



**DESENVOLUPAMENT D'UN MÈTODE PER ELIMINAR LA  
MATÈRIA ORGÀNICA CONTINGUDA EN RESIDUS AQUOSOS PER  
A LA DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT EN NITRATS I NITRITS  
INORGÀNICS PER CROMATOGRÀFIA IÒNICA**

---

Estudiant: Aleix Masià Porres

Grau en Química (URV).

Correu electrònic: [aleix.masia@estudiants.urv.cat](mailto:aleix.masia@estudiants.urv.cat)

Tutora acadèmica: Maria Àngels Serra Albet

Tutora professional: Isabel Barrena Bravo

Empresa: SARPI-VEOLIA Constantí



## AGRAÏMENTS

M'agradaria agrair a Sarpi-Veolia Constantí com a empresa i a títol personal a la Isabel Barrena Bravo i l'equip de laboratori de Sarpi Constantí el deixar-me fer el treball en el seu laboratori, ajudar-me durant el procés, assessorar-me i assistir-me durant la fase experimental del treball i també pels consells a l'hora d'elaborar la memòria.

He estat molt a gust treballant al costat vostre tant en les pràctiques com fent el treball i us estaré agraït sempre per la vostra hospitalitat.

També agrair a la meva tutora Àngels Serra Albet per la seva guia i ajut per a realitzar aquest treball.

Sense l'ajuda de les dues parts aquest treball no s'hauria pogut realitzar. Gràcies.

## ACRÒNIMS

**TOC:** En anglès "*Total Organic Carbon*" es refereix al carboni total present en una mostra analitzada.

**IC<sup>1</sup>:** En anglès "*Inorganic Carbon*" fa referència al carboni en forma de substàncies inorgàniques, principalment carbonats.

**IC<sup>2</sup>:** De l'anglès "*Ion Chromatography*" és l'acrònim de cromatografia iònica. També es pot trobar **ICS** que es refereix a "*Ion Chromatography System*" que seria el cromatògraf.

**NPOC:** De l'anglès "*Non Purgable Organic Carbon*" i és el carboni orgànic d'una mostra que no és volàtil.

**PCS:** Acrònim de "*Poder Calorífic Superior*". El poder calorífic superior és el calor total després en la combustió completa d'una mostra quan el vapor d'aigua originat es troba condensat.

**RFX:** Acrònim de la tècnica "*Fluorescència de raigs X*". Tècnica de caracterització d'una mostra. També es pot posar com **XRF**.



## ÍNDEX

<b>1. INTRODUCCIÓ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. FONAMENTS TEÒRICS.....</b>	<b>3</b>
2.1 TOC .....	3
2.2 CROMATÒGRAF IÒNIC DIONEX ICS-1000T .....	4
2.2.1 CALIBRACIÓ DEL CROMATÒGRAF.....	5
2.3 TOC-L CSH/CSN SCHIMADZU.....	6
2.3.1 CALIBRACIÓ DEL TOC .....	6
2.4 PURELAB CLASSIC.....	8
<b>3. POSSIBLES SORBENTS.....</b>	<b>9</b>
3.1 CARBÓ ACTIVAT.....	9
3.2 FILTRES ONGUARD II RP.....	10
3.3 FILTRES STRATA.....	11
<b>4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.....</b>	<b>12</b>
4.1 PROCEDIMENT ANÀLISI PREVI.....	12
4.2 FILTRES ONGUARD II RP.....	14
4.3 CARBÓ ACTIVAT.....	17
4.4 FILTRES STRATA.....	18
<b>5. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS.....</b>	<b>21</b>
<b>6. CONCLUSIONS.....</b>	<b>23</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>24</b>



## 1. INTRODUCCIÓ

La planta de gestió de residus especials SARPI-Veolia té com activitat principal la combustió de residus que no poden ser destinats a altres destins com una depuradora, i d'aquesta manera s'evita que tots els residus principalment provinents de la indústria química i bioquímica acabin en un abocador massiu que afavoreix la contaminació de la terra i del medi ambient.

Mitjançant la combustió dels residus que arriben a l'empresa a un forn que es troba a una temperatura estable al voltant de 800-900°C, les emissions que surten del forn en forma de gas no contenen restes orgàniques i són filtrades per evitar l'emissió de substàncies inorgàniques perilloses pel medi com poden ser àcids com el clorhídric o el fluorhídric.

Pel que fa a les cendres també es tracten i s'analitzen per a tractar-les de la forma més eficient (tant econòmica com ecològicament) possible i els líquids resultants de la filtració dels residus són tractats per a poder ser transvasats a la depuradora de Vila-seca o en el cas de no poder ser, a una tercera empresa que se n'encarrega d'acabar de tractar i eliminar les aigües.

Per assegurar que els contaminants que surten del procés estan controlats i es prenen les mesures preventives necessàries per a complir amb la normativa vigent, es miren de les mostres que arriben a la planta els contaminants que la conformen.

Aquests contaminants són molt diversos, des de les sals o metalls presents en la mostra, halògens i el que ens interessa en aquest treball, els nitrats i nitrits. En el cas dels nitrats i nitrits i al contrari que en el cas dels halogenurs, es miren només els nitrats i nitrits solubles en aigua, és a dir els nitrats i nitrits inorgànics.

Per a determinar els nitrats i nitrits d'una mostra en primer lloc s'utilitza una tira reactiva de nitrats i nitrits que es torna rosa al contacte amb una mostra aquosa amb nitrats o nitrits dissolts. Aquesta tira ens permet la semi-quantificació dels nitrats i nitrits de la mostra i en el cas que la tira ens indiqui una concentració superior a 500 ppm fem una cromatografia iònica de la mostra a partir d'una dilució prèviament elaborada.

És en la cromatografia iònica on radica el problema a tractar, doncs la majoria de les mostres (per no dir totes les mostres) que venen a l'empresa presenten càrrega orgànica. Aquesta càrrega orgànica afecta a la columna cromatogràfica, fent que els temps de retenció es modifiquin amb el temps fins que es considera que la columna ja no fa la seva funció de forma adequada i cal canviar-la per una nova; fet que és car i costós a nivell de temps doncs cal tornar a calibrar i estandarditzar el mètode un cop s'instal·la la nova columna.

Amb les mostres on s'analitzen halogenurs o anions com ara els sulfats no ens afecta la càrrega orgànica de la mostra degut a que explosionem la mostra amb un disgregador a 30 bars de pressió d'oxigen. Això fa que tota la matèria orgànica es combustioni i per tant no queda matèria orgànica quan injectem al cromatògraf.



Per tant, l'objectiu d'aquest treball és elaborar un mètode on, mitjançant un sorbent que retengui la càrrega orgànica de la mostra sense retenir els nitrats i nitrits, poder fer la cromatografia iònica sense perjudicar l'estat de la columna i allargar la vida d'aquesta.

També es tindran en compte aspectes clau com el temps transcorregut en l'anàlisi, ja que l'empresa requereix d'una certa velocitat en el procés d'anàlisi d'una cisterna o d'una mostra comercial.



