que el COT no varia molt al llarg del procés de potabilització de l'aigua. Tot i això, si ens centrem en cada punt, podem destacar algunes diferències.

En primer lloc, la mostra 230001063 correspon al punt de mostreig EBO, aigua la qual encara no ha passat a ser netejada. És per això, que dona el valor més alt de tots (2,925).

Les mostres 230001098 fins a la 230001101 corresponen a punts del procés de potabilització de l'aigua amb l'ús d'ozó, moment en què aquesta es veu oxidada. És per això que, tot i haver disminuït el seu valor, la diferència amb l'anterior no és elevada.

Després, en l'última etapa de neteja, l'aigua passa pels filtres de carbó actiu, que correspon a la mostra 230001102. Conseqüentment, a la sortida de filtres, l'aigua ja és apta per al consum humà i, per tant, ha de tenir un valor baix.

Finalment, les mostres 230001062 i 230001065 equivalen a l'EB1 i a un dipòsit de la xarxa de distribució, respectivament. En aquests punts l'aigua arriba a l'aixeta del consumidor, i per això, igual que passa amb la sortida de filtres de carbó actiu, la concentració de COT ha de ser la més baixa possible. Té sentit que, com en aquestes últimes mostres no hi ha cap tractament que pugui afectar a la matèria orgànica present a l'aigua, les seves concentracions siguin tan similars.

Una prova de què el mètode de potabilització que s'usa a l'ETAP funciona és la diferència entre la mostra 230001063 i 230001062. Com ja he dit abans, la primera correspon a l'aigua bruta que arriba dels canals del riu Ebre, i que, per tant, no ha passat pel procés de potabilització, i la segona a l'aigua que és considerada apta per al consum humà i s'envia per la xarxa de distribució. És per

això que la primera ha de tenir un valor més alt que la segona, el que significa que la concentració del COT a l'aigua ha disminuït i la seva neteja ha funcionat correctament.

6.5. GESTIÓ AMBIENTAL

Els residus generats en l'anàlisi no són perillosos, i per això tan sols és necessari dipositar-los als recipients de "Líquids de Laboratori" ubicats a les vitrines del laboratori per a un posterior tractament.

6.6. SEGURETAT I SALUT EN EL TREBALL

El patró estàndard amb què es treballa no presenta cap perill per contacte, motiu pel qual no és necessària cap precaució diferent de les habituals.

Els àcids que s'empren, en canvi, poden ser corrosius. És important, per tant, no tenir contacte directe al cos amb ells.

Per això, durant la manipulació dels reactius, patrons i mostres, s'ha d'usar bata i guants de làtex i, si es requereix, també ulleres de seguretat. Quan es preparen les solucions d'àcid, és obligat treballar sota campana extractora.

Altres mesures de seguretat a tenir en compte són:

- ✓ Quan el forn s'està escalfant, o bé es troba a la seva temperatura operacional (680 o 720 °C), evitar tocar amb les mans desprotegides l'àrea central del forn elèctric per així no patir cremades. Deixar refredar el forn abans de fer qualsevol mena d'activitat de manteniment al tub de combustió o catalitzador.
- ✓ Quan l'equip es troba en funcionament, la seva pressió és d'uns 200 kPa. Per no tenir lesions, tancar la clau del gas portador i desconnectar l'equip en cas que es vulgui fer alguna activitat de manteniment. Esperar que la seva pressió i el flux d'aire tornin a condicions atmosfèriques.

A l'Annex 3 d'aquest treball es mostra un resum de la fitxa de seguretat dels reactius més representatius emprats durant tota l'anàlisi.

7. CONCLUSIONS

Durant els dos mesos que ha durat el període del Treball de Fi de Grau s'han avaluat tots aquells paràmetres de validació que s'havia previst al principi, excepte la selectivitat. S'han seguit tots aquells requisits que es demanen al Reial Decret 3/2023 i els resultats que s'han obtingut en cadascun dels diferents paràmetres han sigut vàlids per donar com a bona aquella característica del mètode. Tan sols hi ha hagut un paràmetre, que en el cas d'un dels dos factors a estudiar, no ens ha donat el resultat que esperàvem. Aquest es tracta de la robustesa. Com a solució, haguéssim pogut tornar a repetir l'experiment per comprovar que no hi havia cap error o sinó, replantejar-ho d'una altra forma per intentar avaluar-la. Això no ha sigut possible a causa de falta de temps.

