

Alexia Sentís Navarro

**VALIDACIÓ D'UN MÈTODE PER
DETERMINAR ELS METALLS EN EL CIRCUIT
SECUNDARI D'UN REACTOR NUCLEAR
MITJANÇANT ESPECTROMETRIA DE
PLASMA**

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit per Francesc Borrull Ballarín

Grau en Química

Tarragona, gener de 2025



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI



ÍNDIX

1.	RESUM.....	3
2.	OBJECTIUS.....	4
3.	INTRODUCCIÓ.....	4
4.	FONAMENTS TEÒRICS.....	6
4.1.	CIRCUIT SECUNDARI.....	6
4.2.	ICP-OES.....	6
4.2.1.	Funcionament.....	7
4.2.2.	Parts.....	7
4.3.	VALIDACIÓ.....	8
4.4.	REQUISITS DELS RESULTATS.....	8
4.5.	PRESA I CONSERVACIÓ DE LES MOSTRES.....	10
5.	PART EXPERIMENTAL.....	11
5.1.	EQUIP, MATERIAL I REACTIUS.....	11
5.2.	POSTA A PUNT DE L'EQUIP.....	11
5.3.	POSTA EN MARXA DE L'EQUIP.....	12
5.4.	CALIBRATGE.....	13
5.5.	VALIDACIÓ.....	16
6.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	19
6.1.	ESTUDI DEL CALIBRATGE.....	19
6.2.	ABSÈNCIA DE CONTAMINACIONS.....	22
6.3.	EFICÀCIA DEL RENTAT.....	22
6.4.	SELECTIVITAT.....	23
6.5.	ESTABILITAT DEL SENYAL.....	26
6.6.	RESUM DE LES PROVES REALITZADES.....	26
7.	ANÀLISI RUTINÀRIA.....	28
8.	CONCLUSIONS.....	30
9.	REFERÈNCIES.....	32
10.	ANNEXOS.....	34
10.1.	ESTUDI DE LES RECTES DE CALIBRATGE.....	34

1. RESUM

L'anàlisi dels metalls en el circuit secundari d'una central nuclear és de gran importància per treballar en les condicions d'operació adients. Per aquest motiu, es necessita disposar d'un mètode multiparamètric que permeti analitzar simultàniament els principals metalls per detectar ràpidament qualsevol alteració en la química del circuit secundari.

En aquest Treball de Fi de Grau es descriu el procés de validació d'un mètode analític per l'anàlisi quantitatiu de sodi, alumini, ferro, magnesi, coure, calci, potassi i sílice en el circuit secundari d'una central nuclear amb un reactor d'aigua a pressió mitjançant l'espectrometria d'emissió atòmica. Aquest mètode s'aplica a un nou espectrofotòmetre d'emissió òptica amb plasma acoblat inductivament. Tant la posta a punt de l'equip com la validació del mètode es duen a terme seguint les guies químiques de EPRI (*Electric Power Research Institute*) i el manual *Thermo Fisher Scientific* del nou aparell.

Basant-nos en els paràmetres de validació establerts juntament amb els resultats obtinguts, s'ha pogut concloure que la tècnica ICP-OES proporciona l'exactitud i fiabilitat necessàries que requereix l'anàlisi rutinari del circuit secundari d'una central nuclear, ja que els resultats dels diversos estudis són bastant positius, exceptuant el cas de la sílice, que degut a la seva complexitat, comporta algun inconvenient.

The analysis of metals in the secondary circuit of a nuclear power plant is of great importance to operate under appropriate working conditions. For this reason, it is necessary to have a multiparametric method that allows simultaneous analysis of the main metals to quickly detect any alteration in the chemistry of the secondary circuit.

This Final Degree Project describes the validation process of an analytical method for the quantitative analysis of sodium, aluminium, iron, magnesium, copper, calcium, potassium and silica in the secondary circuit of a nuclear plant with a pressurized water reactor using atomic emission spectrometry. This method is applied to a new inductively coupled plasma optical emission spectrometer. The setup of the equipment and the validation of the method are carried out following the chemical guidelines of EPRI (Electric Power Research Institute) and the "Thermo Fisher Scientific" manual for the new device.

Based on the established validation parameters and the results obtained, it has been concluded that the ICP-OES technique provides the accuracy and reliability necessary for the routine analysis of the secondary circuit of a nuclear power plant, as the results from the various studies are quite positive, except the case of silica, which, due to its complexity, presents some difficulties.

2. OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest treball és validar un mètode per determinar simultàniament els principals metalls que es troben als diferents tipus d'aigües del circuit secundari d'una central nuclear d'aigua a pressió (PWR), mitjançant l'espectrometria d'emissió atòmica, aplicant-lo a un nou espectrofotòmetre d'emissió òptica amb plasma acoblat inductivament. Els metalls a determinar són el sodi, potassi, magnesi, calci, coure, alumini, ferro i la sílice.

Els paràmetres en els que em centro per tal d'aprovar que el mètode sigui vàlid i compleixi tots els requisits establerts per les guies químiques de EPRI (*Electric Power Research Institute*) són la sensibilitat (límits de quantificació i detecció per cada analit), selectivitat (estudi d'interferències), absència de contaminacions, eficàcia de la neteja, estabilitat del senyal, la linealitat de la recta de calibratge, el coeficient de determinació i el residual dels patrons de la recta.

3. INTRODUCCIÓ

El meu Treball de Final de Grau l'he realitzat a l'empresa GDES (*GD Energy Services*), que es troba a la central nuclear d'Ascó.

La central nuclear es troba situada a la vora del riu Ebre i es compon de dos unitats, cada una de les quals funciona mitjançant un sistema nuclear de producció de vapor format per un reactor d'aigua a pressió, de tipus PWR (*Pressurized Water Reactor*). Ascó I va iniciar la seva activitat el 1984, mentre que Ascó II ho va fer el 1986. En la Figura 1 podem apreciar el conjunt dels dos grups que formen aquesta central nuclear.

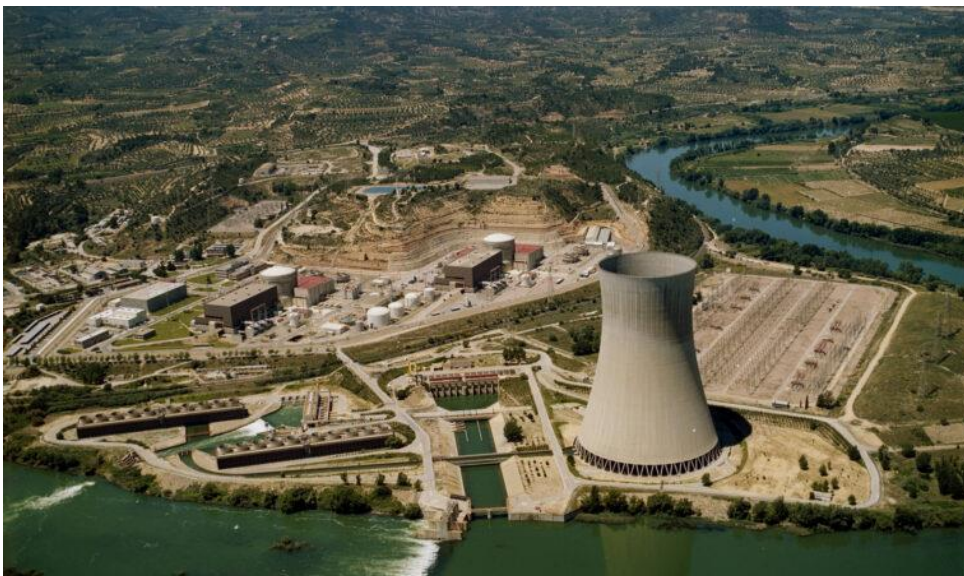


Figura 1. Central nuclear d'Ascó (Ascó I i Ascó II).

Una central nuclear és una central termoelèctrica en què la font d'energia s'obté mitjançant reaccions de fissió en cadena dels àtoms d'urani o plutoni, en el cas d'Ascó, l'isòtop 235 de l'urani. D'aquesta manera, s'alliberen grans quantitats d'energia que s'utilitzen a la planta nuclear per generar electricitat.

Les parts d'una central nuclear són, bàsicament, el reactor en el què es produeix la fissió, el generador de vapor on la calor produïda per la reacció s'utilitza per bullir aigua, la turbina que, amb l'energia continguda en el vapor, produeix l'electricitat, i el condensador on es refreda el vapor per tornar-lo a convertir en aigua líquida.

La central consta de tres circuits:

- Circuit primari: és un sistema tancat d'aigua que extreu i transporta la calor generada al nucli del reactor. L'aigua s'escalfa quan passa pel reactor i es dirigeix als generadors de vapor, els quals transfereixen la calor formant vapor al circuit secundari. Per mantenir l'aigua en estat líquid tot i les elevades temperatures, un element anomenat pressionador manté la pressió.
- Circuit secundari: igual que el circuit primari, és un sistema tancat d'aigua que transporta en forma de vapor la calor que li ha transferit el circuit primari. Aquest vapor, que es troba a pressions elevades, acciona una turbina per moure el generador elèctric, produint així electricitat. Després d'aquest procés, el vapor es condensa per tornar a començar el cicle.
- Circuit terciari o de refrigeració: el vapor del circuit secundari torna als generadors de vapor en forma d'aigua líquida per poder tornar a captar la calor del circuit primari. Per condensar el vapor, aquest circuit transporta un cabal elevat d'aigua freda com a agent condensador. Aquesta aigua s'agafa del riu Ebre, i és imprescindible que, abans de retornar-la al riu, es refredi. Aquest procediment de refredament de l'aigua té lloc a la torre de tir natural i a les de tir forçat.

En la Figura 2 es mostra un esquema de com funciona una central nuclear PWR i dels circuits que la componen.

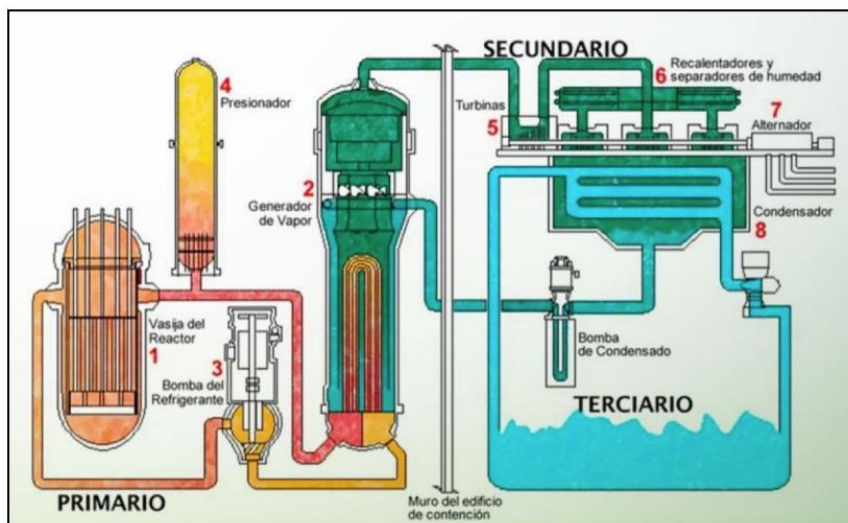


Figura 2. Circuits de la central nuclear.

4. FONAMENTS TEÒRICS

4.1. CIRCUIT SECUNDARI

El circuit secundari de la central nuclear és un sistema tancat d'aigua que té com a funció transportar en forma de vapor la calor que li transfereix el circuit primari del reactor. El vapor a alta pressió del secundari acciona la turbina per moure el generador elèctric i produir electricitat. El vapor, després d'haver estat utilitzat a la turbina, és condensat per tornar a començar el cicle. En resum, converteix l'energia tèrmica provinent del circuit primari en energia elèctrica.

Seguiment químic del circuit secundari:

És de gran importància realitzar un control químic de tots els circuits de la central nuclear, assegurant que no es produeixen efectes negatius. Aquest treball però, es centra en el circuit secundari.

Durant el circuit secundari, les condicions químiques poden variar produint-se efectes indesitjables i, en conseqüència, comportar greus problemes a la seguretat del sistema i a la seva vida operativa. Per això, cal dur a terme el control d'una sèrie de paràmetres: els productes de corrosió, l'oxigen i les impureses.

De cada paràmetre s'ha d'analitzar la seva font de procedència, la detecció (mesura i quantificació) i les accions preventives i correctives, és a dir, com es manté en nivells baixos i/o se l'elimina del sistema. Aquest anàlisi s'ha de dur a terme en tots els estats de la planta: operació normal a potència, condició de parada i arranc.

La corrosió és el principal factor que es té en compte a l'hora de seleccionar els paràmetres químics de control del circuit secundari, ja que determinades condicions químiques en el medi afavoreixen l'acumulació de productes de corrosió amb el conseqüent deteriorament d'alguns elements del sistema. Existeix una elevada complexitat en els sistemes químics que formen part d'aquests processos, i la forma més fàcil d'assegurar que no s'iniciïn processos de corrosió és evitant la concentració de determinats elements.

Un dels paràmetres que es controla per evitar la corrosió és la concentració de diversos metalls, alguns dels quals provoquen corrosió per si sols, i d'altres al combinar-se amb altres ions. Els elements són el sodi, potassi, calci, magnesi, coure, alumini, ferro i sílice, i es mesuren amb la tècnica d'espectrometria d'emissió atòmica.

4.2. ICP-OES

L'ICP-OES (per les seves sigles en anglès, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, o Espectroscòpia d'Emissió Òptica amb Plasma Acoblat Inductivament) és una tècnica analítica utilitzada per la determinació d'elements químics en una mostra. Permet identificar i quantificar simultàniament diversos elements en concentracions molt baixes. L'aparell és un espectrofotòmetre d'emissió òptica, el qual podem veure a la Figura 3.