## 2. FONAMENT TEÒRIC

### 2.1 TOC

Les sigles TOC fan referència al Carboni Orgànic Total, que ens indica la quantitat de carboni orgànic que presenta una mostra, que es calcula a partir de la quantitat de diòxid de carboni alliberat al oxidar la matèria orgànica en condicions específiques. Tot i ser la que a nosaltres ens interessa, hi ha diferents mesures relacionades amb el TOC que val la pena discutir la seva importància abans de continuar amb el funcionament de l'aparell i la metodologia per a trobar el TOC. Dintre de les mesures de carboni tenim:

- TC: Carboni total. És tant el carboni orgànic com l'inorgànic. En ocasions ens pot interessar però no és una informació realment rellevant a nivell de contaminants, però ens pot servir per a calcular el TOC. Es fa introduint la mostra a un tub de combustió i escalfant a 680°C amb un catalitzador oxidant i el CO<sub>2</sub> que es genera (que és el que es mesura) s'arrossega mitjançant un gas portador.
- IC: Carboni inorgànic. Es troba mitjançant una acidificació a pH 2-3 de la mostra, de forma que tots els carbonats es descomponen en CO<sub>2</sub> i posteriorment mesurem quant CO<sub>2</sub> surt del procés. Aquesta mesura juntament amb el TC ens dona un valor del TOC:  $TOC = TC - IC$ . Aquesta expressió és bona sobretot quan el percentatge de carboni inorgànic present en la mostra no és molt elevat, ja que sinó la diferència pot donar problemes per a calcular el TOC degut a l'error en la mesura.
- NPOC: Carboni orgànic no purgable. Fa referència al carboni orgànic no volàtil de la mostra. El que es fa és el mateix que en el IC, s'acidifica per eliminar el carboni inorgànic però en aquest cas es mesura el carboni restant a la mostra després del procés d'acidificació i purga. Com s'utilitza un gas portador els compostos volàtils ja marxaran evaporats, així que ens quedarà el carboni no purgable. En la majoria d'articles però, es considera aquesta metodologia la forma de mesurar el TOC, sobretot en mostres on es sap que no hi ha una alta presència de carboni volàtil.

En el nostre cas fem el mètode del NPOC, considerant que la dilució 1:1000 preparada a partir d'una mostra aquosa no presenta gaire concentració de carboni volàtil que ens estigui modificant el valor obtingut de TOC en comparació al real. A més, la concentració de carboni pot arribar a ser relativament baixa quan fem dilucions tant elevades, així que calcular el TOC a partir de TC i IC pot donar problemes amb els marges d'error de les mesures.



## 2.2 CROMATÒGRAF IÒNIC DIONEX ICS-1000T.

La cromatografia consisteix en la separació i posterior detecció dels diferents soluts d'una dissolució a partir de la diferent capacitat de interacció entre els contaminants de la dissolució i les diferents molècules d'una columna d'intercanvi iònic. D'aquesta manera cada solut queda retingut un temps diferent als altres i permet identificar de quin solut es tracta i fins i tot quantificar-lo.

En el cas de la cromatografia d'intercanvi iònic o cromatografia iònica que és la que tenim disponible al laboratori, aquest cromatògraf separa els ions (tant anions com cations) mitjançant la retenció d'aquests amb reïnes dins de la columna que donen intercanvi iònic. Aquest intercanvi iònic és completament reversible i per tant el solut pot seguir sent transportat per la fase mòbil que en el nostre cas es tracta d'una solució de carbonat i bicarbonat de sodi. La solució mòbil és de carbonat i bicarbonat perquè ens interessa una fase mòbil amb pH bàsic per tal d'assegurar que tots els contaminants a analitzar estiguin ionitzats i no formant sals que en medi àcid siguin poc solubles o problemàtiques. D'aquesta manera ens assegurem que es retenen en la columna i es dona separació en el cromatògraf.

Finalment, un cop arriben els soluts al detector (en el nostre cas tenim un conductímetre) es detecta tant l'inici com final, i la intensitat del pic (és a dir, l'àrea sota la corba i entre la línia base).

El nostre aparell està preparat i calibrat per a detectar fluorurs, clorurs, nitrits, bromurs, nitrats, sulfats i iodurs. En el nostre cas ens interessen els nitrats i nitrits, i la resta de pics els obviarem, tot i que per a l'anàlisi complet de la mostra són rellevants i cal tenir-los en compte i de fet ja es miren aquests elements en el RFX per a saber si cal realitzar una cromatografia.

Pel que fa a la columna, és una AS14. Aquesta columna (com moltes d'altres) presenta una fase estacionària polimèrica (en concret de polivinilbenzè) i uns radicals que són grups funcionals que tenen la missió de retenir els soluts presents en la dilució (en aquest cas en la columna AS14 es tracta de grups amino quaternaris polifuncionalitzats per tal que hi hagi grups aniònics i catiònics per a retenir ambdós tipus d'ions).

Tot i que no he trobat ni en la fitxa de la columna ni en cap article el perquè exacte la matèria orgànica empitjora la eficàcia de la columna cromatogràfica, puc a partir de conèixer l'estructura de la columna i de saber el tipus de compost que es pot introduir en la columna, deduir la possible afectació de la columna degut a la matèria orgànica. La matèria orgànica en la columna pot dificultar la separació dels pics de dues formes:

- Pot quedar atrapada en la columna: La columna està molt empaquetada i les vies per on circula la solució a analitzar amb els analits corresponents. Si hi ha compostos orgànics que tenen cadenes llargues o són força voluminosos poden quedar apresats per la columna, fent que les rutes a través de la columna siguin més estretes encara i dificultin més la obtenció d'una separació bona i eficient,



a més que propiciarà un augment dels temps de retenció modificant la analítica obtinguda.

- Pot modificar químicament la columna: A l'hora que els compostos iònics queden atrets temporalment pels grups funcionals del diluent, la matèria orgànica (sobretot la hidròfoba o més apolar) pot veure's lligada a l'estructura polimèrica del polidivinilbenzè, que és el polímer que forma l'estructura principal de la columna. Això afegeix punts d'interacció amb el solut, sobretot si tenim espècies amfipàtiques que poden formar enllaços amb substàncies carregades degut a la polaritat que presenten en un dels "caps" moleculars hidròfils. Aquestes modificacions poden comportar des de temps de retenció més elevats fins a canvis en el perfil cromatogràfic, punt a partir del qual segurament caldrà canviar la columna.

### 2.2.1 CALIBRACIÓ DEL CROMATÒGRAF

La calibració inicial del cromatògraf i la validació del mètode de càlcul de concentracions a partir de la integració dels pics del cromatograma es va realitzar per una tècnica externa al laboratori, establint 3 mètodes: Rang 1 (concentracions de nitrats i nitrits fins a 1ppm), Rang 10 (Concentracions de nitrats, nitrits i fluor fins a 4 ppm, bromurs fins a 6ppm i clorurs, sulfats i iodurs fins a 10ppm) i Rang 100 (Concentracions de nitrats, nitrits i iodurs fins a 60 ppm, fluorur fins a 30ppm, clorur fins a 80ppm, bromurs fins a 40ppm i sulfats fins a 100 ppm).

Per tal d'assegurar que les mesures que es realitzen al cromatògraf són adequades i que els temps de retenció segueixen bé, setmanalment es passen uns patrons multielement amb tots els contaminants que s'analitzen en la cromatografia per tal de veure que segueixen dins dels valors esperats amb un marge d'error. Aquest marge d'error depèn de la recta que s'utilitzi i de la concentració del patró passat. Habitualment es passen patrons de 0,5ppm de nitrats i nitrits i multielementals de 3ppm i de 20ppm.