Una taula resum de tots aquests resultats es pot veure a l'apartat 5.2. d'aquest mateix treball.

Un cop validat el mètode, s'ha pogut aplicar aquesta validació a l'anàlisi rutinària per determinar el Carboni Orgànic Total de les diferents mostres que arriben al laboratori setmanalment. Conseqüentment, es pot concloure que s'ha complert l'objectiu principal d'aquest Treball de Fi de Grau.

A més a més de l'objectiu principal, també he après a desenvolupar una tasca d'aquest tipus des del seu inici fins al seu final. He pogut d'enfrontar-me a un repte totalment nou i treballar amb un equip que desconeixia completament, la qual cosa m'ha servit per ampliar els meus coneixements i poder adquirir més experiència en altres equips que fins ara no havia vist durant la carrera.

Tot aquest procés també m'ha permès conèixer la forma de treballar dia a dia dintre d'un laboratori tant individualment com col·lectivament, i adaptar-me a les diferents precaucions i consideracions a tenir en compte per treballar de forma eficaç i segura.

During the two months that has lasted the period of the Final Degree Project have been evaluated all those parameters of validation that had been foreseen at the beginning, except the selectivity. All the requirements requested in Royal Decree 3/2023 have been followed and the results obtained in each of the different parameters have been valid to give as good that characteristic of the method. There was only one parameter, which in the case of one of the two factors to be studied, did not give us the result we had hoped for. This is about robustness. As a solution, we could have repeated the experiment to check that there was no error or otherwise, to rethink it in another way to try to evaluate it. This has not been possible due to lack of time.

A summary table of all these results can be seen in paragraph 5.2. of this work.

Once the method has been validated, this validation has been applied to routine analysis to determine the Total Organic Carbon of the different samples that arrive at the laboratory weekly. Consequently, it can be concluded that the main objective of this Final Degree Project has been met.

In addition to the main objective, I have also learned to carry out a task of this kind from its start to the end. I have been able to face an entirely new challenge and work with an analyser that I was completely unaware of, which has helped me to broaden my knowledge and gain more experience in other works that I have not seen so far during my career.

This whole process has also allowed me to learn about how to work day by day within a laboratory both individually and collectively, and to adapt to the different precautions and considerations to consider to work effectively and safely.