Figura 3. Imatge de l'aparell ICP-OES.

4.2.1. Funcionament

- ✓ Generació del plasma: el plasma es genera utilitzant un gas, generalment l'argó. El plasma és un estat de la matèria que pot arribar a temperatures entre 6000 i 10000K, un entorn en el què els àtoms i molècules de la mostra s'ionitzen.
- ✓ Atomització i excitació de la mostra: la mostra, en forma líquida, s'introdueix en el plasma mitjançant un nebulitzador. Allí, les partícules són atomitzades, i degut a l'alta temperatura del plasma, els electrons dels àtoms són excitats a nivells d'energia superiors.
- ✓ Emissió de radiació: quan aquests electrons excitats tornen al seu estat fonamental, emeten radiació a unes longituds d'ona específiques per cada element.
- ✓ Detecció òptica: la radiació emesa és dirigida a un sistema de detecció òptic (l'espectrofotòmetre), que mesura la intensitat de la llum en cada longitud d'ona característica. Aquesta intensitat és proporcional a la concentració de l'element present a la mostra.

Aquesta tècnica presenta una alta sensibilitat, ja que permet detectar elements en concentracions molt baixes, normalment en el rang de parts per milió (ppm) i parts per bilió (ppb). (Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R., 2017).

4.2.2. Parts

El sistema es compon de diverses parts clau que treballen juntes per generar el plasma, introduir la mostra, detectar la radiació emesa i realitzar l'anàlisi. Les seves parts principals són:

- ✓ Font de plasma: formada per la torxa de plasma, un tub cilíndric (normalment fet de quars) on es genera el plasma. Conté diversos tubs concèntrics pels que flueix el gas argó. També hi forma part la bobina d'inducció, que envolta la part superior de la torxa i genera un camp electromagnètic d'alta freqüència que produeix i manté el plasma.

- ✓ Generador de radiofreqüència: proporciona l'energia per generar el camp electromagnètic a la bobina d'inducció.
- ✓ Nebulitzador: transforma la mostra líquida en un aerosol fi per introduir-la a la torxa de plasma. Aquest aerosol és transportat per un flux de gas argó a l'interior del plasma. En el nostre cas, utilitzarem un nebulitzador ultrasònic a banda, no el que porta instal·lat l'equip, ja que no detecta bé les mostres per falta de sensibilitat, i en aquest cas es necessiten mesures de concentracions molt baixes, concretament de parts per milió (ppb).
- ✓ Càmera de nebulització: on es separen les partícules més grans de l'aerosol generat pel nebulitzador, permetent que només les partícules fines passin a la flama per ser atomitzades.
- ✓ Plasma: generat dins de la torxa, degut a la seva elevada temperatura, la flama atomitza i excita els àtoms de la mostra, que posteriorment emetran radiació a longituds d'ona característiques de cada element.
- ✓ Espectrofotòmetre: per dispersar la radiació emesa pels àtoms excitats. Els miralls i reixes de difracció s'utilitzen per guiar la radiació en les diferents longituds d'ona.
- ✓ Detector: transforma la radiació emesa pels àtoms excitats en senyals elèctriques que poden ser analitzades.
- ✓ "Chiller": és el sistema de refrigeració, és a dir, manté el sistema en condicions operatives segures, evitant el sobreescalfament de la torxa.
- ✓ Ordinador i software: controla tot el sistema, processa les dades provinents del detector i realitza l'anàlisi dels resultats, convertint les intensitats de la radiació detectada en les concentracions dels elements de la mostra (*Thermo Fisher Scientific, 2020*).

4.3. VALIDACIÓ

La validació és el procés d'avaluació de les característiques d'un procediment de mesura i comprovació de que aquestes compleixen una sèrie de requisits preestablerts. En aquest cas, és necessari que compleixi els requisits establerts per les guies químiques de EPRI (*Electric Power Research Institute*).

Les guies químiques de EPRI són documents dissenyats amb l'objectiu de proporcionar estàndards, recomanacions i millores pràctiques relacionades amb el control químic en centrals elèctriques. Aquestes guies proporcionen informació per optimitzar el rendiment de les plantes nuclears, minimitzar la corrosió, allargar la vida dels equips i garantir la seguretat operativa.

4.4. REQUISITS DELS RESULTATS

Les característiques analítiques que estableixen les guies químiques de EPRI que ha de complir el mètode a validar són les que es mostren a la Taula 1.

Taula 1. Característiques analítiques que ha de complir el mètode.

PARÀMETRE	Na, K, Mg, Ca, Cu, Al, Fe	SiO ₂
Límit de quantificació (LOQ)	Inferior a 1 ppb	Inferior a 4.28 ppb
Límit de detecció (LOD)	Inferior a 1/3 LOQ	
Absència de contaminacions	El valor obtingut en un blanc ha de ser inferior al primer patró de la recta de calibratge	
Eficàcia de la neteja	Després d'analitzar una mostra de contaminació similar al patró més alt de concentració, el valor de la següent mostra, la qual correspondrà a un blanc, ha de ser inferior al primer patró de la recta de calibratge	
Linealitat de la recta	Superior al 98%	
Coeficient de determinació	Superior a 0.990	
Estudi d'interferències	Sense interferències	
Estabilitat del senyal	Sense deriva instrumental durant 60 minuts	
Màxim residual permès	Primer patró 15%, la resta 10%	

Existeixen dos tipus de paràmetres segons la informació que ens proporcionen, els paràmetres de control i els de diagnòstic.

Els paràmetres de control són variables que s'ajusten per assegurar que un procés es mantingui dins dels límits desitjats. Són els de més importància i els que aporten més informació en cas d'haver de prendre mesures si hi ha alguna desviació. Hi ha tres valors associats als paràmetres de control:

- ✓ Valors esperats: són els que es consideren assolibles en condicions d'operació a potència i serveixen per establir, avaluar i diagnosticar la situació química de la planta. Sobrepasar aquests valors no implica cap risc directe, però les desviacions han de ser investigades per tal de prendre les mesures necessàries.
- ✓ Valors límit: són els màxims valors acceptats. Sobrepasar un valor límit implica un risc de corrosió i, per tant, és necessària una investigació immediata de la causa.
- ✓ Valors permesos: són els valors situats entre els valors esperats i els valors límit, és a dir, l'interval de valors que es consideren vàlids (*Electric Power Research Institute, 2017*).

Els nivells d'acció són valors esglaonats que es relacionen amb la desviació respecte del valor límit, i n'hi ha tres:

- ✓ Nivell d'acció 1 (NA 1): entra en vigor quan es sobrepassa un valor límit. L'objectiu és assegurar de manera ràpida la identificació de la causa sense haver de reduir la potència de la planta.
- ✓ Nivell d'acció 2 (NA 2): quan es sobrepassa un valor establert o el límit de temps definits pel NA 1. Els objectius són minimitzar la corrosió mitjançant una reducció de potència, reduir la intensitat i extensió de zones de sobreescalfament, minimitzar l'agressió de les impureses que s'incorporin i limitar el temps per prendre mesures.
- ✓ Nivell d'acció 3 (NA 3): s'entra al NA 3 quan es sobrepassa un valor establert o el límit de temps definits pel NA 2. En aquest nivell, continuar l'operació és totalment

desaconsellable. Els objectius són corregir la situació a curt termini mitjançant la parada de la planta i aturar les entrades massives d'impureses. Posteriorment, s'hauran de prendre les mesures necessàries per assegurar que el nou arranc permeti retornar a l'operació normal (*Electric Power Research Institute, 2017*).

Els paràmetres de diagnòstic són complementaris als de control i proporcionen un diagnòstic precís i ràpid de la situació química. Serveixen per identificar l'estat del sistema i no impliquen cap mena de restricció en l'operació normal de la planta.

El sodi és un paràmetre de control, i el seu valor límit són 5ppb. Si es supera aquesta concentració, s'entra al primer nivell d'acció. Tots els demès elements, és a dir, el potassi, el calci, el magnesi, el coure, l'alumini, el ferro i la sílice són paràmetres de diagnòstic.

4.5. PRESA I CONSERVACIÓ DE LES MOSTRES

Les mostres d'aigua que es porten al Laboratori Químic i Radioquímic de la central per fer la determinació dels cations arriben en petites ampolles de PFA (perfluoroalcoxi). El PFA és un fluoropolímer compost principalment per cadenes de carboni completament fluorades i amb grups èter. S'utilitza aquest material per evitar la contaminació de les mostres en la determinació de la sílice (SiO₂), degut a que és el principal component del vidre.

Aquestes mostres provenen de diversos punts del circuit secundari per assegurar que les concentracions dels analits d'interès siguin adequades, i es recullen al PL-25, una sala situada baix de l'edifici de turbines, on es troben els aparells de mesura en continu i d'on surten, per diferents dispensadors, mostres de totes les aigües a analitzar.

Es disposa d'un procediment concret per la presa, identificació, emmagatzematge i eliminació de les mostres: el PGQ-12¹.

Després de preparar les mostres, es recomana que la determinació dels analits es faci tant aviat com sigui possible per a que així no hi hagi possibilitat de perdre propietats ni de que es contami la mostra.

El volum mínim necessari per realitzar l'anàlisi és d'uns 10mL, però les ampolles en les que es recull la mostra són de 50mL per si fos necessari repetir l'anàlisi.

¹ PGQ: Procediment General de Química.

5. PART EXPERIMENTAL

5.1. EQUIP, MATERIAL I REACTIUS

Equip

- ✓ Espectrofotòmetre d'emissió òptica amb font de plasma acoblat inductivament (ICP-OES "iCap PRO XP Duo")
- ✓ Campana extractora de gasos
- ✓ Nebulitzador ultrasònic "CETAC"
- ✓ Buretes de dosificació automàtiques en línia ("Methrom 865 Dosimat Plus")
- ✓ Bomba peristàltica

Material

- ✓ Matrassos aforats de 100mL de PFA (perfluoroalcoxi)
- ✓ Ampolles d'1L de PFA
- ✓ Micropipeta de 100µL
- ✓ Vasos de precipitats

Reactius

- ✓ Àcid nítric ultrapur "J.T. Baker ULTREX II" 67.0-69%
- ✓ Àcid nítric concentrat "J.T Baker" 69.0-70.0%
- ✓ Àcid sulfúric concentrat "J.T. Baker" 36.5-38.0%
- ✓ Aigua desionitzada
- ✓ Aigua Milli-Q

Patrons

- ✓ Patró de 1000ppm "MULTI-ELEMENT" (sodi, alumini, ferro, magnesi, coure, calci i potassi) "Chemlab"
- ✓ Patró de 1000ppm "MULTI-ELEMENT" (sodi, alumini, ferro, magnesi, coure, calci i potassi) "Reagecon"
- ✓ Patró de 1000ppm de silici "Chemlab"
- ✓ Patró de 1000ppm de silici "Reagecon"

5.2. POSTA A PUNT DE L'EQUIP

Una vegada instal·lat l'equip, es realitza el muntatge de la torxa, l'injector, la cambra de nebulització i el nebulitzador, i s'ajusten la pressió i la tensió dels tubs d'entrada i sortida de mostra.

Fet això, es fa la creació d'un mètode directament al *software* de l'equip de mesura, seguint unes passes generals que es troben al manual de l'equip. Primer, es trien les línies d'emissió corresponents al mètode que es vol implementar, seguint les propostes del fabricant *Thermo Fisher Scientific* (2020). Després, s'estableixen els paràmetres del mètode i les preferències de l'anàlisi.

Des del programa informàtic, s'alinea la torxa i s'ajusta la radiofreqüència (1148W), el cabal del gas auxiliar (0.50L/min), i el cabal de nebulització (0.5L/min). El cabal del gas auxiliar és el flux que estabilitza el plasma i millora l'eficiència de l'excitació dels elements a analitzar, i el cabal de nebulització és el flux que passa pel nebulitzador per transformar la mostra líquida en un aerosol i transportar-la al plasma, sent l'argó el gas que s'utilitza.

La temperatura del detector i la temperatura òptica han de ser de -45°C i 38°C respectivament, en cas contrari, s'ajusten. També s'ha de comprovar el flux de refredament (12.5L/min), que és el cabal d'argó que s'utilitza per refredar la torxa i protegir els seus components de les elevades temperatures generades pel plasma.

També, s'ha d'incloure el tipus de calibratge emprat, que en aquest cas és lineal, i com a forma predeterminada d'integració de l'espectre, s'utilitzarà el criteri de 2 píxels centrals i amb correcció de fons, és a dir, el *software* seleccionarà els dos punts de dades més propers al centre de la banda espectral ajustant així el senyal per compensar qualsevol emissió no relacionada amb l'analit d'interès.

Des del *software*, s'alineen els miralls per obtenir la màxima energia de cada element i per ajustar les línies axial i radial. Aquestes línies es refereixen a l'orientació de l'observació del plasma, on es genera l'emissió òptica dels elements presents a la mostra. En la línia radial s'observa de manera perpendicular a l'eix del plasma, de forma que capta principalment l'emissió de les capes més fredes del plasma (la part exterior), pel que és útil per concentracions altes d'analits. En la línia axial s'observa de forma paral·lela a l'eix del plasma, per tant, capta les emissions de la regió més calenta del plasma, fet que augmenta la sensibilitat, i és útil per detectar concentracions molt baixes dels elements, ja que s'obtenen senyals més intenses. A la Figura 4 es mostren les dues vistes, l'axial i la radial.

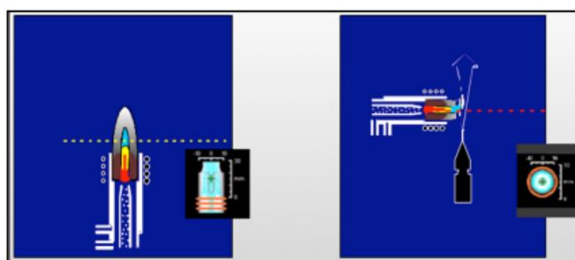


Figura 4. Vista radial (esquerra) i axial (dreta) d'un ICP-OES.