Un cop passats els patrons (per triplicat) es calcula la diferència respecte el valor teòric que hauria de donar i s'estableixen uns factors setmanals. Si algun dels patrons ens dona un valor discrepant estadísticament respecte els altres caldrà repetir totes les mesures.



### 2.3 TOC-L CSH/CSN SCHIMADZU

El TOC-L de Shimadzu consisteix d'un aparell amb un forn que segons el mètode pot arribar fins els 800°C on posteriorment a tot el pretractament a que la màquina sotmet la mostra (per exemple la injecció d'àcid clorhídric per tal d'eliminar el carboni inorgànic si es mesura el NPOC) s'oxida mitjançant la combustió amb l'aire (l'aire que s'utilitza és un aire en bombona que es sap que no conté CO<sub>2</sub> per tal d'assegurar que la mesura no està falsejada) i es mesura el CO<sub>2</sub> en el cas del carboni per a obtenir un pic que el software instal·lat integra i dona un valor que associat a una recta patró que s'ha introduït al programa amb anterioritat ens retorna un valor en mg/L de carboni orgànic de la mostra. Com les mostres que analitzem són aquoses i a totes es duen a terme dilucions elevades (1:1000 en la majoria) considerem que la densitat és d'1 kg/L, i per tant, els mg/L els equivaem a ppm de carboni orgànic en la mostra.

També tenim un segon mòdul que permet fer el mateix anàlisi del carboni total orgànic i demés però en substàncies en estat sòlid.

Aquest aparell ens permet no només trobar el TOC de la mostra que ens interressi (ja hem vist que realment el que mesurem és el NPOC) sinó que també ens permet obtenir el valor de nitrogen total que té la mostra, que a efectes pràctics d'aquest treball no ens interessa però si que es rellevant en un punt: la neteja de l'equip.

Cal tenir en compte que el treball es realitza en un laboratori d'una empresa que està en funcionament i per a moltes mostres es requereix saber el nitrogen total ja que és un paràmetre que a nivell ambiental i de control de contaminants és important. Els detectors de carboni i nitrogen són diferents, però no ho son el tub per on l'instrument agafa mostra ni els conductes interns per on passa abans d'anar cap a un o altre forn/detector. Per tant, si passen mostres per l'instrument abans de realitzar una mesura de TOC, aquesta mesura es pot veure adulterada per la matèria orgànica acumulada en els tubs/sistema que comparteixen ambdós mètodes i per tant cal realitzar diverses mesures de blanc (aigua ultrapura) fins a que el valor de NPOC del blanc sigui prou proper a 0 com per a poder afirmar amb certesa que la mesura de la mostra és real.

#### 2.3.1 CALIBRACIÓ DEL TOC

Cal diferenciar entre la realització de les rectes patró del TOC i la calibració de l'aparell. En el primer cas el que fem és modificar el mètode de càlcul del software mitjançant la realització d'una recta de referència a partir de patrons de carboni. En el cas del mètode que s'utilitza en el laboratori, les rectes patró es realitzen mitjançant patrons de 0, 2, 5 i 10 ppm per a la recta de concentracions baixes i patrons de 5, 10, 40, 80 i 100 ppm per a la recta de concentracions més elevades. Totes aquestes mostres es preparen a partir d'una solució mare de 1000 ppm de carboni que s'elabora a partir d'una solució de ftalat potàssic.

Aquestes rectes un cop validades i observat que la linealitat és bona s'utilitzen com a base del càlcul per a obtenir els ppm de carboni orgànic que tindrà una mostra



introduïda. Ara bé, l'instrument no és perfecte i segons passen els dies pot veure's afectat el resultat que dona respecte d'una mateixa mostra. Per tant, el que es fa és el càlcul d'un factor de correcció per a cadascuna de les rectes per a cada setmana (o més sovint si s'observa alguna anomalia amb els resultats obtinguts) a partir de passar patrons de concentració coneguda i veure la desviació respecte al valor teòric esperat amb la recta.

Es solen passar patrons de 0,65; 5; 20 i altres concentracions en ppm per tal d'anar comprovant que les mesures són correctes i un cop a la setmana es recalculen els factors de les rectes.

Finalment, tot i no tractar-se d'una calibració com a tal però si que és una pràctica per a propiciar el correcte funcionament de l'instrument, tots els dies a falta d'una hora per a que es tanqui l'aparell es passa aigua de forma continuada per tal de netejar el sistema i evitar que s'acumuli matèria orgànica que després falsegi resultats.

## 2.4 PURELAB CLASSIC

La màquina que s'utilitza per a purificar l'aigua per a que arribi al nivell d'aigua ultrapura tipus I amb una conductivitat de aproximadament  $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  és la PURELAB CLASSIC.

En el cas del laboratori de l'empresa tenim el PURELAB CLASSIC UV, que és un purificador amb tractament UV i per tant hi ha certa eliminació bacterial alhora que hi ha eliminació de partícules, compostos inorgànics i TOC. En aquest cas el model que tinc a la meva disposició em garanteix:

- Composts inorgànics: Una resistivitat de  $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ . Cal pensar que la resistivitat és indicativa de la presència de partícules carregades o conductores i quan més elevada menys conductors hi ha al medi (és a dir, aigua més pura).
- Composts orgànics: L'aigua ultrapura que surt del PURELAB CLASSIC UV té entre 1 i 3 ppb de TOC.
- Bactèries:  $<0,1$  CFU/mL. CFU són unitats formadores de colònia.
- pH: El pH de l'aigua és de 7 (neutre).
- Partícules: Pot haver-hi partícules de fins a  $0,2\mu\text{m}$ .
- Consum diari màxim: 120L/dia. El caudal màxim és de 2L/min.

El mecanisme que té l'instrument és, esquemàticament el de la Figura 1.

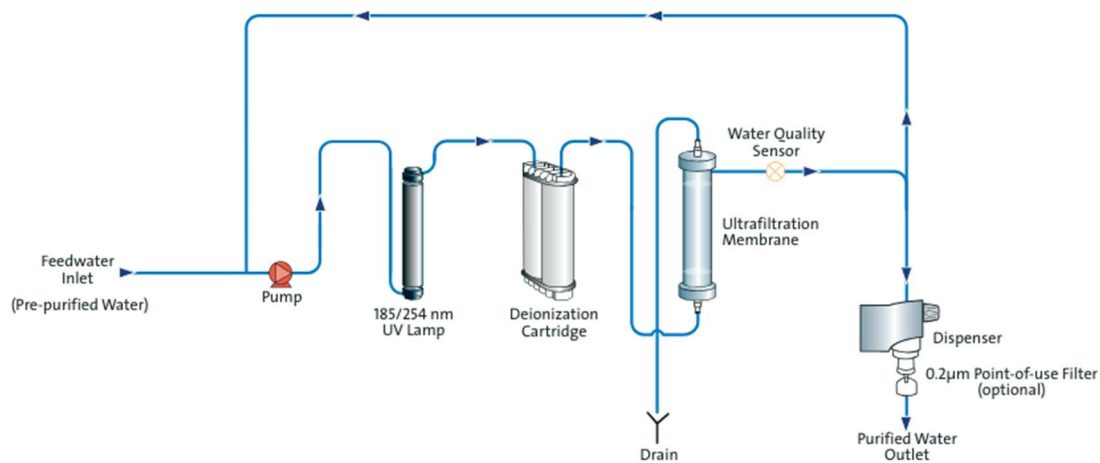


Figura 1. Funcionament del *Purelab Classic UV*.