8. BIBLIOGRAFIA/WEBGRAFIA

- (1) Consorci d'Aigües de Tarragona Pàgina d'inici. <https://www.ccaait.com/> (12 abril, 2023)
- (2) *Total Organic Carbon Analyzer TOC-V CSH/CSN User Manual*; Shimadzu Corporation: Kyoto, Japan. (17 abril, 2023)
- (3) Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 3/2023, del 10 de enero, Por El Que Se Establecen Los Criterios Técnico-Sanitarios De La Calidad del Agua de Consumo, Su Control Y Suministramiento. Bol. Of. Del Estado 2023, 4253-4354, del 11 de enero de 2023. (20 abril, 2023)
- (4) Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, Por El Que Se Establecen Los Criterios Sanitarios de La Calidad Del Agua de Consumo Humano. Bol. Of. Del Estado 2003, 7228–7245, del 8 de febrero de 2003. (20 abril, 2023)
- (5) Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 902/2018, de 20 de julio, Por El Que Se Modifican El Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, Por El Que Se Establecen Los Criterios Sanitarios de La Calidad Del Agua de Consumo Humano, y Las Especificaciones de Los Métodos de Análisis Del Rea. Bol. Of. Del Estado 2018, 77350–77370, del 21 de julio de 2018. (20 abril, 2023)
- (6) Organización Internacional de Normalización (2000). Requisitos que deben cumplir los laboratorios de ensayo y calibración (Norma ISO No. 17025:2000) (27 abril, 2023)
- (7) Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (2022). Guía para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo de aguas. (PARTE I y II) (27 abril, 2023)
- (8) Ácido clorhídrico fumante 37 % ; SDS No. 113386 ; Merck Life Science S.L.: Madrid, Set 24, 2021. (4 maig, 2023)
- (9) Ácido ortofosfórico ; SDS No. 015-011-00-6 ; Sigma Aldrich Química S.L.: Madrid, Gen 28, 2014. (4 maig, 2023)
- (10) TOC Standard 30 mg/L as KHP ; SDS No. RTOCK30 ; Reagecon Diagnostics Ltd.: Shannon, Set 19, 2018. (5 maig, 2023)
- (11) Frases H y P según Reglamento 1272/2008 “CLP”: Clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas. https://www.uv.es/fqlabo/docs/seguridad/frases_h_p.pdf (5 maig, 2023)
- (12) J. Susan Milton. *Estadística para Biología y Ciencias de la Salud*, 3ª edición ampliada; Mc Graw Hill: Madrid, 2001. (8 maig, 2023)
- (13) B. Duffau, F. Rojas, I. Guerrero, L. Roa, L. Rodríguez, M. Soto, M. Aguilera, S. Sandoval; *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos.*, Guía Técnica nº 1; Instituto de Salud Pública de Chile: Santiago, 2010. (8 maig, 2023)
- (14) P.P. Morillas y col-laboradores. *La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una guía para la validación de métodos y temas relacionados*, 1ª edición; Eurachem: 2016. (8 maig, 2023)
- (15) Organización Internacional de Normalización (1993). Statistics – Vocabulary and símbolos. Part 1: Probability and general statistical terms (Norma ISO No. 3534-1:1993) (8 maig, 2023)
- (16) B. Dejaegher, Y.V. Heyden. “Ruggedness and robustness testing”. Review. Journal of Chromatography A. 1158 (2007) 138-157. (8 maig, 2023)

- (17) P. Bedregal, B. Torres, M. Ubillús, P. Mnedoza. *Aplicación de la prueba de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez del método de determinación multielemental en sedimento marino usando el análisis por activación neutrónica instrumental*; Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Química: Lima. (8 maig, 2023)
- (18) L. Ruiz-Maya Pérez, F.J. Martín Pliego. *Estadística. II: Interferencia*, 2ª edición; Editorial AC: Madrid, 2001. (18 maig, 2023)
- (19) D.A. Skoog, D.M. West, F. J. Holler. *Química analítica*, 6a edición; Mc Graw Hill: Guadalajara, 1993. (18 maig, 2023)

ANNEXOS

ANNEX 1. DEFINICIONS

Estació de Tractament d'Aigua Potable (ETAP). Conjunt d'infraestructures on es tracta l'aigua de forma que aquesta sigui apta per al consum humà. Incloses les dessalinitzadores (IDAM) i les plantes de tractament d'abastiment pròpies no connectades a la xarxa de distribució pública.

Xarxa de distribució. Conjunt de canonades dissenyades per a la distribució de l'aigua de consum des de l'ETAP o des dels dipòsits de sortida, distribució o regulació fins a l'aixeta del consumidor.

Validació. Confirmació, a través de l'examen i aportació d'evidències objectives, de què es compleixen els requisits particulars per a un ús específic previst.

Valor paramètric. Nivell màxim o mínim fixat per a cadascun dels paràmetres a controlar.

Carboni Total (CT). Quantitat de carboni en forma de carboni orgànic, inorgànic i elemental present en l'aigua.

Carboni Inorgànic Total (CIT). Suma del carboni en forma de carboni elemental, diòxid de carboni total, monòxid de carboni, cianurs, cianats i de tiocianats presents a l'aigua.

Interferència. Substància que causa un error sistemàtic en la determinació de l'anàlit d'una magnitud relativa igual o superior a un valor establert.

R² ajustat. Percentatge de variació de la variable dependent que és explicat col·lectivament per totes les variables independents.

Error típic. Interval de confiança respecte a la fiabilitat dels càlculs realitzats sobre una mostra. Valor que quantifica quant de lluny es troben els valors de la mitjana dels resultats.