5.3. POSTA EN MARXA DE L'EQUIP

Aquests són els passos a seguir cada cop que es vulgui utilitzar l'ICP-OES.

1. Connectar l'extractor de gasos, comprovar que la vàlvula de l'extractor estigui oberta i comprovar que la pressió de l'argó sigui d'uns 6kPA.
2. Connectar el sistema de refrigeració ("Chiller"). Ha d'estar encès 15 minuts abans de començar amb els anàlisis.
3. Comprovar que el dipòsit de drenatge estigui buit.
4. Connectar el nebulitzador ultrasònic.

5. Tensar els tubs de la bomba peristàltica del drenatge del nebulitzador ultrasònic i comprovar que vagi al dipòsit de residus.
6. Submergir el tub d'aspiració de la mostra en una solució d'aigua desionitzada i àcid nítric al 2% ("aigua de neteja").
7. Obrir el programa "Qtegra" de l'ordinador.
8. Comprovar les següents condicions:
 - Potència de la radiofreqüència (1148W)
 - Flux del gas auxiliar (0.5L/min)
 - Flux del gas refrigerant (12.5L/min)
 - Pressió del gas del nebulitzador (1.60bar)
 - Velocitat de la bomba (45rpm)
 - Temperatura del detector (-45°C)
 - Temperatura òptica (38°C)
9. Comprovar que el nebulitzador nebulitzi bé (a la cambra de nebulització s'ha d'observar un boirum de color blanc).
10. Si a la part de davant de l'aparell apareix una llum vermella, significa que hi ha algun problema relacionat amb les condicions del sistema, per tant, s'ha de tornar a comprovar i ajustar-les si és necessari.

A banda, també s'han de tenir una sèrie de precaucions:

- Comprovar que la caseta de gasos disposi de suficient argó per realitzar una tanda d'anàlisis.
- El blanc, els patrons i totes les mostres han de tenir el mateix medi àcid (2%), i s'han d'acidificar a la campana extractora.
- Vigilar que el dipòsit de residus no estigui ple.
- Assegurar-se del correcte drenatge del nebulitzador per evitar la inundació de la torxa.
- Els patrons es preparen a partir de silici, i els resultats s'expressen com sílice (SiO₂).
- El tub d'aspiració de la mostra ha d'estar sempre submergit en un medi aquós, tant sigui a les mostres o a la solució de neteja.
- A l'acabar els anàlisis, es deixarà passar l'aigua de neteja durant 5 minuts.
- Només pot estar funcionant una de les dos buretes de patrons (patró de calibratge o patró de comprovació), ja que sinó les concentracions resultants seran la suma dels patrons generats per cada una d'elles.

5.4. CALIBRATGE

Quan es du a terme el calibratge, en el cas de la sílice, les solucions a partir de les quals es preparen els patrons són de silici, ja que l'equip no és capaç de determinar la sílice i determina només el silici i, ell mateix, realitza els càlculs per la conversió. El mateix succeirà amb les mesures de les mostres: aquestes contenen sílice, però el que determinarà l'equip serà el silici.

Solució patró de calibratge

Serà un patró de 0.5ppm de Na, K, Mg, Ca, Cu, Al, Fe i d'1ppm de Si.

S'han d'agafar 0.5mL del patró de 1000ppm del "MULTI-ELEMENT" i 1mL del patró de silici, tots dos de la marca comercial "Chemlab", s'addicionen a un matràs aforat de PFA d'1L i s'enrasa amb aigua desionitzada.

Aquest patró caduca al mes de la seva preparació.

Solució patró de comprovació

Serà un patró de 0.5ppm de Na, K, Mg, Ca, Cu, Al, Fe i Si.

S'ha d'agafar 0.5mL del patró de 1000ppm del "MULTI-ELEMENT" i 0.5mL del patró de 1000ppm de silici, tots dos de la marca comercial "Reagecon", s'addicionen a un matràs aforat de PFA d'1L i s'enrasa amb aigua desionitzada.

Aquest patró caduca al mes de la seva preparació.

Per preparar els patrons de calibratge i de comprovació s'utilitzen dues marques comercials diferents ("Chemlab" i "Reagecon") dels patrons de 1000ppm del "MULTI-ELEMENT" i del de 1000ppm de silici, una marca comercial pels patrons de calibratge, i l'altra pel patró de comprovació. D'aquesta manera, s'assegura que els resultats siguin reals i comparables. Al tenir dues fonts és més fàcil identificar possibles errors o desviacions en les mesures.

Solució "aigua de neteja"

Serà una solució del 2% d'àcid nítric.

S'han d'addicionar 20mL d'HNO₃ concentrat a un matràs d'1L que contingui una mica d'aigua desionitzada, i al final enrasar.

Blanc, patrons de calibratge i patró de comprovació (QC)

Els patrons es preparen amb les buretes de dosificació en línia, com es veu a la Figura 5. Es preparen les solucions descrites anteriorment, i les buretes automàtiques fan les dilucions adients per adaptar cada punt de la recta a la concentració que nosaltres programem. L'espectrofotòmetre utilitza el mètode dels mínims quadrats, que és una tècnica estadística per ajustar un model matemàtic a un conjunt de dades experimentals amb l'objectiu de trobar els valors del pendent i l'ordenada en l'origen del model que minimitzin la suma dels quadrats de les diferències entre les dades observades i les prediccions del model.

Les concentracions i els fluxos establerts per cada patró es mostren a la Taula 2, mentre que el cabal que es programa a la bomba peristàtica ha de ser de 50mL/min.

Taula 2. Taula de cabals i concentracions del blanc, dels patrons de calibratge i del patró de comprovació.

PATRÓ	FLUX BURETA PATRÓ (mL/min)	CONCENTRACIÓ PATRÓ Na, Ca, Mg, Al, Fe, Cu, K (ppb)	CONCENTRACIÓ PATRÓ Si/SiO ₂ (ppb)
Blanc	0	0	0
P1	0.1	1	2/4.28
P2	0.3	3	6/12.84
P3	0.7	7	14/29.96
P4	1	10	20/42.8
QC	0.7	7	7/14.98



Figura 5. Buretes de dosificació en línia.

La bureta de l'esquerra correspon a la del patró de comprovació, la del mig a la de l'àcid nítric, i la de la dreta a la dels patrons de calibratge.

És necessari acidificar els patrons i les mostres amb l'àcid nítric ja que molts elements en solució poden formar complexos o precipitar, d'aquesta manera, acidificar la solució ajuda a mantenir els elements solubles i estables.

El calibratge es realitzarà de manera prèvia a cada anàlisi, i els criteris d'acceptació són:

- $[BLANC] < [P1]/3$. La concentració del blanc ha de ser tres vegades inferior a la del patró 1.
- $RSD < 15\%$. La desviació estàndard relativa ha de ser inferior a un 15%.
- $R^2 \geq 0.990$. El coeficient de determinació ha de ser igual o superior a 0.990.

Calibratge del silici en aigua Milli-Q

Per obtenir uns resultats més fiables, el calibratge pel cas del silici també es realitzarà preparant els patrons a mà i enrasant amb aigua Milli-Q en matrassos de PFA, comprovant així si d'aquesta manera els resultats són més adequats.

Aquesta decisió ve donada pel fet que l'aigua desionitzada que s'utilitza per calibrar rutinàriament és aigua produïda a la mateixa planta, i ens trobem en què hi ha èpoques en les quals es registra un fons elevat de sílice a l'aigua desionitzada. Això és degut a què hi ha vegades que l'aigua que entra per produir aquesta aigua desionitzada és de pitjor qualitat, i la planta no és capaç de retenir la sílice col·loidal, per tant, sempre existirà un residu de sílice.

Per preparar els quatre patrons de calibratge i el patró de comprovació pel cas del silici, s'ha de disposar de dos patrons mare que s'obtenen diluint les solucions de 1000ppm de les dues marques comercials de les que disposem:

- Patró mare per als patrons de calibratge: serà una solució d'1ppm. S'han d'agafar 0.1mL del patró de 1000ppm de la marca comercial que s'utilitza pel calibratge, addicionar-los a un matràs de 100mL i enrasar amb aigua Milli-Q. Aquest patró caduca al mes de la seva preparació.
- Patró mare per al patró de comprovació: serà també una solució d'1ppm. S'han d'agafar 0.1mL del patró de 1000ppm de la marca comercial que s'utilitza pel patró de comprovació, addicionar-los a un matràs de 100mL i enrasar amb aigua Milli-Q. Aquest patró també caduca al mes de la seva preparació.

A partir d'aquests patrons mare, es prepararan els patrons de calibratge i el de comprovació, les concentracions dels quals seran les mateixes que quan es fa amb les buretes de dosificació en línia i s'afegirà àcid nítric ultrapur, també enrasant amb aigua Milli-Q.

- Blanc: 2mL d'HNO₃.
- Patró 1 (2ppb): 0.2mL del patró mare de calibratge i 2mL d'HNO₃.
- Patró 2 (6ppb): 0.6mL del patró mare de calibratge i 2mL d'HNO₃.
- Patró 3 (14ppb): 1.4mL del patró mare de calibratge i 2mL d'HNO₃.
- Patró 4 (20ppb): 2mL del patró mare de calibratge i 2mL d'HNO₃.
- Patró de comprovació (7ppb): 0.7mL del patró mare de comprovació i 2mL d'HNO₃.

5.5. VALIDACIÓ

En aquesta part del TFG, es pretenen dur a terme la validació amb la finalitat que l'aparell i el mètode compleixin les característiques establertes per EPRI.

Linealitat i coeficient de determinació

La linealitat és la capacitat de donar resultats directament proporcionals a la concentració de l'analit. Per calcular el percentatge de linealitat s'utilitza la fórmula següent (Jurado Jurado, 2020):

$$\%Linealitat = \left(1 - \frac{s}{m}\right) * 100$$

(Equació 1)

On:

m = pendent de la recta

b = ordenada en l'origen

s = error del pendent

Sent $y = m*x + b$ l'equació de la recta de calibratge.

El coeficient de determinació (R^2) determina la suma de quadrats dels residuals, i el seu valor el proporciona l'aparell amb l'ajust per mínims quadrats. El seu valor ideal és 1, però s'accepten valors pròxims a aquesta unitat.

Residual dels patrons de calibratge

Es calcularà la diferència entre el valor teòric i real de la recta a cada patró, utilitzant les fórmules següents (Etchenique, 2020):

$$Valor\ real\ (x') = \frac{y - b}{m}$$

(Equació 2)

$$\%Residual = \frac{x - x'}{x} * 100$$

(Equació 3)

On:

m = pendent

b = ordenada en l'origen

y = senyal instrumental

x = valor teòric

Sent $y = m*x + b$ l'equació de la recta.

El criteri que s'utilitza és un residual d'un 15% al primer patró de la recta de calibratge, mentre que la resta de patrons podran admetre fins un 10%.

Sensibilitat

La sensibilitat és la mesura de la capacitat per detectar petites variacions en la concentració de l'analit. Relaciona l'increment del senyal analític mesurat i el de la concentració corresponent, estant així representada per la pendent de la recta de calibratge (Etchenique, 2020; Jurado Jurado, 2020).

- ✓ Límit de detecció (LOD). És la menor concentració d'un analit que un mètode pot detectar de manera fiable, però no necessàriament quantificar amb precisió.
- ✓ Límit de quantificació (LOQ). És la menor concentració d'un analit que un mètode pot quantificar amb precisió i exactitud acceptables.

$$LOD = \frac{b + 3 * s}{m}$$

(Equació 4)

$$LOQ = \frac{b + 10 * s}{m}$$

(Equació 5)

On:

m = pendent de la recta

b = ordenada en l'origen

s = error estàndard de l'ordenada en l'origen

Sent $y = m * x + b$ l'equació de la recta de calibratge.

Per avaluar la sensibilitat del mètode a diferents nivells de concentració també es tindrà en compte la relació del senyal amb la concentració teòrica, ja que si es manté aquesta relació en el mateix ordre en tots els punts, podrem afirmar que el mètode manté la sensibilitat en tot l'interval de calibratge.

Absència de contaminacions

La finalitat d'aquesta prova és garantir que no existeix cap tipus de contaminació aleatòria que pugui interferir a l'anàlisi. Per confirmar-ho, es realitzen tres blancs diferents, on els valors obtinguts hauran de ser menors que el patró inferior de la recta de calibratge.

Eficàcia del rentat entre mostres

Per saber si existeix arrossegament entre mostres degut a un rentat deficient del sistema, s'introduirà el patró més gran de la recta de calibratge, és a dir, el patró amb major concentració, i a continuació, s'analitzarà un blanc que permetrà avaluar si existeix arrossegament en el mètode.

Es considerarà una bona eficàcia si el resultat es troba per sota del primer patró de la recta de calibratge.

Estudi d'interferències (selectivitat)

La selectivitat és la capacitat de determinar de manera exacta i específica l'analit d'interès en presència d'altres components.

Es comprovarà que no existeixen interferències espectrals entre els elements que poguessin alterar el resultat. Per fer-ho, ens fixem en les longituds d'ona de les línies d'emissió dels elements d'interès recomanades pel fabricant, totes elles observades des de la vista axial.

Estabilitat del senyal

S'assegurarà que el senyal és estable en el temps i que no existeixen derives instrumentals. Es farà processant el patró inferior de la recta de calibratge durant el temps estimat que trigaria una ronda d'assaig. En aquest cas, el temps establert és una hora.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.1. ESTUDI DEL CALIBRATGE

L'estudi del calibratge comprèn diversos criteris: la linealitat, el coeficient de determinació, el residual dels patrons de calibratge, els límits de detecció i quantificació i la relació entre el senyal i la concentració teòrica.