### 3 POSSIBLES SORBENTS

#### 3.1 Carboni Actiu

El carboni actiu és una espècie àmpliament utilitzada com a sorbent en molts àmbits de la química analítica, ja sigui per a captar gasos per a posteriors anàlisi en la cromatografia o per a eliminar contaminants en mostres o per a aïllar una substància d'interès (o de rebuig).

El carboni actiu pot tenir molts orígens, des de carbó que s'ha pulveritzat i s'ha activat químicament (hi ha diversos tractaments, ja sigui amb sosa càustica o amb altres productes químics) a restes de biomassa (conegut com a biochar en anglès) que es processa mitjançant combustió per a generar carboni actiu d'un origen més ecològicament sostenible.

Com a propietats que presenta el carboni actiu és un sòlid pulverulent de color negre que és insoluble amb qualsevol solvent habitual, fet que permet utilitzar-lo en mostres amb matrius molt variables, ja siguin aquoses com orgàniques. A més, aquest sorbent permet la desorció dels soluts associats a ell, tot i que sol requerir de condicions dures per a eliminar els soluts com altes temperatures o aigües amb pH bàsic o àcid (depenent de l'afinitat del solut a eliminar). Això és una avantatge en principi perquè es podria reutilitzar el carboni de la columna, tot i que caldria activar-lo de nou després de la desorció i caldria estudiar si és rentable la reactivació post-desorció.

En quant a precedents en la utilització de carboni actiu per a retenir la matèria orgànica d'una mostra aquosa hi ha varis precedents, com pot ser l'article realitzat per *Kaletka, J. et al.* En el cas d'aquest article, utilitzen una columna amb placa polimèrica on directament hi col·loquen el carboni actiu, però en el meu cas per tal d'empaquetar correctament el carboni he pensat en utilitzar arena, per tal d'assegurar que el carboni que és el filtre de la columna estigui el més pla i compacte possible.



### 3.2 Filtres OnGuard RP II

Els filtres OnGuard RP II són filtres comercials dissenyats per a filtrar la mostra eliminant-ne la matèria orgànica principalment hidròfoba mitjançant el pas de la mostra per un sorbent que segons el fabricant és d'estirè-polivinilbenzè entrecreuat. Té, com tots els sorbents, avantatges i desavantatges:

- Són força eficaços retenint matèria orgànica que és el que busquem.
- Requereixen d'una activació estricta i el protocol d'ús estableix un volum de rentat abans de captar la mostra. Això pot fer que els filtres es saturin amb facilitat ja que cal passar força mostra abans de poder captar-ne.
- El procés és relativament lent, tenint en compte que cal passar la mostra o el metanol i l'aigua d'activació a un cabal màxim de 2mL per minut. Això és important per a que no es creï una sobrepressió i no s'empaqueti correctament el sorbent. Tot i així, sabent que cal passar 5mL de metanol i 10mL d'aigua desionitzada per activar el sorbent i posteriorment fins a 8mL de mostra, això comporta més de 10 minuts per a dur a terme l'anàlisi, i ja hem dit que no és viable per a l'empresa.
- Es poden enllaçar filtres. Degut a la seva forma es poden col·locar filtres un damunt de l'altra per a augmentar la capacitat de retenció.

D'entre tots els filtres escollim els OnGuard RP II ja que només requereixen d'una xeringa de 5 mL de tota la vida per a funcionar i no són difícils d'utilitzar. Si funcionen es pot buscar la composició exacta del sorbent i fer una columna amb la quantitat d'aquest que es necessiti.



### 3.3 FILTRES STRATA

Aquesta marca de filtres comercials té diferents tipus de sorbents per a SPE que poden servir-nos pel nostre propòsit, tot i que nosaltres enlloc d'una extracció el que volem és el filtratge de la mostra per tal d'eliminar el sobrant que no ens interessa (és a dir, la matèria orgànica). Tot i així, ens millora l'oferta dels filtres OnGuard i ens proposa uns sorbents que tenen afinitat per a diferents tipus de compostos orgànics:

- Strata X: Presenta tres diferents tipus de grups funcionals que cadascun d'ells estableix interaccions amb un tipus de compost específic. La lactama permet formar interaccions dipol-dipol i fins i tot ponts d'hidrogen; el poliestirè permet la formació d'interaccions hidrofòbiques mentre que el propi grup fenil del estirè permet la formació d'interaccions pi-pi. Així doncs, permet l'adsorció de una ampla variació de matèria orgànica, fet que ens interessa.
- Strata SDB-L: És un sorbent amb composició similar als OnGuard II RP però d'un altre fabricant amb sorbents de major capacitat i per tant amb més capacitat (en els OnGuard II RP tenim 0,375 g de sorbent i en els Strata que utilitzaré hi ha 0,5 g).
- Strata C18: Tenim en aquest cas un sorbent amb interaccions enterament hidrofòbiques ja que els grups funcionals que tenim en l'estructura és la de llargues cadenes hidrocarbonades sense grups funcionals heteroatòmics ni insaturacions.

Pot resultar interessant també intentar veure si fent una combinació entre els diferents sorbents que tenim disponibles podem extreure tota la matèria orgànica de la mostra sense que es vegin afectats els nitrats i nitrits.

Entre d'altres coses, els filtres STRATA tenen una aplicació més senzilla i ràpida. Això és important tenint en compte que volem fer l'anàlisi el més ràpidament possible degut a que el temps és un factor a valorar.

Degut a que les nostres mostres són totes aquoses, he decidit que estudiaré només els dos primers filtres, ja que el C18 és principalment per a cadenes hidrocarbonades que són completament apolars i per tant insolubles en aigua.



## 4 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Com ens interessa l'eliminació de la matèria orgànica de mostres complexes com les que arriben a Sarpi, utilitzarem mostres ja analitzades per l'empresa amb anterioritat per al nostre estudi.

Els criteris de selecció de les mostres són que la mostra sigui de base aquosa (si una mostra és aquosa o orgànica ho determinem principalment amb el Poder Calorífic Superior). Pels interessos del nostre estudi agafarem mostres amb un PCS inferior a 1500 cal/g), que tingui una concentració de nitrats i nitrits superior a 500 ppm (almenys segons l'anàlisi anterior) i que no sigui anterior a l'octubre de 2023, doncs no es guarden contramostres anteriors.

El procediment experimental consisteix en 3 etapes:

1. Preselecció i anàlisi prèvia de les mostres. Un cop escollides unes quantes mostres farà un anàlisi de la concentració de nitrats i nitrits i del TOC.
2. Proves amb els sorbents proposats. El procediment per a cada sorbent dependrà de les especificacions del fabricant i s'aniran modificant segons els resultats.
3. Proposta i validació d'un mètode viable.

### 4.1 PROCEDIMENT ANÀLISI PREVI

Es segueix el procediment establert pel laboratori.

S'agafen alíquotes de cadascuna de les mostres que utilitzarem en l'estudi (aproximadament 200 mL) i es posen en pots de vidre. Com ens interessa que la càrrega orgànica es conservi al llarg del temps, els pots es cobreixen amb paper d'alumini i es guarden a la nevera un cop acabada la manipulació de les mostres per tal d'evitar la degradació dels compostos orgànics presents.