Biaix. Diferència entre l'esperança matemàtica i el valor del paràmetre que estima.

ANNEX 2. TOC-metre

L'equip² es veu esquematitzat en les següents fotografies, de la Figura 9 a la 14.

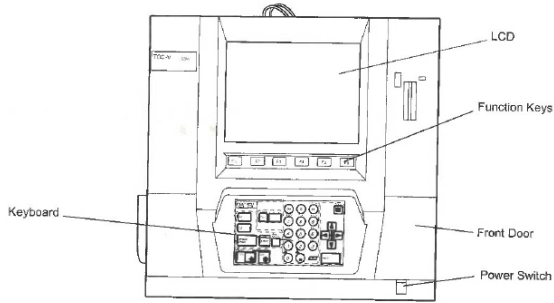


Figura 9. Vista davantera de l'equip.

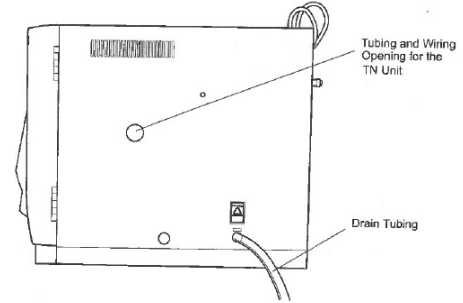


Figura 10. Part lateral dreta de l'equip.

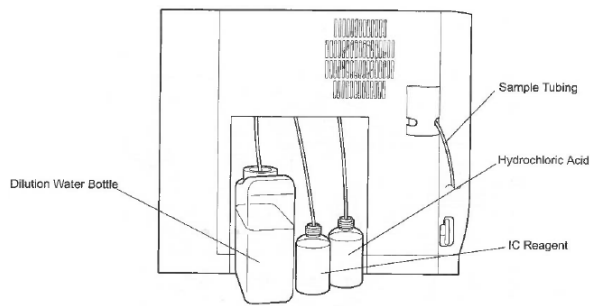


Figura 11. Part lateral esquerra de l'equip.

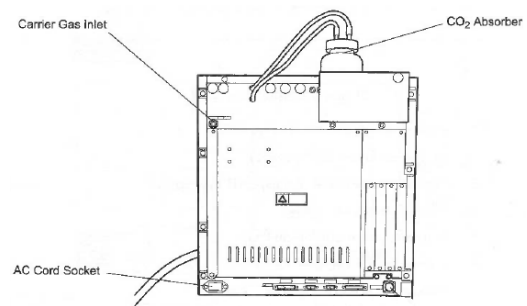


Figura 12. Part posterior de l'equip.

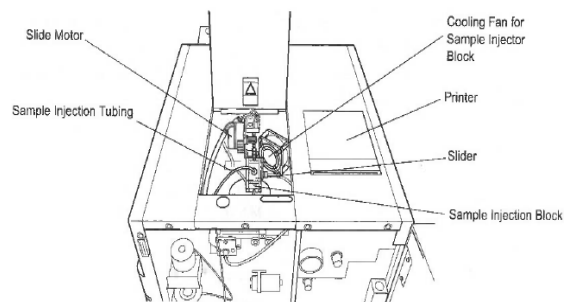


Figura 13. Part superior interior de l'equip.

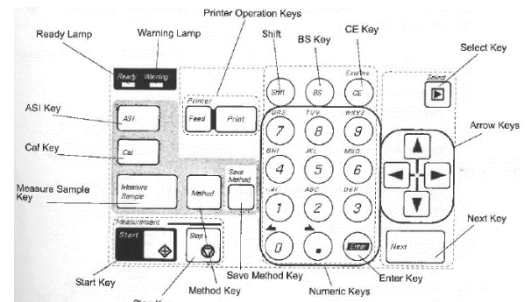


Figura 14. Teclat de l'equip.

Una representació de les parts que componen l'equip es mostra a continuació a la Figura 15.