A les Taules 7 i 8 es mostra el resum dels 5 dies en els què s'han realitzat les proves, les quals s'han dut a terme cada dia per duplicat, mentre que a l'Annex 10.1 es mostren els resultats de l'estudi amb més detall.

Els valors que no es troben dins de les característiques establertes a la Taula 1 es mostren a les taules marcats de color vermell.

Taula 7. Resultats de l'estudi del calibratge. Es mostren els resultats del percentatge de linealitat (LIN), el coeficient de determinació (R^2), el residual del primer patró (RES P1) i el de la resta (RES RESTA) de la recta de calibratge, el límit de detecció (LOD) i el límit de quantificació (LOQ). Els valors en roig a la cel·la signifiquen que no es troben dins de les característiques analítiques proposades a la Taula 1.

LÍNIA	LIN	R^2	RES P1	RES RESTA	LOD	LOQ
Na589	98.05%	1.0000	4.30%	0.66%	0.02ppb	0.96ppb
Al167	98.00%	0.9986	5.09%	1.42%	0.03ppb	1.00ppb
Fe259	98.71%	0.9996	0.96%	0.45%	0.09ppb	1.11ppb
Mg279	98.66%	0.9995	4.16%	0.10%	0.02ppb	0.67ppb
Cu324	98.53%	0.9994	3.71%	0.32%	0.08ppb	0.79ppb
Ca396	98.48%	0.9993	4.31%	0.29%	0.02ppb	0.79ppb
K766	98.19%	0.9985	2.27%	0.71%	0.06ppb	1.28ppb
Si251	96.37%	0.9959	-83.37%	97.97%	0.34ppb	6.11ppb

Taula 8. Resultats de la relació senyal/concentració teòrica de cada element.

	Senyal/concentració							
	Na589	Al167	Fe259	Mg279	Cu324	Ca396	K766	Si251
P1	562.50	22.80	45.60	2143.00	52.80	3102.10	251.80	29.90
P2	616.60	25.10	36.57	2299.10	54.00	3289.07	245.33	19.03
P3	669.14	26.97	34.93	2423.24	56.51	3464.36	257.29	17.60
P4	684.38	27.61	34.68	2445.20	57.10	3504.87	265.47	17.33

Exceptuant el cas del silici, els resultats obtinguts calibrant amb les buretes de dosificació en línia són acceptables d'acord amb els criteris.

Com s'ha comentat anteriorment, el cas del silici és més complex, i per tal d'assegurar que els resultats són a causa del silici i no del nou equip, he decidit fer una comparació amb els resultats que s'obtenien a l'equip vell. He recollit les dades de calibratges registrats en el *software* de l'equip antic de deu dies diferents i he re-calculat tots els paràmetres. Els resultats obtinguts són els que es mostren a les Taules 9 i 10, i els resultats més detallats es poden trobar a l'Annex 10.1.

Taula 9. Resultats de l'estudi del calibratge del silici obtinguts de l'equip antic. Es mostren els resultats del percentatge de linealitat (LIN), el coeficient de determinació (R^2), el residual del primer patró (RES P1) i el de la resta (RES RESTA) de la recta de calibratge, el límit de detecció (LOD) i el límit de quantificació (LOQ). Els valors en roig a la cel·la signifiquen que no es troben dins de les característiques analítiques proposades a la Taula 1.

LÍNIA	LIN	R ²	RES P1	RES RESTA	LOD	LOQ
Si251	94.43%	0.9967	86.56%	97.69%	0.53ppb	6.81ppb

Taula 10. Resultats de la relació senyal/concentració teòrica del silici en l'equip antic. Els valors en roig a la cel·la signifiquen que la relació senyal/concentració no és vàlida.

	Senyal/conc
P1	144.70
P2	82.60
P3	68.46
P4	65.60

Els resultats són similars als de l'ICP nou: no entren dins dels criteris la linealitat, els residuals ni en límit de quantificació, a més, en aquest cas, la relació senyal/concentració teòrica no es manté de forma lineal al llarg dels patrons. Per tant, podem afirmar que el problema no és a causa de l'equip.

Com s'ha pogut comprovar que els resultats erronis són a causa del silici i no de l'equip, faig diversos cops el calibratge amb els patrons fets amb aigua Milli-Q com s'ha explicat anteriorment, i els resultats que s'han obtingut es troben a les Taules 11 i 12, i amb més detall a l'Annex 10.1.

Taula 11. Resultats de l'estudi del calibratge del silici obtinguts fent els patrons amb aigua Milli-Q. Es mostren els resultats del percentatge de linealitat (LIN), el coeficient de determinació (R^2), el residual del primer patró (RES P1) i el de la resta (RES RESTA) de la recta de calibratge, el límit de detecció (LOD) i el límit de quantificació (LOQ). Els valors en roig a la cel·la signifiquen que no es troben dins de les característiques analítiques proposades a la Taula 1.

LÍNIA	LIN	R^2	RES P1	RES RESTA	LOD	LOQ
Si251	95,08%	0,9925	-63,75%	-105,57%	0,82ppb	9,37ppb

Taula 12. Resultats de la relació senyal/concentració teòrica del silici amb els patrons preparats amb aigua Milli-Q.

	Senyal/conc
P1	17,75
P2	11,50
P3	9,25
P4	8,50

6.2. ABSÈNCIA DE CONTAMINACIONS

Els resultats de l'estudi de l'absència de contaminacions es troben a la Taula 13, on es mostren els valors obtinguts per cada analit dels tres blancs (B1, B2 i B3), cada un provinent d'una única mesura amb 5 repeticions. L'estudi ha estat fet dos dies diferents, el 29 i el 31 d'octubre.

Taula 13. Resultats de l'estudi d'absència de contaminacions. Les concentracions estan expressades en ppb.

	Na589	Al167	Fe259	Mg279	Cu324	Ca396	K766	Si251
B1 29/10	0.182	0.178	0.185	0.179	0.242	0.167	0.235	0.630
B2 29/10	0.169	0.151	0.090	0.155	0.240	0.144	0.215	0.630
B3 29/10	0.165	0.155	0.112	0.154	0.224	0.144	0.213	0.531
B1 31/10	0.161	0.148	0.072	0.149	0.230	0.141	0.243	0.350
B2 31/10	0.183	0.158	0.072	0.148	0.244	0.145	0.250	0.523
B3 31/10	0.173	0.148	0.072	0.150	0.259	0.144	0.254	0.296

Els resultats són molt positius, ja que tots els valors es troben per sota del patró inferior de la recta de calibratge, pel que podem afirmar que no existeixen fonts de contaminació.

6.3. EFICÀCIA DEL RENTAT

Els resultats obtinguts per l'estudi de l'eficàcia del rentat són els que es troben a la Taula 14. En aquesta, es mostren els valors donats per la mesura del patró més gran de la recta de calibratge, és a dir, el patró amb una concentració més elevada (P4), seguit d'un blanc (B), cada un dels quals prové d'una única mesura amb 5 repeticions. La prova de l'eficàcia del rentat també ha estat duta a terme 2 dies diferents, el 29 i el 31 d'octubre.

Taula 14. Resultats de l'estudi de l'eficàcia del rentat. Les concentracions estan expressades en ppb.

	Na589	Al167	Fe259	Mg279	Cu324	Ca396	K766	Si251
P4 29/10	10.285	10.644	10.092	10.079	10.207	10.189	10.288	20.517
B 29/10	0.173	0.169	0.124	0.169	0.215	0.158	0.237	0.468
P4 31/10	10.405	10.863	10.222	10.196	10.258	10.245	10.423	20.556
B 31/10	0.263	0.320	0.371	0.296	0.389	0.283	0.297	0.547

Els resultats de la Taula 14 són correctes, ja que tots els valors dels blancs es troben per sota del primer patró de la recta de calibratge. Per tant, es pot determinar que no existeix arrossegament entre les mostres, evitant el problema de la contaminació creuada.

6.4. SELECTIVITAT

Si ens fixem en els valors de les línies espectrals dels elements a determinar, veiem que no presenten semblances molt significatives entre elles, per tant, podem afirmar que no hi haurà interferències espectrals entre els nostres metalls.

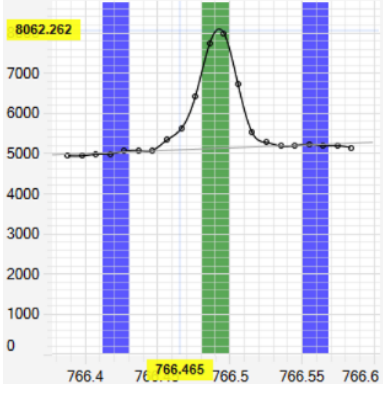
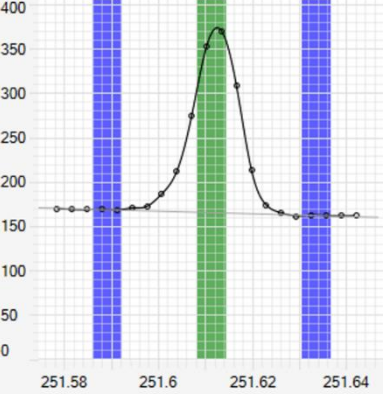
Tot i això, existeix la possibilitat que algun element que no tenim en compte per l'anàlisi estigui present a la mostra, i que aquest presenti semblances importants amb les línies espectrals d'algun dels metalls d'interès, provocant així interferències espectrals.

Per assegurar-nos, ens fixem amb les gràfiques d'intensitat de la Taula 15 proporcionades per l'equip, en les quals es possible determinar si existeixen interferències amb altres elements que no formen part del nostre anàlisi. A les següents figures es mostren els pics de cada un dels nostres elements, on es veuen representades la longitud d'ona a l'eix de les x i la intensitat a l'eix de les y.

Taula 15. Resultats de l'estudi de les interferències espectrals.

Element	Longitud d'ona (nm)	Gràfic
Na	589.592	
Al	167.079	

<p>Fe</p>	<p>259.940</p>	
<p>Mg</p>	<p>279.553</p>	
<p>Cu</p>	<p>324.754</p>	
<p>Ca</p>	<p>396.847</p>	

K	766.490	
Si	241.611	

Els pics es veuen ben definits i no s'aprecien interferències espectrals amb altres analits.

6.5. ESTABILITAT DEL SENYAL

Els resultats de les mesures del primer patró de la recta de calibratge al llarg d'una hora a intervals de 15 minuts es troben a la Taula 16.

Aquesta prova també ha estat realitzada 2 dies diferents, el 29 i el 31 d'octubre, i cada resultat prové d'una única mesura amb 5 repeticions.

Taula 16. Resultats de l'estudi de l'estabilitat del senyal. Les concentracions estan expressades en ppb.

		Na589	Al167	Fe259	Mg279	Cu324	Ca396	K766	Si251
29/10/2024	0 min	1.024	0.996	0.993	0.946	0.951	0.925	1.020	1.206
	15 min	1.015	0.966	0.991	0.950	0.931	0.924	1.006	1.248
	30 min	1.044	0.995	0.985	0.965	0.953	0.939	1.034	1.144
	45 min	0.975	0.931	0.954	0.911	0.891	0.898	0.965	1.161
	60 min	1.016	0.946	0.954	0.929	0.941	0.902	0.995	1.214
31/10/2024	0 min	1.048	0.998	1.055	0.994	0.986	0.965	1.043	1.397
	15 min	1.030	0.995	1.058	1.000	1.026	0.964	1.031	1.294
	30 min	1.001	1.056	1.023	1.001	1.103	0.997	0.976	1.556
	45 min	1.025	0.982	1.032	0.979	0.984	0.950	1.021	1.126
	60 min	1.020	0.986	1.006	0.963	0.990	0.934	1.019	1.350

Aquesta prova també ha estat realitzada 2 dies diferents, i cada resultat prové d'una única mesura amb 5 repeticions.

En aquesta taula es mostra que no existeix deriva instrumental en cap línia d'emissió, perquè no hi ha diferències significatives entre les mesures al llarg del temps establert.

6.6. RESUM DE LES PROVES REALITZADES

La Taula 17 mostra el resum dels resultats obtinguts en les diferents proves experimentals per la validació del mètode aplicat a un nou espectrofotòmetre, segons les característiques analítiques de la Taula 1.

Taula 17. Resum dels resultats obtinguts en les proves realitzades. Els quadres que contenen un “SÍ” de color verd significa que la prova ha complit les característiques de la Taula 1, i els quadres que contenen un “NO” de color roig les que no han complit.

PROVA	Na589	Al167	Fe259	Mg279	Cu324	Ca396	K766	Si251	Si251 MQ
Linealitat	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	NO	NO
R ²	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Residual dels patrons	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	NO	NO
Límit de detecció	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	NO
Límit de quantificació	SÍ	SÍ	NO	SÍ	SÍ	SÍ	NO	NO	NO
Relació senyal/conc.	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Absència de contaminacions	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Eficàcia del rentat	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Selectivitat	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Estabilitat del senyal	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ

Com es veu, gairebé totes les proves han donat resultats positius, exceptuant els límits de quantificació del ferro i del potassi, que han donat per sobre dels límits de quantificació objectius.

Per una altra banda, el silici, tant fent el calibratge amb patrons preparats amb aigua desmineralitzada com preparant-los amb aigua Milli-Q, no ha donat molt bons resultats. Pel cas del silici amb els patrons fets amb les buretes automàtiques preparats amb aigua desmineralitzada, la linealitat, els residuals i el límit de quantificació no han complit amb les característiques analítiques proposades, i en el cas del silici amb els patrons preparats amb aigua Milli-Q, a banda d'aquests tres paràmetres, tampoc ha complit el valor que s'esperava el límit de detecció.