D'aquestes alíquotes, amb una pipeta graduada agafem 10 mL en un tub de plàstic i centrifuguem la mostra a 3000 rpm durant 3 minuts, per tal de separar les possibles fases que tingui la mostra, sobretot restes sòlides que pugui tenir la mostra que poden donar-nos problemes a la columna cromatogràfica.

Un cop centrifugada la mostra amb un tros de cotó empenyem el sòlid cap al fons del tub i per a comprovar que la mostra té nitrats i/o nitrits utilitzem una tira reactiva de nitrats i nitrits que ens indicarà de forma semi-quantitativa si tenim nitrats/nitrits i al voltant de quin rang de concentració es tracta.

Preparem una dilució 1:100 de la mostra en pes enrasant amb aigua ultrapura en una balança analítica.

Finalment, de la dilució preparada es filtren amb un filtre de plecs aproximadament uns 10 mL per assegurar-nos que no passa cap sòlid i preparem el tub amb el filtre per a posar-ho al autosampler del cromatògraf i procedim a la mesura dels nitrats i nitrits.

La resta de solució no filtrada es porta al TOC per a mirar la càrrega orgànica de la mostra tot fent una altra dilució 1:10, doncs s'observa en les primeres mesures del TOC que l'aparell llegeix un valor d'amplitud de senyal molt més elevada que el límit superior de les rectes patró que tenim ja calculades i calibrades. Per tant, la solució final que es porta al TOC es troba diluïda 1000 vegades. Amb dilucions tant altes cal homogeneïtzar bé la mostra.

Obtenim els següents resultats de càrrega orgànica i de nitrats i nitrits:

	Anàlisi Prèvia	
	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)
Mostra 1	9,74%	538,7
Mostra 2	4,85%	597,2
Mostra 3	4,39%	299,7
Mostra 4	8,23%	1414,4
Mostra 5	10,40%	1082,5
Mostra 6	8,27%	1574,3
Mostra 7	6,48%	1448,5
Mostra 8	6,55%	2932,3
Mostra 9	4,51%	3907,4
Mostra 10	3,70%	5102,3

Taula 1. TOC, nitrats i nitrits de les mostres analitzades sense pretractament.

Podem veure a la Taula 1 que les mostres presenten força TOC tot i tractar-se de mostres aquoses. Per tant es fa evident que cal establir algun pretractament de les mostres aquoses habituals amb nitrats i nitrits si volem evitar que la columna acabi veient-se afectada de forma prematura.

## 4.2 FILTRES DIONEX ONGUARD II RP

El procediment experimental seguit en les mostres és:

1. Es fa una dilució 1:20 de la mostra a analitzar amb aigua ultrapura. Si la mostra és tèrbola o s'observen sòlids en suspensió o sedimentables cal primer centrifugar una alíquota de la mostra i separar el sòlid del líquid amb un cotó.
2. Activem el filtre: fem passar 10mL de metanol i posteriorment 15mL d'aigua ultrapura amb dues xeringues (una per a cada substància) de 5mL.
3. Un cop activat fem passar la mostra, primer passant 6 mL que despreciam i recollim 2mL (cal passar 8mL de mostra en total). Recollim la mostra en un pot esterilitzat de plàstic de 100mL.
4. Finalment, d'aquests 2mL es fa una dilució 1:5 que injectarem al cromatògraf iònic i amb la solució restant tornem a fer una dilució 1:10 per tal de tenir una dilució 1:1000 a l'hora de fer l'anàlisi del carboni total.

	Anàlisi Prèvia		OnGuard II RP			
	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	Retenció TOC	Recuperació
Mostra 1	9,74%	538,7	8,88%	524,3	0,86%	97%
Mostra 2	4,85%	597,2	1,21%	604,2	3,63%	101%
Mostra 3	4,39%	299,7	2,75%	295,4	1,64%	98%
Mostra 4	8,23%	1414,4	4,96%	1421,9	3,27%	101%
Mostra 5	10,40%	1082,5	8,21%	1182,2	2,19%	109%
Mostra 6	8,27%	1574,3	4,35%	1585,9	3,92%	101%
Mostra 7	6,48%	1448,5	4,71%	1524,9	1,77%	105%
Mostra 8	6,55%	2932,3	5,15%	2740,0	1,40%	93%
Mostra 9	4,51%	3907,4	0,94%	3878,0	3,57%	99%
Mostra 10	3,70%	5102,3	1,24%	5168,3	2,46%	101%

Taula 2. TOC, nitrats i nitrits de les mostres amb i sense pretractament amb filtres OnGuard II RP

Amb aquests primers resultats (Taula 2) podem veure varies coses:

- Segons la mostra el filtre és capaç de retenir més o menys matèria orgànica. Tot i així és clar que el filtre funciona, doncs redueix el TOC en totes les mostres, però segons la mostra la retenció de matèria orgànica és diferent.
- El filtre no retén els nitrats i nitrits. La recuperació de nitrats i nitrits és molt propera al 100% (en els casos que la recuperació es troba per sobre del 100% cal pensar que els pics estan integrats manualment i pot donar-se que hi hagi variacions entre cada cromatograma que pot donar recuperacions superiors al 100%.

Amb els resultats obtinguts no esta clar si hi ha un problema de capacitat dels filtres o si simplement els filtres no retenen més matèria orgànica per afinitat amb la matèria orgànica de la mostra. Per tant fem proves amb algunes de les mostres fent dilucions prèvies al filtratge superiors i també s'utilitzen dos filtres per a filtrar una mostra i observar si es reté més matèria orgànica.



S'observa que fent una dilució 1:50 de la mostra 7 no augmenta la retenció de matèria orgànica, però si que s'observa un augment de la retenció amb la dilució 1:50 de la mostra 6, però només retén un 0,75% més i no augmenta amb la dilució 1:100.

Es fa la prova amb 2 cartutxos, i s'observen els següents resultats:

	$\Delta$ TOC 1 filtre	$\Delta$ TOC 2 filtres	Diferència
Mostra 1	8,81%	5,46%	-3,35%
Mostra 2	75,01%	69,87%	-5,14%
Mostra 3	37,40%	36,86%	-0,53%
Mostra 4	39,71%	48,71%	9,00%
Mostra 5	21,05%	25,87%	4,82%
Mostra 6	47,35%	59,12%	11,78%
Mostra 7	36,85%	36,72%	-0,13%

Taula 3. Increment del TOC de la mostra amb 1 i 2 mostres.

Observem que algunes mostres tenen una major retenció amb 2 cartutxos segons la Taula 3, però en altres mostres no augmenta (inclús disminueix). Per tant podem veure que per a algunes mostres tenim que els filtres estan saturats però en el cas d'altres mostres (les que no retenen més amb 2 filtres) els filtres no estan saturats i no retenen més matèria orgànica degut a que el sorbent no presenta afinitat amb la matèria. Per tant, tot i que obtenim bons resultats amb aquest filtre mirarem si amb els altres obtenim millors retencions.

Per a veure que efectivament el sorbent té diferents retencions segons la matriu orgànica de la mostra faig patrons amb diferents compostos orgànics per observar si hi ha diferència de retenció.

Per a veure el rendiment dels sorbents amb una matriu més simple que una mostra real preparo uns patrons amb nitrats a partir de nitrat de potassi fent un patró de 2000ppm i miro diferents tipus de compost orgànic que pugui trobar-se a les mostres com a font de matèria orgànica. En selecciono 2: un component polar apròtic (com la cetona) i un component polar pròtic (com l'àcid acètic).