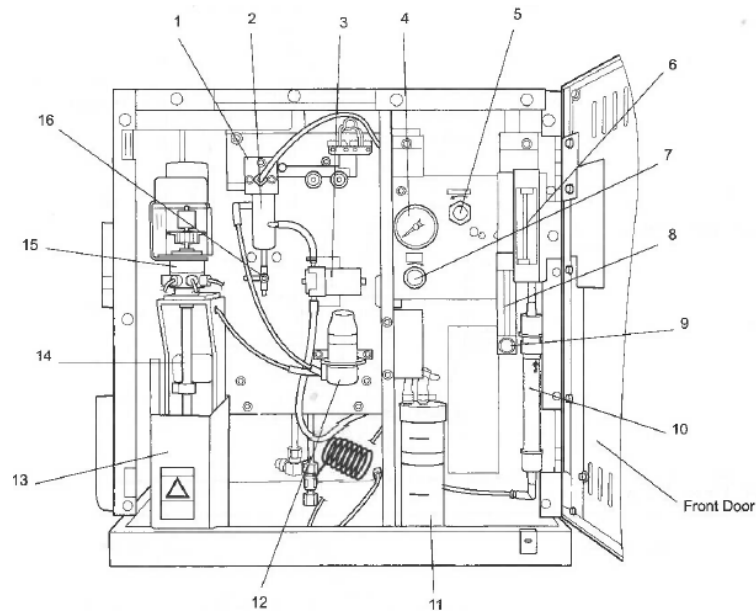


Figura 15. Representació del TOC-metre per dintre.

Les parts enumerades són:

1. Injecció lliscant de la mostra
2. Recipient de reactiu CI
3. Valvula solenoide (per al CI)
4. Manòmetre indicador de la pressió del gas transportador
5. Rosca per ajustar el flux del gas transportador
6. Mesurador/Indicador de la pressió del gas transportador
7. Rosca per ajustar la pressió del gas transportador
8. Cabalímetre de gas de barboteig (opcional)
9. Rosca per ajustar el cabal de gas de barboteig (opcional)
10. *Scrubber*
11. Humidificador
12. Bomba (per al CI)
13. Coberta bomba xeringa
14. Xeringa de 5 mL
15. Valvula de 8 ports
16. Valvula de 3 camins

ANNEX 3. FITXES DE SEGURETAT

Àcid clorhídric 37 %

Data de revisió: 24.09.2021

Nom del reactiu: Àcid clorhídric fumant 37 %⁸

Casa comercial: Merck Life Science S.L.

Número CAS: 7647-01-0

Identificació de perills: Classificació segons el Reglament (CE) 1272/2008

- Corrosiu per a metalls, Categoria 1.
- Corrosió cutània, Categoria 1B.
- Lesions oculars greus, Categoria 1.
- Toxicitat específica en determinats òrgans – exposició única. Categoria 3.

Pictogrames :



Figura 16. Corrosiu.



Figura 17. Perill.

Frases de perill (Frases H)¹¹ :

H290. Pot ser corrosiu per als metalls.

H314. Provoca cremades greus a la pell i lesions oculars greus.

H318. Provoca lesions oculars greus.

H335. Pot irritar les vies respiratòries.

Frases d'advertència (Frases P)¹⁰ :

P234. Conservar únicament al recipient original,

P261. Evitar respirar la pols, el fum, el gas, la boira, els vapors o l'aerosol del reactiu.

P271. Utilitzar només en exteriors o en un lloc ben ventilat.

P280. Portar guants, roba, ulleres i màscara de protecció.

P303 + P361 + P353. En cas de contacte amb la pell o pèl, treure's immediatament la roba contaminada i netejar-se la pell amb aigua o dutxar-se.

P305 + P351 + P338. En cas de contacte amb els ulls, netejar-se curosament amb aigua durant una estona. Si se'n porten i és possible, treure's les lents de contacte.

Primers auxilis:

En cas que sigui inhalat, respirar aire fresc i trucar al metge.

En cas de contacte amb la pell, treure immediatament tota la roba contaminada i netejar-se la pell amb aigua o dutxar-se. Trucar al metge.

En cas de contacte amb els ulls, netejar amb abundant aigua un mínim de 15 minuts al rentar ulls. Treure les lents de contacte si és possible. Trucar al metge.