7. ANÀLISI RUTINÀRIA

L'anàlisi de mostres es realitza dos dies a la setmana, els dimarts i els dijous, i aquestes provenen dels següents punts:

- ✓ Purgues dels generadors de vapor (PG). Els generadors de vapor transfereixen la calor de l'aigua del reactor a l'aigua del circuit secundari, on es produeix el vapor per moure les turbines. Les purgues són necessàries per mantenir l'eficiència i seguretat del sistema: eliminen impureses i ajuden a regular la pressió dins del sistema.
- ✓ Aigües d'alimentació (AA). És l'aigua que s'utilitza per abastir el circuit secundari del generador de vapor.
- ✓ Aigua de refrigeració de l'estator. L'estator és la part del generador de vapor que conté les bobines i produeix el camp magnètic.
- ✓ Tanc de condensat. Aquest recull el vapor que ha passat a través de la turbina i el condensa de nou en aigua.

És necessari acidificar les mostres pel mateix motiu que els patrons, per tant, requereixen una preparació prèvia.

En totes les mostres excepte en la de l'aigua de refrigeració de l'estator els metalls els trobem dissolts, llavors les acidificarem en 1 mL d'àcid nítric concentrat.

En el cas de l'aigua de refrigeració de l'estator, ens trobem en què el coure no és un metall dissolt, per tant, necessitem fer-li una digestió (afegir àcid i temperatura per dissoldre'l). El procediment que seguim és el següent:

1. Agafar 100mL de mostra i afegir 4mL d'àcid sulfúric concentrat i 4mL d'àcid nítric concentrat a un vas de precipitats.
2. Evaporar al bany de sorra fins reduir a uns 25-50mL.
3. Refredar i enrasar amb aigua desionitzada fins a 100mL en un matràs aforat.

Després de preparar les mostres, procedim al calibratge de l'equip i a l'anàlisi de les mostres. Els resultats del calibratge, dels criteris d'acceptació i de les concentracions de les mostres es mostren a les Taules 18, 19 i 29.

Taula 18. Resultats del calibratge en una anàlisi rutinària. Les concentracions estan expressades en ppb.

	Na	Al	Fe	Mg	Cu	Ca	K	Si	SiO2
Blanc	0.213	0.275	0.046	0.104	0.081	0.152	0.201	0.930	1990
Patró 1	0.982	0.927	0.943	1.00	1.02	0.989	0.998	1.76	3770
Patró 2	2.81	2.79	3.11	2.93	2.94	2.89	2.81	5.20	11100
Patró 3	6.79	6.80	6.76	6.83	6.82	6.79	6.78	13.5	28900
Patró 4	10.2	10.2	10.1	10.1	10.1	10.2	10.2	20.6	44100
QC	6.88	7.09	7.10	6.99	7.21	6.94	6.87	7.40	15800

Taula 19. Criteris d'acceptació del calibratge de la Taula 18.

	Na	Al	Fe	Mg	Cu	Ca	K	Si	SiO2
R²	0.998	0.997	0.999	0.999	0.999	0.998	0.998	0.992	0.992
RSD	5.33%	7.60%	5.51%	2.65%	2.75%	3.73%	5.23%	13.1%	13.1%
[P1]/3	0.327ppb	0.309ppb	0.314ppb	0.333ppb	0.339ppb	0.330ppb	0.332ppb	0.589ppb	1250ppb

Tots els elements compleixen els criteris d'acceptació explicats a l'apartat 5.4, per tant, podem continuar amb l'anàlisi de les mostres. En cas de que no complís, s'hauria de repetir el calibratge.

Taula 20. Resultats de les concentracions de les mostres d'una anàlisi rutinària. Les concentracions estan expressades en ppb.

	Na	Al	Fe	Mg	Cu	Ca	K	Si	SiO2
PGA GI	0.683	0.347	0.0570	0.248	0.264	2.30	0.296	1.37	2940
PGB GI	0.601	0.339	0.0630	0.243	0.324	2.00	0.262	1.33	2850
PGC GI	0.610	0.362	0.0490	0.249	0.398	2.06	0.296	1.52	3260
PGA GII	1.27	0.573	0.392	0.339	0.172	1.64	0.302	1.07	2290
PGB GII	1.17	0.643	0.0850	0.370	0.220	1.71	0.281	0.772	1650
PGC GII	1.23	0.631	0.161	0.360	0.296	1.86	0.289	0.918	1960
AA + AB									
GII	0.178	0.0960	0.279	0.0970	0.196	0.226	0.214	0.458	980
91T01A	0.595	0.0860	0.184	0.0990	0.249	0.498	0.596	0.0280	60.7
91T01B	0.786	0.109	0.337	0.139	0.182	0.584	0.819	0.0570	122
ESTATOR									
GI	89.6	6.10	4.61	0.676	2.23	10.6	14.5	28.8	61500
ESTATOR									
GII	146	7.59	9.52	3.57	5.46	27.3	39.6	37.5	80300

8. CONCLUSIONS

Durant el temps que ha durat el procés del Treball de Fi de Grau ha estat possible aplicar el mètode al nou espectrofotòmetre i avaluar tots els paràmetres que es tenien previstos. S'han seguit les instruccions del manual *Thermo Fisher Scientific* (2020) per la posta a punt de l'aparell, i les recomanacions i els requisits demanats per les guies químiques de EPRI (*Electric Power Research Institute*, 2017) per dur a terme la validació, i quasi tots els resultats han estat acceptables. Tan sols han estat els límits de quantificació del ferro i del potassi per sobre del límit de quantificació objectiu, pel que s'hauria de continuar amb un estudi més a fons. El mateix ha succeït amb el cas del silici, però aquest ha complert amb menys característiques. Com ja s'ha comentat, existeixen èpoques en les què es registra un fons elevat de sílice a l'aigua desionitzada, per tant, era d'esperar que amb el calibratge del silici amb aigua desionitzada no sortissin bons resultats. Amb el calibratge amb patrons fets amb aigua Milli-Q sí era d'esperar que sortissin millors resultats, i degut a que no ha estat així, també s'hauria de continuar estudiant aquest cas. Una de les causes d'aquests resultats inadequats podria venir de la manca d'estabilitat deguda a la novetat de l'espectrofotòmetre, és a dir, si d'aquí un temps es tornés a realitzar el mateix estudi, seria possible que els resultats milloressin ja que l'equip portaria més dies estabilitzant-se.

L'estudi demostra que la tècnica ICP-OES ofereix una elevada precisió i exactitud per al control i seguiment rutinari necessari en una central nuclear. Aquesta tècnica és prou robusta per assegurar que petits canvis en les condicions d'anàlisi, com la substitució de reactiu o ajustos en el procediment, no afectin els resultats finals.

Els límits de detecció i quantificació obtinguts són molt baixos, fet que permet obtenir mesures fiables a partir del primer punt de la recta de calibratge. Això significa que els valors mesurats són molt propers als valors reals de la mostra, garantint la seva certesa.

Un altre aspecte que contribueix a aquesta fiabilitat és l'anàlisi d'interferències i l'absència de contaminacions. A més, l'eficàcia del sistema de rentat redueix la possibilitat d'errors com falsos positius o desviacions que podrien alterar els resultats.

L'estabilitat del senyal durant 60 minuts permet treballar amb seguretat i gestionar les possibles fluctuacions naturals sense que interfereixin en els resultats. Com que un anàlisi normal sol durar uns 20 minuts, aquesta estabilitat proporciona temps suficient per repetir la prova o processar una altra mostra si és necessari.

El principal avantatge d'aquest nou sistema és la possibilitat d'analitzar simultàniament tots els paràmetres amb un equip més modern i amb una major freqüència que abans. Això permet detectar qualsevol desviació en el circuit secundari amb més antelació.

Finalment, tot i que la fase inicial d'ajust i validació s'ha superat de forma bastant satisfactòria, seria interessant calcular la incertesa de les mesures per implementar controls encara més rigorosos.

En resum, els resultats obtinguts demostren que el mètode aplicat i validat al nou espectrofotòmetre, ha complit bastant bé amb les característiques que es requereixen establertes per EPRI.

During the time that the Final Degree Project process has lasted, it has been possible to apply the method to the new spectrophotometer and evaluate all the parameters that had been planned. The instructions from the *Thermo Fisher Scientific* manual (2020) were followed to set up the instrument, as well as the recommendations and requirements specified in the chemical guidelines of *EPRI* (Electric Power Research Institute, 2017) to carry out the validation. Almost all results were acceptable. Only the quantification limits for iron and potassium were above the target quantification limit, which means a more in-depth study should continue. The same occurred in the case of silicon, but this element met fewer requirements. As mentioned, there are times when light levels of silica are recorded in deionized water; therefore, it was expected that calibrating silicon with deionized water wouldn't yield good results. It was anticipated that calibration using standards prepared with Milli-Q water would produce better results, but since this wasn't the case, further investigation of this issue is also warranted. One of the causes of these inadequate results could stem from a lack of stability due to the novelty of the spectrophotometer. In other words, if the same study were to be repeated after some time, it's likely that the results would improve as the equipment would have had more time to stabilize.

The study demonstrates that the ICP-OES technique offers high precision and accuracy for the routine monitoring and control necessary in a nuclear power plant. This technique is robust enough to ensure that small changes in analysis conditions, such as reagent replacement or procedural adjustments, don't affect the results.

The detection and quantification limits obtained are very low, which allows for reliable measurements starting from the first calibration curve point. This means that the measured values are very close to the real values of the sample, ensuring their certainty.

Another aspect that contributes to this reliability is the analysis of interferences and the absence of contamination. Furthermore, the effectiveness of the cleaning system reduces the possibility of errors such as false positives or deviations that could alter the result.

The signal stability over 60 minutes allows for safe operation and management of potential natural fluctuations without interfering with the results. Since a normal analysis typically lasts about 20 minutes, this stability provides sufficient time to repeat the test or process another sample if necessary.

The main advantage of this new system is the ability to simultaneously analyse all parameters using more modern equipment and at a higher frequency than before. This allows for earlier detection of any deviations in the secondary circuit.

Finally, although the initial adjustment and validation phase has been completed quite successfully, it would be interesting to calculate the measurement uncertainty to implement even more rigorous controls.

In summary, the results obtained demonstrate that the method applied and validated with the new spectrophotometer has largely met the requirements established by EPRI.

9. REFERÈNCIES

- (1) Foronuclear. *Circuito secundario de refrigeración*. Foro Nuclear. <https://www.foronuclear.org/descubre-la-energia-nuclear/glosario-de-terminos/circuito-secundario-de-refrigeracion/> (Accés 10 octubre 2024).
- (2) Asociación Nuclear Ascó-Vandellós II (ANAV). *Sitio web oficial de ANAV*. <https://www.anav.es/es/> (Accés 10 octubre 2024).
- (3) Thermo Fisher Scientific. (2020). *iCAP PRO Series ICP-OES Operating Manual* (BRE0016949, Revision C).
- (4) Jiménez Heinert, M. E., Grijalva Endara, A. de las M., & Ponce Solórzano, H. X. (2020). *Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica* (ICP-OES). *RECIMUNDO*, 4(4), 4–12.
- (5) Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). *Reactores de agua a presión (PWR)*. <https://www.csn.es/reactores-de-agua-a-presion-pwr-> (Accés 12 octubre 2024).
- (6) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). *IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry*. <https://iupac.org/>. (Accés 13 octubre 2024).
- (7) Institut Català d'Energia (ICAEN). *Tecnologías nucleares*. <https://icaen.gencat.cat/es/energia/formes/electricitat/tecnologies/nucleares/index.html>. (Accés 14 octubre 2024).
- (8) ASTM International. *ASTM International*. <https://www.astm.org/>. (Accés 14 octubre 2024).
- (9) EPRI. (2017). *Pressurized water reactor secondary water chemistry guidelines—Revision 8* (Informe No. 3002010645). Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute.
- (10) Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis* (7th ed.).
- (11) Jurado, J. M., Alcázar, A., Muñiz-Valencia, R., Ceballos-Magaña, S. G., & Raposo, F. (2017). *Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach*. *Talanta*, 172, 221–229.

- (12) Jurado Jurado, J. M. (2020) *Sobre linealidad en el rango de calibración*. <https://divulgoluegoexisto.blogspot.com/2017/08/sobre-linealidad-en-el-rango-de.html>. (Accés 17 octubre 2024).
- (13) Hou, X., & Jones, B. T. (2000). *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. Encyclopedia of Analytical Chemistry.
- (14) Tecnatom. *Tecnatom: Home*. <https://www.tecnatom.es/>. (Accés 19 octubre 2024).
- (15) Etchenique, R. *Análisis Instrumental. Calibración y Limite de detección en Técnicas Instrumentales*. <http://www.neuro.qi.fcen.uba.ar/Instrumental/laboratorio/calibracion.pdf>. (Accés 22 octubre 2024).