Cal tenir en compte que les mostres que analitzem per nitrats i nitrits són mostres aquoses que són subproducte d'algun procés químic. Com només analitzem mostres aquoses, els compostos orgànics completament apolars no es trobaran en la mostra ja que s'hauran separat de l'aigua durant el procés o es trobaran en alguna altra fase. Tot i així hi ha un tipus de matriu orgànica d'alta rellevància que són els compostos de tipus àcid gras, que són amfipàtics amb una llarga cadena hidròfoba i un cap hidròfil. Aquest tipus de compost és soluble en aigua formant micel·les però alhora pot tenir afinitat pel sorbent a partir de la seva cadena hidròfoba.

De fet, una de les mostres analitzades amb major retenció són les que provenen de AC Marca que tenen un aspecte sabonós i que per tant estarà format de compostos capaços

de formar micel·les degut a la seva amfoteracitat. Per desgracia al laboratori no tenim cap compost amfòter a partir del qual fer un patró de concentració coneguda.

Es preparen patrons de 3% d'acètic, acetona i de la mescla dels 2 compostos:

	Pes acètic	Pes acetona	Pes patró
Blanc	0	0	9,9954
3% acètic	0,4903	0	9,5386
3% acetona	0	0,4536	9,5515
3% mescla	0,2488	0,2248	9,5196

Taula 4. Patrons preparats.

Cal tenir en compte que el TOC que aporta cada producte és diferent depenent del % de carboni orgànic que conté cada molècula, i per això a la taula 4 hi ha diferents pesos segons si el patró es d'acètic o d'acetona.

Un cop analitzat cada patró i obtingut el seu TOC i nitrats, fem el pretractament amb els filtres OnGuard tal com l'hem fet amb les mostres, i observem com en la taula 5 queda patent la major retenció d'acetona pel filtre que no d'àcid acètic, doncs la retenció de TOC més alta és la dels patrons d'acetona i en canvi la més baixa la de l'acètic, sent un punt mig la mescla.

	Patrons		Amb pretractament	
	TOC	Nitrats	TOC	Nitrats
3% acètic	2,25%	1975	1,88%	1920,7
3% acetona	1,73%	1996,7	0,28%	1903,8
3% mescla	1,40%	1959,1	1,18%	1908,9

Taula 5. TOC i nitrats dels patrons amb i sense pretractament.

També s'observa una lleugera disminució de nitrats respecte les mostres sense pretractament, però seguim tenint una molt bona recuperació (mitjana del 97%).

### 4.3 CARBÓ ACTIVAT

Preparem la columna amb placa de poliuretà afegint una petita part de alúmina i afegim una altura aproximada de 3 cm de carbó actiu i completem amb una capa d'alúmina.

Passem 20mL d'aigua ultrapura per a compactar el carbó activat i a continuació es passa una dilució 1:100 de la mostra de la qual es recullen 15mL aproximadament descartant-ne els 5 primers.



La mostra recollida s'injecta a la cromatografia iònica i uns mil·lilitres d'aquesta es dilueixen 10 cops per a mesurar el TOC de la mostra final.

Un cop fet això amb totes les mostres s'observa que el carbó activat és un sorbent excel·lent per a la matèria orgànica, doncs obtenim unes retencions molt més altes que en el cas dels filtres OnGuard (Taula 6), però també retén els nitrats i nitrits de la mostra, fet que fa que la cromatografia no detecti nitrats i nitrits o en alguns casos s'observa una recuperació molt baixa.

Imatge 1. Columna de carbó activat

	Anàlisi Prèvia		Carbó Activat TOC
	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	
Mostra 1	9,74%	538,7	2,35%
Mostra 2	4,85%	597,2	0,17%
Mostra 3	4,39%	299,7	0,12%
Mostra 4	8,23%	1414,4	0,65%
Mostra 5	10,40%	1082,5	0,86%
Mostra 6	8,27%	1574,3	0,51%
Mostra 7	6,48%	1448,5	0,20%

Taula 6. Matèria orgànica final de la mostra després del pretractament amb Carbó Activat

#### 4.4 FILTRES STRATA

Per a posar a prova els filtres trio 2 mostres en concret que em semblen força interessants d'estudiar: la mostra 1 i la mostra 10. Només analitzo aquestes 2 mostres perquè no tinc temps material per a fer més proves.

La primera mostra és una de les que major quantitat de matèria orgànica té, i presenta força resistència a ser adsorbida tant pels filtres OnGuard com per inclús el carbó activat. A més, presenta una baixa concentració de nitrats, fet que dificulta el poder fer altes dilucions de la mostra ja que ens donarien concentracions per sota dels valors estipulats en la recta de calibratge per a poder quantificar.

L'altra mostra en canvi és gairebé la contrària. Presenta força nitrats i nitrits i és del grup AC Marca, productor el qual totes les seves cisternes testades s'han reduït al voltant del 25% de la matèria orgànica inicial.

El procediment pel primer anàlisi és el següent:

1. Activació del sorbent amb 5mL de metanol.
2. Estabilització del sorbent amb 5mL d'aigua ultrapura.
3. Es passa la mostra, en aquest cas passo 10mL de mostra.
4. Recullo els 10mL de mostra i l'injecto al cromatògraf.
5. La dilució restant la amplio fent una 1:10 i la porto al TOC.

En un primer anàlisi obtinc els resultats de la Taula 7, que m'indica que molt probablement els filtres s'han saturat. En aquest cas el protocol del fabricant et diu quin acondicionament cal dur a terme però no la quantitat de mostra a passar, sinó que aquesta depèn de la concentració de la mostra. Segons la concentració es saturarà o no el sorbent, en aquest cas sembla força evident que el sorbent s'ha saturat, però ja ens està donant millors resultats que els filtres OnGuard pel que fa a retenció de matèria orgànica respecta.

	Anàlisi Prèvia		OnGuard II RP		STRATA - X		STRATA-SDBL	
	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)
Mostra 1	9,74%	538,7	8,88%	524,3	8,03%	525,3	8,14%	523,6
Mostra 10	3,70%	5102,3	1,24%	5168,3	1,46%	5089,7	1,10%	4930,7

Taula 7. Comparativa dels TOC, nitrats i nitrits en els diferents procediments.

D'aquest primer procediment observem que tant els filtres Strata-X com els Strata-SDBL presenten retencions de matèria orgànica similars, i també força semblants als OnGuard, però algo millor. Això es pot deure a diversos motius:

- Els filtres són semblants: Els filtres Strata-SDBL són estructuralment força semblants als OnGuard, però varia sobretot la forma d'aplicació d'aquests. Pel que fa als X si que presenten grups funcionals diferents als SDBL o els OnGuard

però en aquest cas tenim un filtre de 200mg enlloc dels 500mg de SDBL i a més presenta fins a 3 grups funcionals diferents.

- Saturació dels filtres: Els filtres poden trobar-se saturats de solut. Així doncs tenim 2 plans d'acció diferents: fem dilucions més grans i mirem l'efecte sobre el TOC o bé reduïm el volum de mostra que passem pel filtre (o totes dues).
- Elució parcial del solut: Tenim mostres aquoses, i sabem que són mostres sense fase orgànica a la part superior de la mostra, per tant tota la matèria orgànica present hauria de ser almenys parcialment soluble en aigua. És possible que la primera fracció de mostra al passar, la matèria orgànica es quedi adherida al sorbent però al seguir passant aigua i els analits ser solubles en aigua es vagin eluint i acabin contaminant la mostra final filtrada.