En cas d'ingestió, beure un màxim de dos gots d'aigua i evitar el vòmit (perill de perforació). No procedir a proves de neutralització. Trucar al metge.

Manipulació i emmagatzematge:

Tipus d'emmagatzematge TRGS 510. 8B. Materials corrosius perillosos, no combustibles.

No emprar recipients metàl·lics.

Mantenir el recipient ben tancat.

Mantenir la temperatura d'emmagatzematge recomanada a l'etiqueta del producte.

Estabilitat i reactivitat:

El producte és químicament estable sota condicions normals (a temperatura ambient).

Pot donar una reacció exotèrmica amb amines, permanganat de potassi, halogenats, òxids de semimetalls, hidrurs de semimetalls, aldehids i èter vinil metàl·lic.

Perill d'ignició o de formació de gasos o vapors combustibles amb carburs, Li_4Si i fluor.

Despreniment de gasos o vapors perillosos amb alumini, hidrurs, formaldehid, metalls, solucions fortes d'hidròxids alcalins i sulfurs.

Risc d'explosió amb metalls alcalins i àcid sulfúric concentrat.

Àcid fosfòric 85 %

Data de revisió: 28.01.2014

Nom del reactiu: Àcid ortofosfòric⁹

Casa comercial: Sigma Aldrich Química S.L.

Número CAS: 7664-38-2

Identificació de perills: Classificació segons el Reglament (CE) 1272/2008

- Corrosiu per a metalls, Categoria 1.
- Corrosió cutània, Categoria 1B.

Pictogrames:



Figura 18. Corrosiu.

Frases de perill (Frases H) ¹⁰:

H290. Pot ser corrosiu per als metalls.

H314. Provoca cremades greus a la pell i lesions oculars greus.

Frases d'advertència (Frases P) ¹⁰:

P280. Portar guants, roba, ulleres i màscara de protecció.

P305 + P351 + P338. En cas de contacte amb els ulls, netejar-se curosament amb aigua durant una estona. Si se'n porten i és possible, treure's les lents de contacte.

P310. Trucar immediatament a un centre d'informació toxicològica o a un metge.

Primers auxilis:

En cas que sigui inhalat, respirar aire fresc i trucar al metge. Si la persona no respira, donar-li respiració artificial.

En cas de contacte amb la pell, treure immediatament tota la roba contaminada i netejar-se la pell amb aigua o dutxar-se. Trucar al metge.

En cas de contacte amb els ulls, netejar amb abundant aigua un mínim de 15 minuts al rentar ulls. Treure les lents de contacte si és possible. Trucar al metge.

En cas d'ingestió, evitar el vòmit (perill de perforació) i no donar-li res a la persona si es troba inconscient. No procedir a proves de neutralització. Trucar al metge.

Manipulació i emmagatzematge:

Mantenir el recipient ben tancat en un lloc sec i ben ventilat.

Tancar curosament el recipient després de ser usat i mantenir-lo en posició vertical per evitar possibles pèrdues.

Estabilitat i reactivitat:

El producte és químicament estable sota condicions normals (a temperatura ambient).

No compatible amb bases fortes i metalls en pols.

Patró estàndard de 100 mg C/L REAGECON TOC 100

Data de revisió: 19.09.2018

Nom del reactiu: TOC STANDARD 30 mg C/L ¹⁰

Casa comercial: Reagecon Diagnostics Ltd.

Número CAS: No en té.

Identificació de perills: Classificació segons el Reglament (CE) 1272/2008

El producte no s'ha classificat de conformitat amb el reglament CLP (*Classification, Labelling and Packaging Regulation*).

Pictogrames: El producte no és considerat una solució perillosa.

Primers auxilis:

En cas de que sigui inhalat, administrar aire fresc. Trucar al metge si es considera.

Generalment, el producte no provoca irritació cutània.

En cas de contacte amb els ulls, netejar els ulls durant una estona amb aigua abundant.

En cas d'ingestió, trucar a un metge si es considera.

Manipulació i emmagatzematge:

No es requereixen mesures especials de les habituals a qualsevol laboratori.