10. ANNEXOS

10.1. ESTUDI DE LES RECTES DE CALIBRATGE

Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Na Línia Emissió 589
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,33
LOQ objectiu (ppb)	1
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

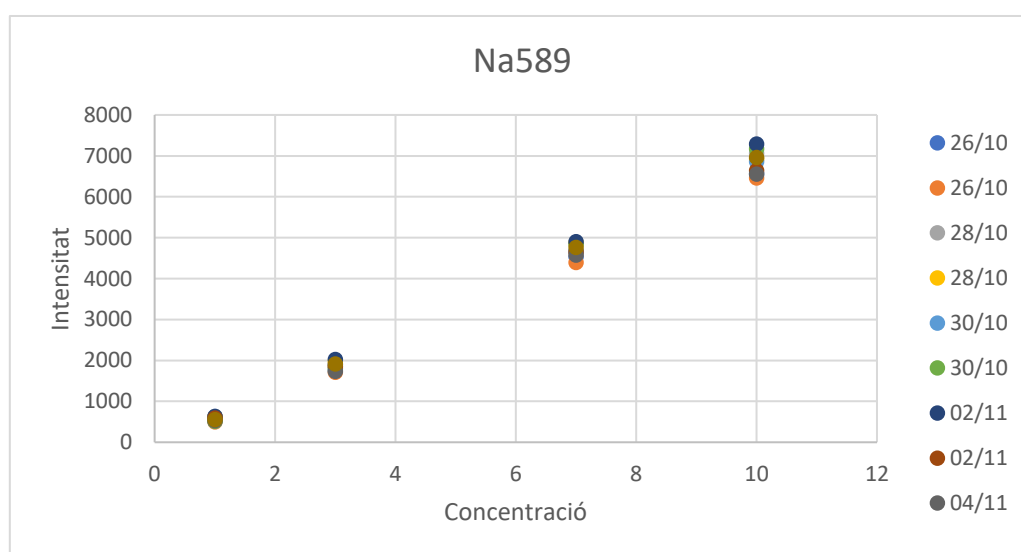
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	626	497	572	617	515	508	625	592	524	549	563
3	1892	1708	1857	1980	1751	1798	2022	1847	1730	1913	1850
7	4531	4388	4655	4876	4670	4840	4898	4648	4572	4762	4684
10	6557	6456	7059	6916	6853	7169	7284	6637	6552	6955	6844

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	-16,509	-128,931	-119,069	-39,081	-147,469	-177,031	-69,900	-52,388	-102,770	-99,721	-95,2869
Pendent (m)	653,694	651,615	703,281	695,994	692,360	724,479	725,028	667,550	660,933	699,799	687,4733
Error ordenada	34,734	72,563	111,924	44,498	98,885	116,515	81,228	54,048	80,820	65,314	76,0529
Error pendent	6,159	12,686	19,848	7,891	17,535	20,662	14,404	9,584	14,332	11,582	13,4683
R	1,0000	0,9995	0,9990	1,0000	0,9990	0,9990	0,9995	0,9995	0,9995	0,9995	0,9994
R^2	1,0000	0,9990	0,9980	1,0000	0,9980	0,9980	0,9990	0,9990	0,9990	0,9990	0,9989
Linealitat (%)	99,06	98,05	97,18	98,87	97,47	97,15	98,01	98,56	97,83	98,34	98,05
LOD (ppb)	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02
LOQ (ppb)	0,51	0,92	1,42	0,58	1,22	1,36	1,02	0,73	1,07	0,79	0,96

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	1,71	3,94	1,74	5,73	4,32	5,45	4,16	3,47	5,17	7,30	4,30
Patró 2	2,68	6,03	6,34	3,30	8,60	9,13	3,82	5,16	7,57	4,13	5,68
Patró 3	0,62	0,97	3,02	-0,89	0,60	1,07	2,11	-0,59	-1,04	0,75	0,66
Patró 4	-0,56	-1,06	-2,07	0,07	-1,11	-1,40	-1,43	-0,21	-0,69	-0,81	-0,93

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	626,00	497,00	572,00	617,00	515,00	508,00	625,00	592,00	524,00	549,00	562,50
Patró 2	630,67	569,33	619,00	660,00	583,67	599,33	674,00	615,67	576,67	637,67	616,60
Patró 3	647,29	626,86	665,00	696,57	667,14	691,43	699,71	664,00	653,14	680,29	669,14
Patró 4	655,70	645,60	705,90	691,60	685,30	716,90	728,40	663,70	655,20	695,50	684,38



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Al Línia Emissió 167
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,33
LOQ objectiu (ppb)	1
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

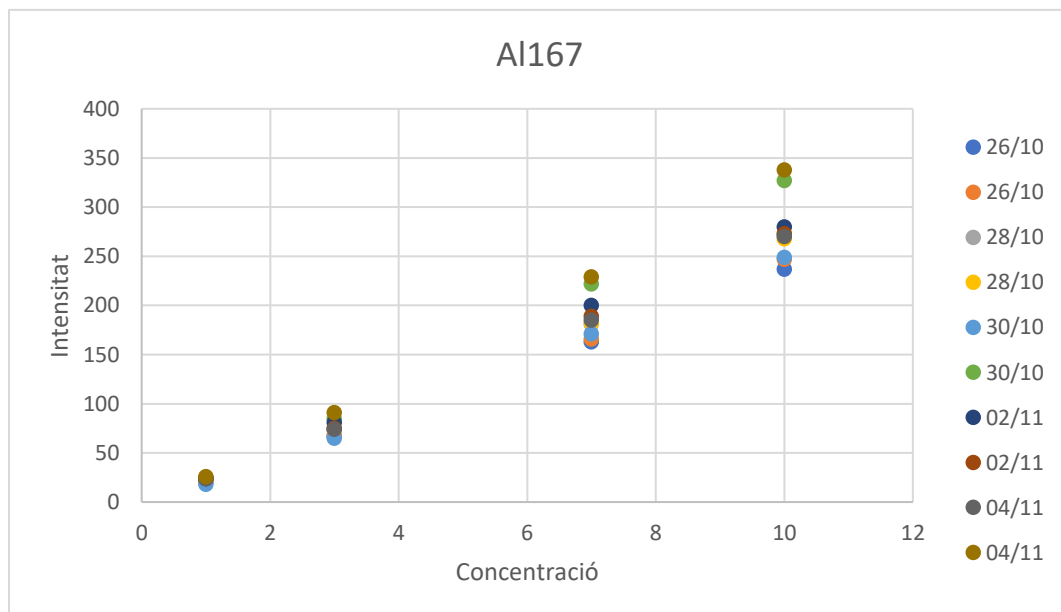
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	21	20	23	23	18	25	24	24	24	26	22,8
3	67	68	73	74	65	85	81	75	74	91	75,3
7	163	166	181	182	171	222	200	189	185	229	188,8
10	237	247	272	268	249	327	280	273	270	338	276,1

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	-2,283	-3,496	-1,379	-3,263	-4,914	-6,330	-0,984	-3,073	-5,173	-5,815	-3,671
Pendent (m)	23,743	24,704	26,798	26,853	25,229	32,941	28,225	27,452	29,071	33,947	27,8963
Error ordenada	1,551	2,547	4,782	2,231	3,156	4,225	2,484	2,164	4,839	3,698	3,1677
Error pendent	0,275	0,452	0,848	0,396	0,560	0,749	0,441	0,384	0,858	0,656	0,5619
R	1,0000	0,9995	0,9985	0,9995	0,9995	0,9990	0,9995	0,9995	0,9985	0,9995	0,9993
R^2	1,0000	0,9990	0,9970	0,9990	0,9990	0,9980	0,9990	0,9990	0,9970	0,9990	0,9986
Linealitat (%)	98,84	98,17	96,84	98,53	97,78	97,73	98,44	98,60	97,05	98,07	98,00
LOD (ppb)	0,04	0,03	0,05	0,02	0,03	0,02	0,05	0,02	0,00	0,02	0,03
LOQ (ppb)	0,56	0,89	1,73	0,71	1,06	1,09	0,85	0,68	1,49	0,92	1,00

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	1,94	4,89	9,03	2,20	9,18	4,89	11,48	1,38	-0,35	6,28	5,09
Patró 2	2,73	3,53	7,48	4,09	7,63	7,58	3,18	5,20	9,22	4,94	5,56
Patró 3	0,55	1,98	2,78	1,44	0,39	0,98	-1,73	0,05	6,55	1,18	1,42
Patró 4	-0,78	-1,40	-2,01	-1,02	-0,64	-1,19	0,45	-0,57	5,34	-1,28	-0,31

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	21,00	20,00	23,00	23,00	18,00	25,00	24,00	24,00	24,00	26,00	22,80
Patró 2	22,33	22,67	24,33	24,67	21,67	28,33	27,00	25,00	24,67	30,33	25,10
Patró 3	23,29	23,71	25,86	26,00	24,43	31,71	28,57	27,00	26,43	32,71	26,97
Patró 4	23,70	24,70	27,20	26,80	24,90	32,70	28,00	27,30	27,00	33,80	27,61



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Fe Línia Emissió 259
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,33
LOQ objectiu (ppb)	1
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

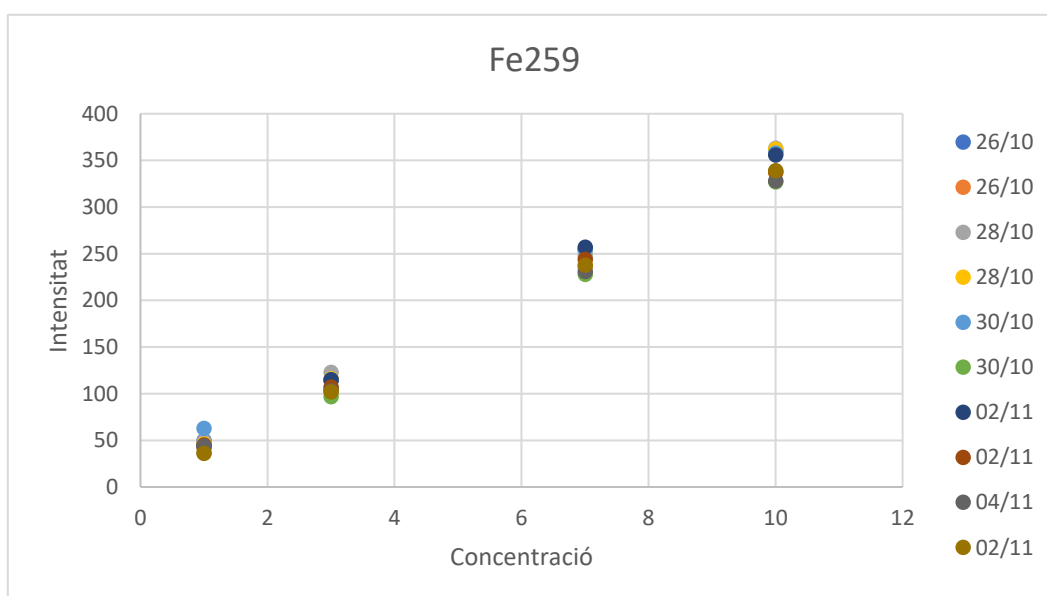
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	50	42	49	46	63	37	44	45	44	36	45,6
3	114	105	123	116	115	97	115	107	103	102	109,7
7	255	236	248	254	254	228	257	244	231	238	244,5
10	360	337	363	362	358	327	356	338	328	339	346,8

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	15,168	10,190	16,998	11,546	23,223	5,491	12,468	13,090	13,193	5,209	12,6576
Pendent (m)	34,335	32,499	34,115	34,910	33,234	31,948	34,524	32,551	31,319	33,283	33,2718
Error ordenada	1,757	2,173	4,101	1,146	4,292	2,238	1,988	1,900	2,329	2,197	2,4121
Error pendent	0,312	0,385	0,727	0,203	0,761	0,397	0,353	0,337	0,413	0,390	0,4278
R	1,0000	1,0000	0,9995	1,0000	0,9990	1,0000	1,0000	1,0000	0,9995	1,0000	0,9998
R^2	1,0000	1,0000	0,9990	1,0000	0,9980	1,0000	1,0000	1,0000	0,9990	1,0000	0,9996
Linealitat (%)	99,09	98,82	97,87	99,42	97,71	98,76	98,98	98,96	98,68	98,83	98,71
LOD (ppb)	0,07	0,10	0,07	0,10	0,11	0,07	0,09	0,10	0,08	0,07	0,09
LOQ (ppb)	0,95	0,98	1,70	0,66	1,99	0,87	0,94	0,99	1,16	0,82	1,11

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	-1,45	2,12	6,19	1,31	-19,69	1,37	8,67	1,97	1,63	7,49	0,96
Patró 2	4,05	2,76	-3,57	0,26	7,95	4,52	1,00	3,83	4,42	3,06	2,83
Patró 3	0,21	0,74	3,27	0,78	0,80	0,50	-1,19	-1,34	0,65	0,08	0,45
Patró 4	-0,43	-0,56	-1,42	-0,39	-0,73	-0,64	0,49	0,18	-0,52	-0,29	-0,43

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	50,00	42,00	49,00	46,00	63,00	37,00	44,00	45,00	44,00	36,00	45,60
Patró 2	38,00	35,00	41,00	38,67	38,33	32,33	38,33	35,67	34,33	34,00	36,57
Patró 3	36,43	33,71	35,43	36,29	36,29	32,57	36,71	34,86	33,00	34,00	34,93
Patró 4	36,00	33,70	36,30	36,20	35,80	32,70	35,60	33,80	32,80	33,90	34,68



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Mg Línia Emissió 279
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,33
LOQ objectiu (ppb)	1
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

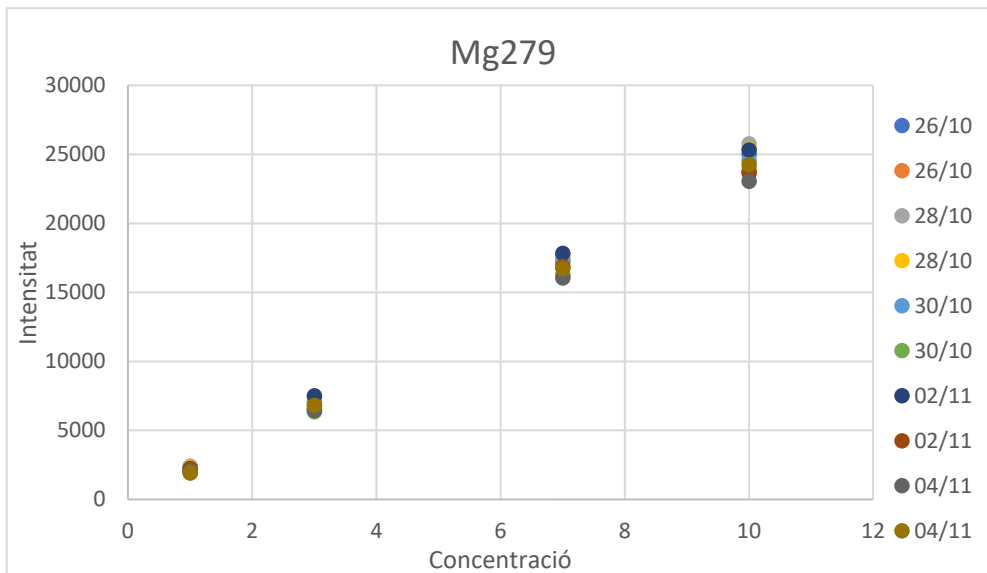
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	2388	2010	2414	2310	1923	1915	2261	2199	2052	1958	2143
3	7093	6527	7334	7469	6583	6347	7519	6829	6451	6821	6897,3
7	17449	16222	17311	17662	17184	16283	17827	16895	16050	16744	16962,7
10	25026	23864	25765	25384	24549	23628	25315	23679	23057	24253	24452