Per a obtenir resposta a totes aquestes suposicions faig una prova amb la mateixa mostra però ara enlloc de passar 10 mL en passaré 5 d'un en un, i amb cadascun d'aquests mil·lilitres preparo una solució per a veure el TOC present en les diferents mostres, obtenint:

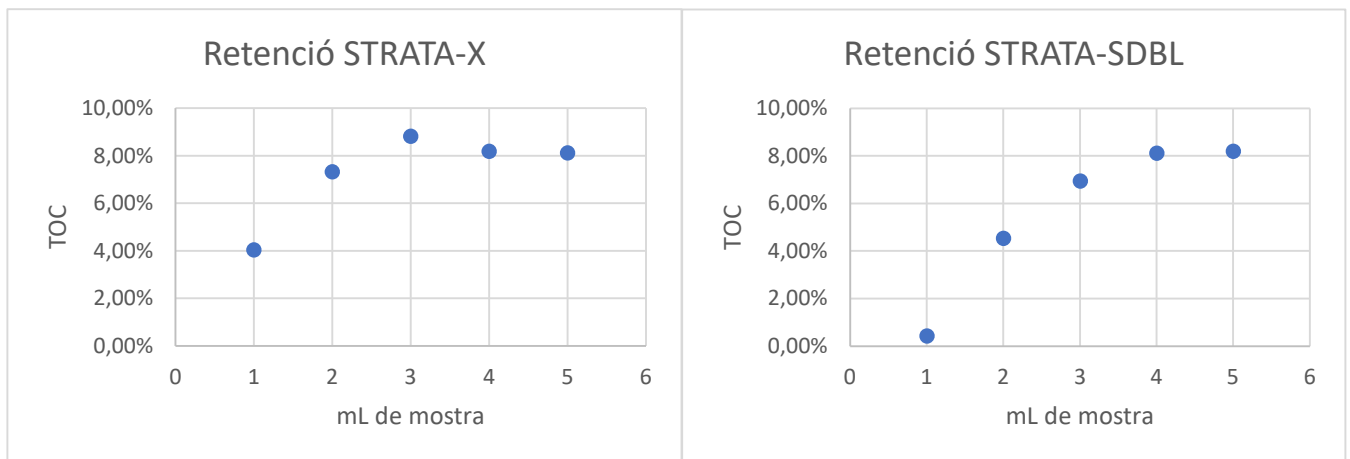


Figura 2. Retenció per mL de mostra amb Strata-X

Figura 3. Retenció per mL de mostra amb Strata-SDBL

Per tant, veiem en les Figures 2 i 3 que si trobem un mètode que ens permeti fer la detecció de nitrats i nitrits extraient només 1mL de mostra amb els filtres Strata arribem a gairebé eliminar del tota la matèria orgànica present en les mostres, sobretot amb el filtre STRATA-SDBL. Provem doncs, amb el següent procediment:

1. Fem una dilució 1:20 aproximadament.
2. Activem el filtre amb 5mL de metanol i 5mL d'aigua desionitzada.
3. Filtrem 1mL de mostra i en fem una dilució 1:10.
4. Introduïm el filtrat al cromatògraf (7-8 mL)
5. Amb el líquid restant preparem una dilució 1:30 i ho portem al TOC.

Amb aquest procediment ens assegurem que la mostra amb menys nitrats (Mostra 1) doni valors en la cromatografia que es trobin dins dels valors de les rectes de calibratge que tenim al laboratori i que és el que ens permet quantificar els contaminants.



Amb aquest procediment assolim molt bons resultats, aproximant-nos molt al 0% de TOC amb una mostra que fins ara semblava molt complexa i amb bona recuperació dels nitrats i nitrits (Taula 8).

	Anàlisi Prèvia		STRATA-SDBL		STRATA-X		STRATA-SDBL + STRATA-X	
	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	TOC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)
Mostra 1	9,74%	538,7	0,36%	516,4	2,51%	501,5	0,54%	472,5
Mostra 10	3,70%	5102,3	0,48%	5066,8	1,32%	5013,8	0,85%	4372,7

Taula 8. Retenció i resultats de nitrats i nitrits passant 1mL de mostra.

Sembla clar que el filtre a escollir és el STRATA-SDBL, doncs és el que major retenció de matèria orgànica ens ofereix i la recuperació de nitrats i nitrits és bona.

També he fet la prova de passar el mil·lilitre de mostra pels 2 filtres, per tal de veure si el filtre X era capaç de retenir aquella matèria orgànica que el STRATA-SDBL no podia, però el resultat ha estat força pitjor, ja que no només no augmenta la retenció sinó que obtinc una recuperació de nitrats i nitrits més baixa, probablement degut a que estem passant molt poca mostra per 2 filtres.

## 5 DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

Finalment, com a resum, podem veure la capacitat de retenció de cadascun dels filtres i concloure que el millor sorbent és el STRATA-SDBL (Figura 3).