ANNEX 4. DADES DE LES RECTES DE CALIBRATGE FETES

Taula 13. Pendent, coeficient de correlació i coeficient de determinació de totes les rectes de calibratge anomenades TCx.

Recta de calibratge	Coeficient de correlació	Coeficient de determinació	Pendent
TC 0	0,9999	0,9998	6,112
TC 1	0,9998	0,9996	6,256
TC 2	0,9997	0,9993	6,141
TC 3	0,9996	0,9992	6,323
TC 4	0,9999	0,9999	6,295
TC 5	0,9990	0,9977	6,587
TC 6	0,9999	0,9997	6,394
TC 7	0,9998	0,9995	6,357
TC 8	0,9995	0,9988	6,553
TC 9	0,9999	0,9998	6,421

A la Figura 19 i 20 es mostren dos exemples de gràfics de residuals de la recta de calibratge TC 0 i TC 6.

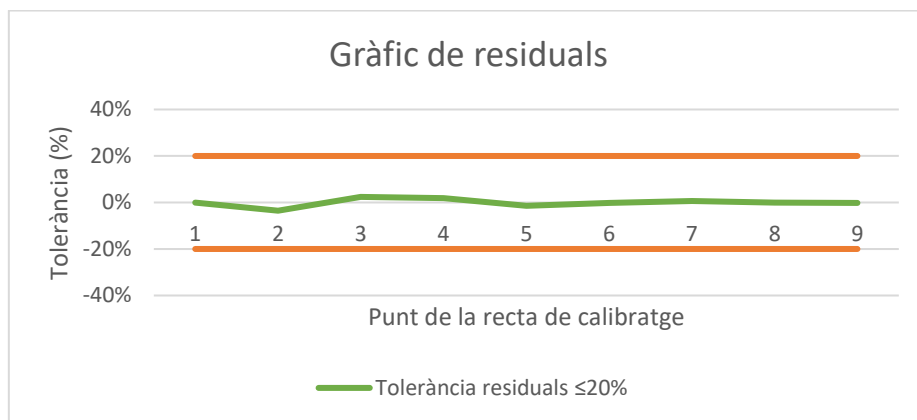


Figura 19. Gràfic de residuals de la TC 0 del 18/04/2023.

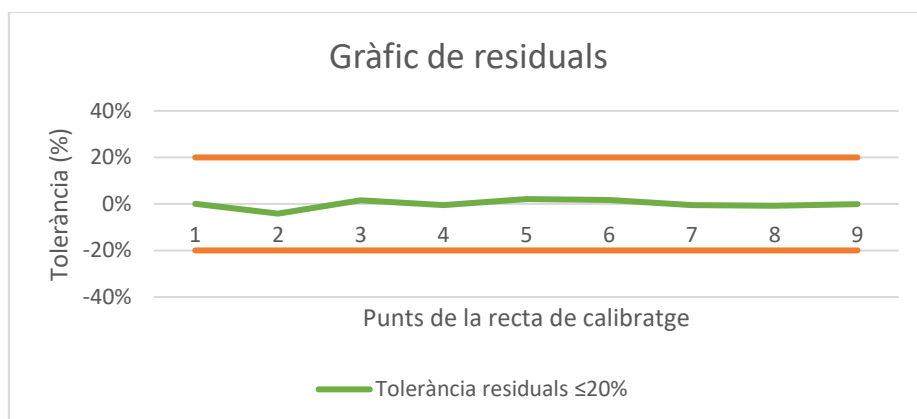


Figura 20. Gràfic de residuals de la TC 6 del 02/05/2023.

ANNEX 5. CÀLCUL DETALLAT DE LA F_{cal} PER A L'AVALUACIÓ DE LA ROBUSTESA

Per avaluar la robustesa d'un mètode s'aplica un test F de *Fisher*. En aquest Annex es pretén explicar detalladament com es realitza aquest test.