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	-137,191	-318,361	-136,494	-83,412	-381,434	-366,395	-92,621	-100,192	-205,306	-287,264	-210,867
Pendent (m)	2509,151	2392,896	2554,173	2540,488	2487,143	2383	2545,285	2388,979	2318,479	2441,408	2456,1002
Error ordenada	139,146	228,508	251,745	101,335	280,182	242,392	106,034	163,513	157,510	183,064	185,3429
Error pendent	24,675	40,522	44,642	17,970	49,685	42,984	18,803	28,996	27,931	32,463	32,8671
R	1,0000	0,9995	0,9995	1,0000	0,9995	0,9995	1,0000	1,0000	1,0000	0,9995	0,9997
R^2	1,0000	0,9990	0,9990	1,0000	0,9990	0,9990	1,0000	1,0000	1,0000	0,9990	0,9995
Linealitat (%)	99,02	98,31	98,25	99,29	98,00	98,20	99,26	98,79	98,80	98,67	98,66
LOD (ppb)	0,01	0,00	0,02	0,03	0,07	0,00	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02
LOQ (ppb)	0,50	0,82	0,93	0,37	0,97	0,86	0,38	0,64	0,59	0,63	0,67

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	-0,64	2,70	0,14	5,79	7,35	4,26	7,53	3,76	2,64	8,03	4,16
Patró 2	3,95	4,64	2,51	0,91	6,66	6,09	0,32	3,32	4,30	2,95	3,56
Patró 3	-0,13	1,25	2,41	0,21	-0,89	0,19	-0,58	-1,63	-0,16	0,34	0,10
Patró 4	-0,29	-1,06	-1,41	-0,25	-0,24	-0,69	0,18	0,46	-0,33	-0,52	-0,41

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	2388,00	2010,00	2414,00	2310,00	1923,00	1915,00	2261,00	2199,00	2052,00	1958,00	2143,00
Patró 2	2364,33	2175,67	2444,67	2489,67	2194,33	2115,67	2506,33	2276,33	2150,33	2273,67	2299,10
Patró 3	2492,71	2317,43	2473,00	2523,14	2454,86	2326,14	2546,71	2413,57	2292,86	2392,00	2423,24
Patró 4	2502,60	2386,40	2576,50	2538,40	2454,90	2362,80	2531,50	2367,90	2305,70	2425,30	2445,20



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Cu Línia Emissió 324
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,33
LOQ objectiu (ppb)	1
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

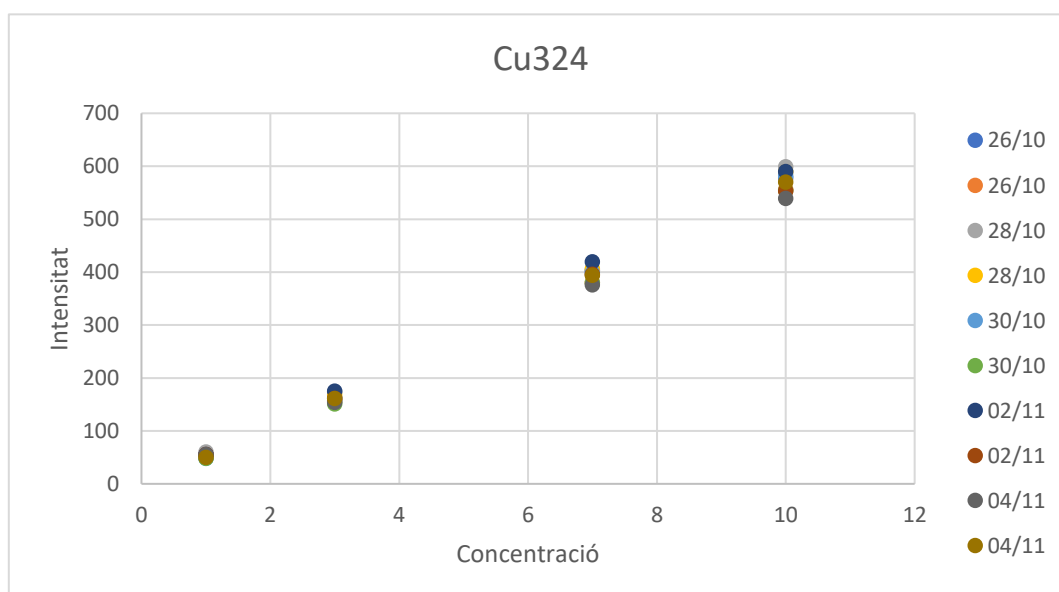
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	55	50	60	52	48	48	55	55	55	50	52,8
3	163	156	174	168	157	151	175	161	154	161	162
7	403	380	403	406	399	380	419	396	376	394	395,6
10	578	556	599	589	582	554	590	553	539	570	571

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	-2,348	-2,463	0,283	-4,521	-5,802	-5,454	-0,241	1,314	0,888	-2,356	-2,07
Pendent (m)	57,798	55,319	59,057	59,016	58,209	55,440	59,244	55,447	53,613	56,822	56,9965
Error ordenada	4,080	5,434	5,690	3,699	7,110	5,819	2,831	4,142	3,469	4,924	4,7198
Error pendent	0,724	0,964	1,009	0,656	1,261	1,032	0,502	0,734	0,615	0,873	0,837
R	1,0000	0,9995	0,9995	1,0000	0,9995	0,9995	1,0000	0,9995	1,0000	0,9995	0,9997
R^2	1,0000	0,9990	0,9990	1,0000	0,9990	0,9990	1,0000	0,9990	1,0000	0,9990	0,9994
Linealitat (%)	98,75	98,26	98,29	98,89	97,83	98,14	99,15	98,68	98,85	98,46	98,53
LOD (ppb)	0,14	0,10	0,09	0,14	0,05	0,07	0,09	0,04	0,05	0,08	0,08
LOQ (ppb)	0,67	0,94	0,97	0,55	1,12	0,95	0,47	0,77	0,66	0,83	0,79

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	0,78	5,16	-1,12	4,23	7,57	3,58	6,76	3,18	-0,93	7,86	3,71
Patró 2	4,64	4,52	1,95	2,56	6,77	5,93	1,40	4,00	4,80	4,17	4,07
Patró 3	-0,19	1,23	2,58	0,63	0,65	0,68	-1,09	-1,69	0,05	0,35	0,32
Patró 4	-0,41	-0,95	-1,38	-0,57	-0,98	-0,91	0,37	0,50	-0,37	-0,73	-0,54

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	55,00	50,00	60,00	52,00	48,00	48,00	55,00	55,00	55,00	50,00	52,80
Patró 2	54,33	52,00	58,00	56,00	52,33	50,33	58,33	53,67	51,33	53,67	54,00
Patró 3	57,57	54,29	57,57	58,00	57,00	54,29	59,86	56,57	53,71	56,29	56,51
Patró 4	57,80	55,60	59,90	58,90	58,20	55,40	59,00	55,30	53,90	57,00	57,10



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Ca Línia Emissió 396
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,33
LOQ objectiu (ppb)	1
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

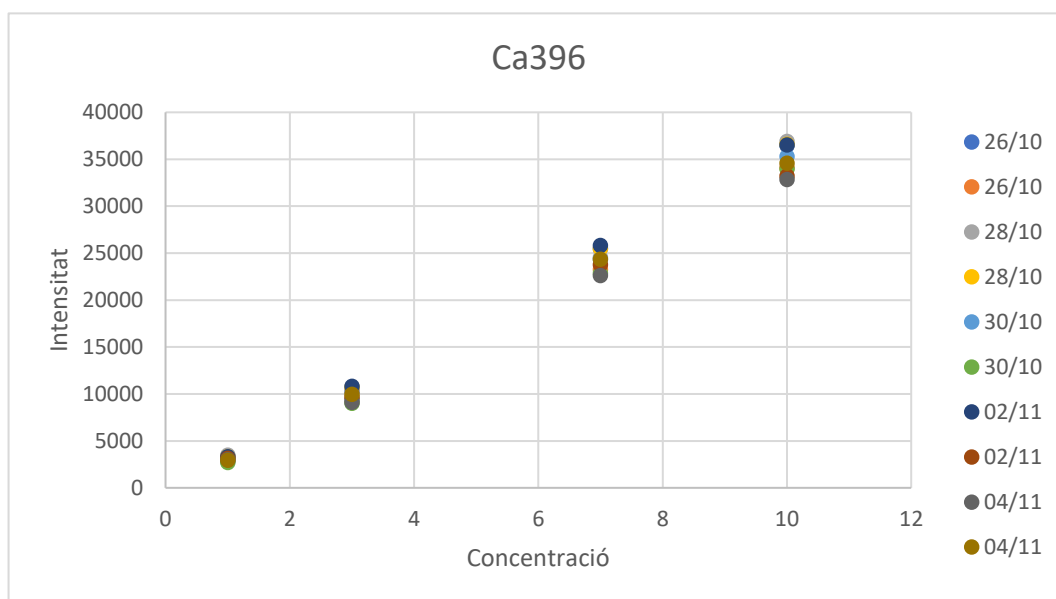
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	3395	2904	3468	3317	2845	2691	3313	3150	3016	2922	3102,1
3	10263	9334	10371	10710	9429	9009	10805	9671	9101	9979	9867,2
7	25463	23260	24555	25462	24338	22857	25808	23773	22621	24368	24250,5
10	36452	34108	36894	36579	35289	33972	36542	33233	32831	34587	35048,7

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	-253,335	-449,997	-127,342	-180,898	-555,462	-616,456	300,792	-102,612	-285,485	-288,278	-255,9073
Pendent (m)	3662,074	3422,969	3635,698	3668,356	3560,099	3411,225	3619,445	3352,528	3289,095	3492,808	3511,4297
Error ordenada	224,119	309,053	474,810	127,486	382,486	420,680	401,923	219,041	252,651	206,549	301,8798
Error pendent	39,743	54,805	84,199	22,607	67,827	74,600	71,247	38,843	44,803	36,628	53,5302
R	1,0000	0,9995	0,9990	1,0000	0,9995	0,9995	0,9995	1,0000	0,9995	1,0000	0,9996
R^2	1,0000	0,9990	0,9980	1,0000	0,9990	0,9990	0,9990	1,0000	0,9990	1,0000	0,9993
Linealitat (%)	98,91	98,40	97,68	99,38	98,09	97,81	98,03	98,84	98,64	98,95	98,48
LOD (ppb)	0,01	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,01	0,00	0,02
LOQ (ppb)	0,54	0,77	1,27	0,30	0,92	1,05	1,19	0,62	0,68	0,51	0,79

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	0,38	2,01	1,11	4,65	4,48	3,04	16,78	2,98	-0,38	8,09	4,31
Patró 2	4,28	4,72	3,75	1,04	6,52	5,94	3,26	2,82	4,87	2,02	3,92
Patró 3	-0,32	1,05	3,02	0,14	0,11	1,70	-0,68	-1,74	0,51	-0,85	0,29
Patró 4	-0,23	-0,96	-1,83	-0,21	-0,68	-1,40	-0,13	0,57	-0,69	0,15	-0,54

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	3395,00	2904,00	3468,00	3317,00	2845,00	2691,00	3313,00	3150,00	3016,00	2922,00	3102,10
Patró 2	3421,00	3111,33	3457,00	3570,00	3143,00	3003,00	3601,67	3223,67	3033,67	3326,33	3289,07
Patró 3	3637,57	3322,86	3507,86	3637,43	3476,86	3265,29	3686,86	3396,14	3231,57	3481,14	3464,36
Patró 4	3645,20	3410,80	3689,40	3657,90	3528,90	3397,20	3654,20	3323,30	3283,10	3458,70	3504,87



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	K Línia Emissió 766
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,33
LOQ objectiu (ppb)	1
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

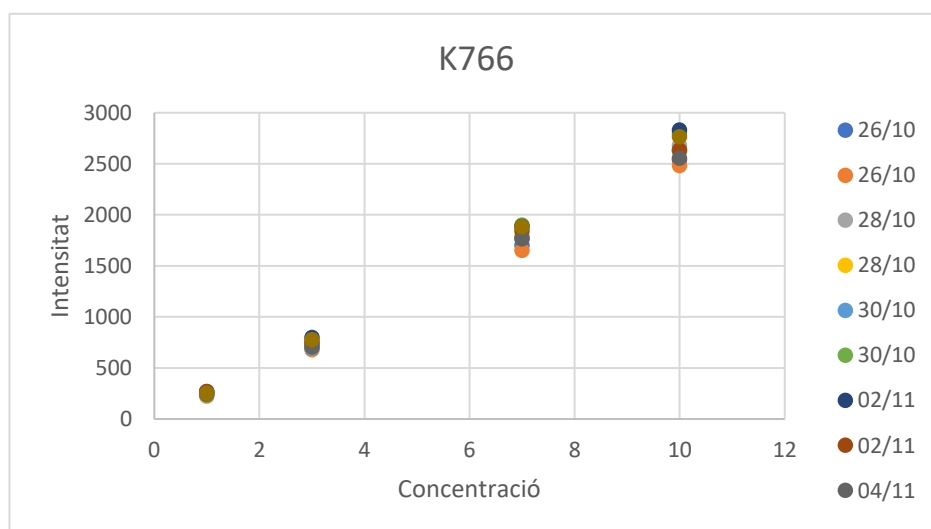
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	257	227	256	256	244	235	270	272	246	255	251,8
3	728	680	733	747	697	738	801	751	705	780	736
7	1705	1654	1779	1808	1775	1902	1888	1847	1767	1885	1801
10	2540	2483	2682	2625	2628	2797	2833	2639	2555	2765	2654,7