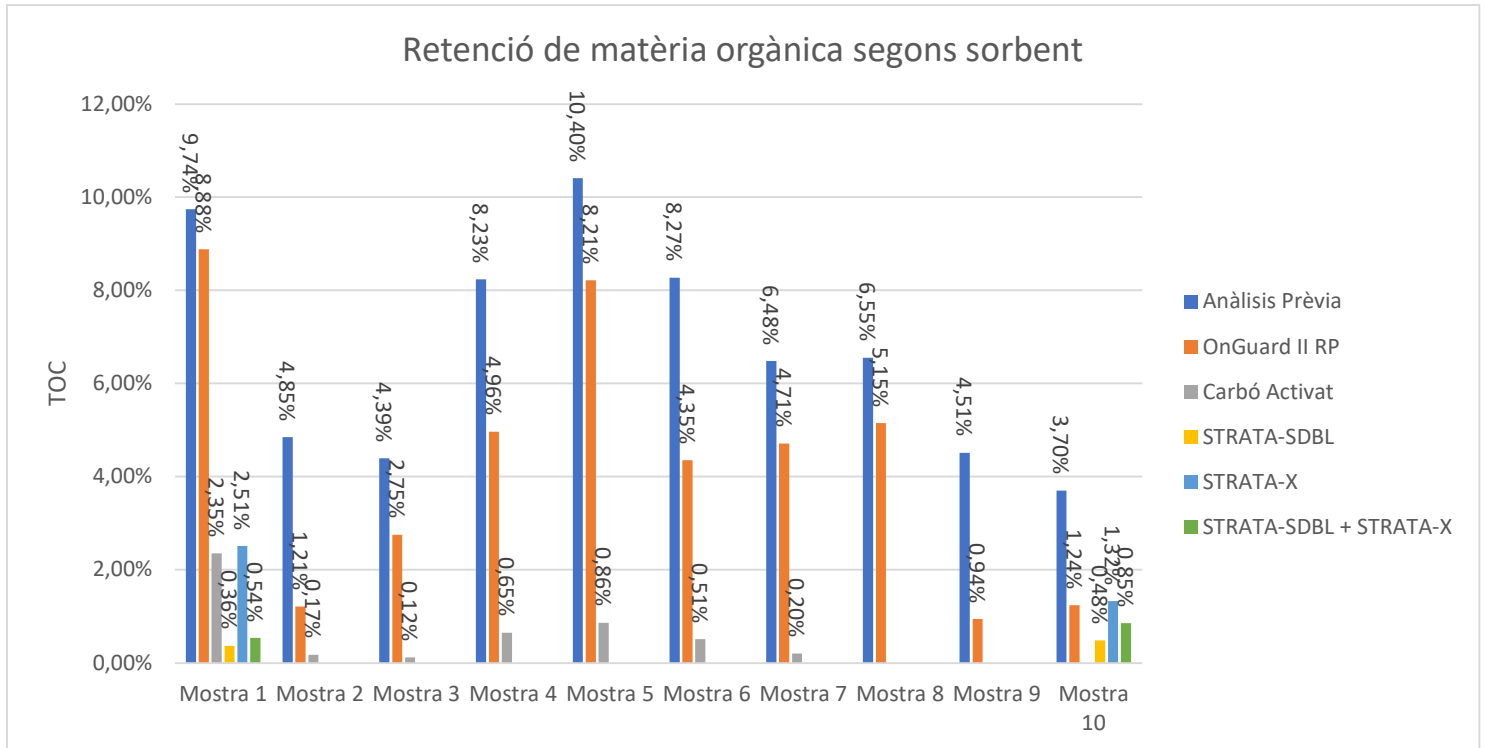


Figura 3. Comparativa dels sorbents i la seva retenció de matèria orgànica.

M'hauria agradat fer més proves amb les mostres, com ara una comparativa amb tots els sorbents segons el productor per a veure si hi ha relació o no entre el tipus de matriu orgànica de la mostra i el productor que la genera, podent establir protocols independents per a cada productor si fos més eficient i necessari.

També m'hauria agradat fer un estudi econòmic de l'impacte de la reducció de la matèria orgànica que passa per la columna tenint en compte preus i desgast de la columna i la precolumna, però ThermoFischer no ha pogut contestar a temps les meves preguntes i per tant no dispo de les dades suficients per a poder determinar si el procediment és rentable econòmicament.

També m'hauria agradat provar algun altre sorbent com el PTFE, que en algun estudi ha demostrat ser eficaç per a retenir matèria orgànica de mostres aquoses, però no he pogut disposar d'ell.

A més, al estar fent el treball en una empresa que es trobava en funcionament durant la realització del meu treball no he pogut disposar dels instruments tot el que m'agradaria, sobretot el TOC, que és un instrument que s'utilitza força degut a que per a totes les cisternes que arriben es mesura el nitrogen total i després de passar una mostra cal passar-hi aigua per tal de netejar-lo i evitar donar mesures errònies.



També cal veure que tots els resultats estan mesurats per duplicat i en cas d'una discrepància amb una  $\alpha=0,05$  es fa una tercera mesura, per tant els resultats són replicables amb un interval de confiança del 95%. Això és important per tal d'intentar assegurar que els resultats del treball són útils i es poden extrapolar.



## 6 CONCLUSIONS

Amb l'estudi realitzat es pot veure com el Carbó Activat és un molt bon sorbent per a la matèria orgànica, però al no tenir selectivitat i també retenir els nitrats i nitrits de les mostres no és útil per al nostre propòsit.

Tots els sorbents a excepció del carbó activat presenten recuperacions dels nitrats i nitrits per sobre del 90% i per tant són bons per a fer el pretractament de l'anàlisi d'aquests contaminants. El cas que més baixa recuperació dona (sense comptar amb el carbó activat) és quan s'utilitzen ambdós filtres STRATA en bateria, però com no aporta millor retenció de matèria orgànica no interessa i per tant es descarta l'ús dels 2 filtres STRATA alhora.

Els filtres OnGuard II RP no són la millor opció i el procediment és molt lent per al ritme d'anàlisi que es demana a l'empresa.

I pel que fa als filtres STRATA sembla evident que són la millor opció i d'entre ells el filtre STRATA-SDBL és el més eficient retenint la matèria orgànica.

Amb tot això en compte, proposo el següent mètode:

- 1. Es prepara una dilució 1:20 de la mostra a analitzar en pes.**
- 2. S'activa el filtre STRATA-SDBL amb 5mL de metanol.**
- 3. S'estabilitza el filtre STRATA-SDBL amb 5mL d'aigua ultrapura.**
- 4. Es filtra 1mL de la dilució 1:20 de la mostra.**
- 5. Es recull el mil·lilitre de la mostra i es fa una dilució 1:10.**
- 6. S'injecta la mostra al cromatògraf.**

Amb aquest mètode es redueix gairebé tota la matèria orgànica de la mostra a analitzar i s'obté uns valors en el cromatograma que es mantenen dins del rang de calibració. Cal destacar que no tinc mostres per sota de 500ppm perquè per protocol de l'empresa no es considera incidència si la concentració es troba per sota d'aquests valors i per tant no es sol realitzar cromatografia si s'observa en el kit que la concentració és inferior a 500ppm. En cas de voler analitzar una mostra amb concentració inferior a 500ppm el mètode no està validat i per tant pot no ser adequat i donar resultats erronis.



## 7 BIBLIOGRAFIA

1. Kaleta, J.; Kida, M.; Koszelnik, P.; Papciak, D.; Puzskarewicz, A.; Tchórzewska-Cieślak, B. The Use of Activated Carbons for Removing Organic Matter from Groundwater. *Archives of Environmental Protection* 2017, 43 (3), 32–41. <https://doi.org/10.1515/aep-2017-0031>. (Accessed 11 Apr. 2024)
2. Michalski, R.; Kurzyca, I. Determination of Nitrogen Species (Nitrate, Nitrite and Ammonia Ions) in Environmental Samples by Ion Chromatography *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 15, No. 1 (2006), 5-18
3. Ortiz, Jesus. *Tratamientos Avanzados de Agua Potable Para Eliminación de Materia Orgánica Disuelta: Aplicación Del Bac.* 2015, [oa.upm.es/37280/1/Jesus\\_Ortiz\\_Mingo.pdf](http://oa.upm.es/37280/1/Jesus_Ortiz_Mingo.pdf). (Accessed 13 Apr. 2024).
4. Zhang, Bing, et al. "Adsorption of Anion Polyacrylamide from Aqueous Solution by Polytetrafluoroethylene (PTFE) Membrane as an Adsorbent: Kinetic and Isotherm Studies." *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 544, 1 May 2019, pp. 303–311, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.008>. (Accessed 15 Apr 2024)
5. Aggrawal, M.; Rohrer, J. Simultaneous determination of nitrate and nitrite in spinach and meat by ion chromatography, Thermo Fisher Scientific, Application Note 73450. <https://genecraftlabs.com/wp-content/uploads/2020/12/an-73450-ic-nitrate-nitrite-meats-spinach-an73450-en.pdf> (Accessed 02/05/2024)
6. Pakula, M.; Biniak, S.; Swiatkowski, A.; Derylo-Marczewska, A. The influence of nonpolar organics adsorption on the electrochemical behaviour of powdered activated carbon electrodes in aqueous electrolytes, *Applied Surface Science*. 2007, 253 (11), 5143-5148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.11.035> (Accessed 15/04/2024)
7. Fontanals, N.; Marcé, R.M.; Borrull, F. Overview of the novel sorbents available in solid-phase extraction to improve the capacity and selectivity of analytical determinations, *CONTRIBUTIONS to SCIENCE*, 2010, 6 (2), 199-213. DOI: 10.2436/20.7010.01.97 (Accessed 20/05/2024)