En ambdós factors, tant l'analista com el dia, s'estudia si la mitjana poblacional (μ) dels seus valors presenta diferències significatives. Per fer això, es plantegen dues hipòtesis: la hipòtesi nul·la (H_0), que diu que no hi ha diferències significatives entre les mitjanes i, per tant, els resultats són reproduïbles, i la hipòtesi alternativa (H_1), que sí que presència diferències significatives i dona els resultats com a no reproduïbles. Es comença el test donant com a vàlida la hipòtesi nul·la.

Dels diferents resultats, es calcula la suma total dels seus quadrats, la suma de quadrats entre cada grup i la suma de quadrats dintre de cada grup. Després es busca el valor de la F_{cal}.

$$F_{cal} = \frac{\frac{\text{Suma de quadrats entre grups}}{\text{Graus de llibertat}}}{\frac{\text{Suma de quadrats dintre del grup}}{\text{Graus de llibertat}}}$$

En primer lloc, s'estudia el factor analista. Els resultats amb què es treballa es veuen a la Taula 14.

Taula 14. Resultats per a l'estudi de la F_{tab} del factor analista.

Analista 1	Analista 2
1,352	1,379
1,321	1,396
1,463	1,508
1,344	1,514
Mitjana = 1,370	Mitjana = 1,449

La mitjana de tots els resultats és d'1,409. La m = 2 (nombre d'analistes) i la n = 4 (nombre de resultats per analista).

$$\begin{aligned} SQ_{Entre} &= (1,370 - 1,409)^2 + (1,370 - 1,409)^2 + (1,370 - 1,409)^2 + (1,370 - 1,409)^2 \\ &\quad + (1,449 - 1,409)^2 + (1,449 - 1,409)^2 + (1,449 - 1,409)^2 \\ &\quad + (1,449 - 1,409)^2 = 0,0125 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} SQ_{Dintre} &= (1,352 - 1,370)^2 + (1,321 - 1,370)^2 + (1,463 - 1,370)^2 + (1,344 - 1,370)^2 \\ &\quad + (1,379 - 1,449)^2 + (1,396 - 1,449)^2 + (1,508 - 1,449)^2 \\ &\quad + (1,514 - 1,449)^2 = 0,0275 \end{aligned}$$

Per tant,

$$F_{tab} = \frac{\frac{\text{Suma de quadrats entre grups}}{\text{Graus de llibertat, } m - 1}}{\frac{\text{Suma de quadrats dintre del grup}}{\text{Graus de llibertat, } m(n - 1)}} = \frac{\frac{0,0125}{1}}{\frac{0,0275}{6}} = 2,73$$

A continuació, s'estudia el factor dia. Els resultats amb què es treballa es veuen a la Taula 15.

Taula 15. Resultats per a l'estudi de la F_{tab} del factor dia.

Dia 1	Dia 2
1,352	1,463
1,321	1,344
1,379	1,508
1,396	1,514
Mitjana = 1,362	Mitjana = 1,457

La mitjana de tots els resultats és d'1,409. La m = 2 (nombre de dies) i la n = 4 (nombre de resultats per dia).

$$\begin{aligned} \text{SQEntre} &= (1,362 - 1,409)^2 + (1,362 - 1,409)^2 + (1,362 - 1,409)^2 + (1,362 - 1,409)^2 \\ &\quad + (1,457 - 1,409)^2 + (1,457 - 1,409)^2 + (1,457 - 1,409)^2 \\ &\quad + (1,457 - 1,409)^2 = 0,0181 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SQDintre} &= (1,352 - 1,362)^2 + (1,321 - 1,362)^2 + (1,379 - 1,362)^2 + (1,396 - 1,362)^2 \\ &\quad + (1,463 - 1,457)^2 + (1,344 - 1,457)^2 + (1,508 - 1,457)^2 \\ &\quad + (1,514 - 1,457)^2 = 0,0219 \end{aligned}$$

Per tant,

$$F_{\text{tab}} = \frac{\frac{\text{Suma de quadrats entre grups}}{\text{Graus de llibertat, } m - 1}}{\frac{\text{Suma de quadrats dintre del grup}}{\text{Graus de llibertat, } m(n - 1)}} = \frac{\frac{0,0181}{1}}{\frac{0,0219}{6}} = 4,95$$