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	16,448	-10,315	-7	9,753	-14,875	-26,232	0,341	15,018	2,405	-0,923	-1,5358
Pendent (m)	245,67	224,593	263,344	259,075	260,089	278,500	278,024	261,170	253,003	272,753	259,6221
Error ordenada	23,351	37,060	41,965	26,169	40,040	43,347	38,092	23,805	30,699	28,343	33,2871
Error pendent	4,141	6,572	2,826	1,791	7,100	2,760	6,755	4,221	5,444	5,026	4,6636
R	0,9995	0,9990	0,9990	0,9995	0,9990	0,9990	0,9990	0,9995	0,9995	0,9995	0,9992
R^2	0,9990	0,9980	0,9980	0,9990	0,9980	0,9980	0,9980	0,9990	0,9990	0,9990	0,9985
Linealitat (%)	98,31	97,07	98,93	99,31	97,27	99,01	97,57	98,38	97,85	98,16	98,19
LOD (ppb)	0,07	0,04	0,05	0,03	0,04	0,06	0,05	0,07	0,06	0,09	0,06
LOQ (ppb)	1,02	1,60	1,57	1,05	1,48	1,46	1,37	0,97	1,22	1,04	1,28

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	2,08	-5,66	0,14	4,95	0,47	6,20	3,01	1,60	3,72	6,17	2,27
Patró 2	3,45	-2,45	6,34	5,14	8,77	8,53	4,01	6,07	7,43	4,56	5,18
Patró 3	1,81	-5,86	3,12	0,84	1,69	1,09	3,01	-0,21	0,36	1,22	0,71
Patró 4	-2,72	-11,01	-2,11	-0,95	-1,61	-1,37	-1,89	-0,47	-0,89	-1,41	-2,44

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	257,00	227,00	256,00	256,00	244,00	235,00	270,00	272,00	246,00	255,00	251,80
Patró 2	242,67	226,67	244,33	249,00	232,33	246,00	267,00	250,33	235,00	260,00	245,33
Patró 3	243,57	236,29	254,14	258,29	253,57	271,71	269,71	263,86	252,43	269,29	257,29
Patró 4	254,00	248,30	268,20	262,50	262,80	279,70	283,30	263,90	255,50	276,50	265,47



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Si Línia Emissió 251
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,66
LOQ objectiu (ppb)	2
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

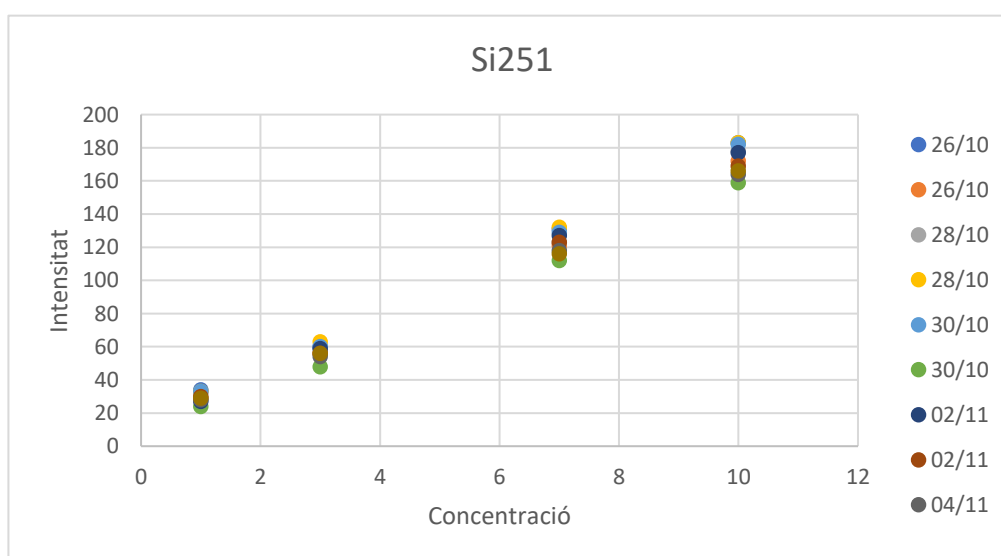
Dia: 26/10 26/10 28/10 28/10 30/10 30/10 02/11 02/11 04/11 04/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	34	29	32	33	33	24	27	30	28	29	29,9
3	60	56	59	63	60	48	59	56	54	56	57,1
7	131	121	123	132	129	112	127	123	118	116	123,2
10	183	172	178	183	182	159	177	169	164	166	173,3

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	18,925	14,529	18,748	18,008	17,696	9,279	13,890	15,775	14,761	15,230	15,6841
Pendent (m)	8,048	7,730	7,743	8,178	8,067	7,387	8,102	7,585	7,356	7,386	7,7582
Error ordenada	3,811	3,338	4,449	2,717	3,552	2,952	2,646	2,471	2,938	2,893	3,1767
Error pendent	0,338	0,296	0,394	0,241	0,315	0,262	0,235	0,219	0,261	0,252	0,2813
R	0,9975	0,9980	0,9960	0,9985	0,9975	0,9980	0,9985	0,9990	0,9980	0,9985	0,9979
R^2	0,9950	0,9960	0,9920	0,9970	0,9950	0,9960	0,9970	0,9980	0,9960	0,9970	0,9959
Linealitat (%)	95,80	96,17	94,91	97,05	96,10	96,45	97,10	97,11	96,45	96,59	96,37
LOD (ppb)	0,20	0,11	0,56	0,29	0,35	0,26	0,41	0,44	0,34	0,41	0,34
LOQ (ppb)	7,09	6,20	8,17	5,52	6,60	5,25	4,98	5,34	6,00	5,98	6,11

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	-87,31	-87,21	-71,15	-83,32	-89,71	-99,28	-61,81	-87,54	-79,98	-86,43	-83,37
Patró 2	-70,13	-78,83	-73,28	-83,39	-74,80	-74,73	-85,59	-76,77	-77,81	-84,00	-77,93
Patró 3	-98,94	-96,77	-92,34	-99,13	-97,11	-98,65	-99,44	-101,95	-100,50	-94,91	-97,97
Patró 4	-103,87	-103,71	-105,67	-101,75	-103,67	-102,68	-101,32	-102,01	-102,88	-104,13	-103,17

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	34,00	29,00	32,00	33,00	33,00	24,00	27,00	30,00	28,00	29,00	29,90
Patró 2	20,00	18,67	19,67	21,00	20,00	16,00	19,67	18,67	18,00	18,67	19,03
Patró 3	18,71	17,29	17,57	18,86	18,43	16,00	18,14	17,57	16,86	16,57	17,60
Patró 4	18,30	17,20	17,80	18,30	18,20	15,90	17,70	16,90	16,40	16,60	17,33



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Si Línia Emissió 251
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,66
LOQ objectiu (ppb)	2
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

Equip antic:

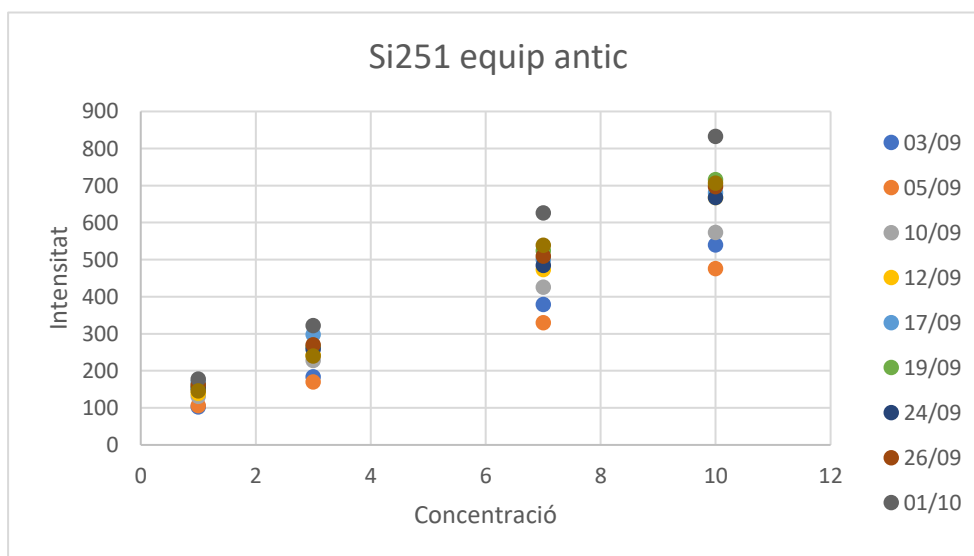
Dia:	03/09	05/09	10/09	12/09	17/09	19/09	24/09	26/09	01/10	03/10
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura 10	
1	103	106	131	139	170	159	153	162	178	146	144,7
3	184	170	228	243	298	265	258	270	322	240	247,8
7	379	330	426	473	500	524	485	510	626	539	479,2
10	540	476	574	668	681	716	668	697	833	707	656

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura 10	ypromig
Ordenada (b)	55,552	66,431	89,508	89,310	118,289	104,405	101,756	106,053	106,237	90,443	92,7984
Pendent (m)	23,718	19,799	24,100	28,264	27,952	30,160	27,884	29,223	36,535	30,856	27,8491
Error ordenada	8,837	11,223	5,134	12,661	6,490	11,787	8,335	7,151	3,800	18,413	9,3831
Error pendent	0,784	0,995	0,455	3,972	0,575	3,465	2,650	0,634	0,337	1,633	1,55
R	0,9985	0,9960	0,9995	0,9975	0,9995	0,9980	0,9990	0,9995	1,0000	0,9960	0,9983
R ²	0,9970	0,9920	0,9990	0,9950	0,9990	0,9960	0,9980	0,9990	1,0000	0,9920	0,9967
Linealitat (%)	96,69	94,97	98,11	85,95	97,94	88,51	90,50	97,83	99,08	94,71	94,43
LOD (ppb)	1,11	0,11	0,28	0,58	0,91	0,19	0,47	0,50	0,62	0,50	0,53
LOQ (ppb)	6,07	9,02	5,84	7,64	6,55	7,37	6,64	6,08	3,95	8,90	6,81

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura 10	ypromig
Patró 1	-100,05	-99,85	-72,17	-75,81	-85,00	-81,02	-83,78	-91,45	-96,42	-80,05	-86,56
Patró 2	-80,52	-74,37	-91,55	-81,26	-114,31	-77,49	-86,78	-87,01	-96,86	-61,56	-85,17
Patró 3	-94,82	-90,17	-99,46	-93,93	-95,08	-98,75	-96,35	-97,47	-103,23	-107,67	-97,69
Patró 4	-104,25	-106,86	-101,03	-104,74	-101,31	-102,78	-103,07	-102,22	-98,92	-99,82	-102,50

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura 10	ypromig
Patró 1	103,00	106,00	131,00	139,00	170,00	159,00	153,00	162,00	178,00	146,00	144,70
Patró 2	61,33	56,67	76,00	81,00	99,33	88,33	86,00	90,00	107,33	80,00	82,60
Patró 3	54,14	47,14	60,86	67,57	71,43	74,86	69,29	72,86	89,43	77,00	68,46
Patró 4	54,00	47,60	57,40	66,80	68,10	71,60	66,80	69,70	83,30	70,70	65,60



Laboratori	Laboratori Fred Grups I i II
Paràmetre	Si Línia Emissió 251
Procediment	ICP-OES
Unitats	ppb

LOD objectiu (ppb)	0,66
LOQ objectiu (ppb)	2
Linealitat objectiu (%)	98
Màxim residual permès (%)	10

Patrons amb aigua Milli-Q:

Dia: 15/11 18/11 19/11 22/11

X(Concentració)	Y(Intensitat)										ypromig
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	
1	18	16	19	18							18
3	48	24	31	35							35
7	91	41	58	69							65
10	131	57	68	84							85

y = mx + b	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Ordenada (b)	11,121	12,367	12,922	11,989							12,09975
Pendent (m)	5,898	2,151	2,898	3,763							3,6775
Error ordenada	2,632	1,030	2,088	2,167							1,97925
Error pendent	0,233	0,091	0,185	0,192							0,17525
R	0,9975	0,9975	0,9940	0,9960							0,996241898
R^2	0,9950	0,9950	0,9880	0,9920							0,9925
Linealitat (%)	96,05	95,77	93,62	94,90							95,08
LOD (ppb)	0,72	1,26	0,96	0,34							0,82
LOQ (ppb)	6,35	10,54	11,66	8,94							9,37

Residuals (%)	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	-16,63	-68,90	-109,73	-59,74							-63,75
Patró 2	-108,43	-80,27	-107,94	-103,84							-100,12
Patró 3	-93,48	-90,16	-122,21	-116,43							-105,57
Patró 4	-103,25	-107,50	-90,06	-91,37							-98,04

Senyal/Conc	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 4	Mesura 5	Mesura 6	Mesura 7	Mesura 8	Mesura 9	Mesura10	ypromig
Patró 1	18,00	16,00	19,00	18,00							17,75
Patró 2	16,00	8,00	10,33	11,67							11,50
Patró 3	13,00	5,86	8,29	9,86							9,25
Patró 4	13,10	5,70	6,80	8,40							8,50

