



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

VALIDACIÓ D'UN MÈTODE
ANALÍTIC PER A LA
DETERMINACIÓ DE DETERGENTS
ANIÒNICS MITJANÇANT
L'ANÀLISI AMB FLUX CONTINU

Treball de Fi de Grau

Supervisat per: Verónica Moreno Polonio

Tutor: Toni Rodríguez Fortea

Marc Donaire Fortuny

TARRAGONA, 12 DE JUNY 2022

Índex de continguts

1.	Resum.....	2
2.	Abstract	2
3.	Objectius	3
4.	Introducció	4
4.1.	Fonament del CFA	5
4.2.	Procediment per a la determinació de MBAS.....	6
4.3.	Possibles interferències.....	7
4.4.	Importància de la determinació de MBAS. Legislació.....	7
5.	Part experimental.....	9
5.1.	Descripció de l'equip	9
5.1.1.	Automostrejador.....	9
5.1.2.	Unitat química.....	10
5.1.3.	Detectors.....	15
5.1.4.	Interfase	16
5.1.5.	Software	17
5.2.	Procediment per engegar l'equip.....	18
5.3.	Procediment per apagar l'equip.....	19
5.4.	Manteniment	19
5.5.	Manteniment dels separadors de fases.....	19
5.6.	Reactius comercials.....	20
5.7.	Reactius preparats.....	20
5.8.	Preparació de solucions patró.....	21
5.9.	Preparació dels rangs per als controls de qualitat del mètode.....	22
6.	Avaluació dels paràmetres de qualitat del mètode analític. Resultats.....	23
6.1.	Concepte de validació	23
6.2.	Determinació del rang de treball i estudi de la linealitat.....	23
6.3.	Precisió	30
6.4.	Exactitud.....	31
6.5.	Incertesa.....	33
7.	Conclusions	34
8.	Bibliografia	36
9.	Annexos.....	37

1. Resum

El present Treball de Fi de Grau s'ha dut a terme al departament d'anàlisi inorgànica d'Agrolab Medioambiente, situada al Polígon Industrial Riu Clar. Aquesta empresa realitza anàlisis químiques i microbiològiques d'aigües residuals, potables i superficials; anàlisis de qualitat de l'aire, d'olis i de productes químics; i també anàlisis mediambientals destinades a proves de sanejament, determinació de sediments i d'amiant i proves de lixiviació.¹

S'ha realitzat la validació d'un mètode per a la determinació de detergents aniònics en aigües residuals amb un analitzador de flux continu (CFA, *Continuous Flow Analyzer*). Aquests compostos també s'anomenen MBAS (*Methylene Blue Active Substances*) degut a què formen parells iònics acolorits quan interaccionen amb una solució alcalina de blau de metilè.²

L'estada a l'empresa ha comprès un primer període de comprensió dels fonaments del CFA, manteniment i posada en marxa de l'equip, i una segona etapa en què s'ha realitzat la validació i l'avaluació dels diversos paràmetres de qualitat del mètode analític.

2. Abstract

This Final Degree Project has been carried out in the inorganic analysis department of Agrolab Medioambiente, located in the Riu Clar Industrial Zone. This company performs chemical and microbiological analyses of wastewater, drinking water and surface water; air, oil and chemical quality analysis; as well as environmental analysis for sanitation testing, sediment and asbestos determination, and leaching testing.¹

Validation of a method for the determination of anionic detergents in wastewater has been performed with a Continuous Flow Analyzer (CFA). These compounds are also called MBAS (Methylene Blue Active Substances) because they form coloured ionic pairs when they interact with an alkaline solution of methylene blue.²

The stay in the company has included a first period of understanding the basics of the CFA, maintenance and commissioning of the equipment, and a second stage in which the validation and evaluation of the various quality parameters of the method has been carried out.

3. Objectius

L'objectiu d'aquest treball és la validació d'un mètode analític per a la determinació de detergents aniònics en matrius d'aigües residuals mitjançant la tècnica d'anàlisi amb flux continu, CFA, i utilitzant un detector espectrofotomètric per mesurar l'absorció de llum UV-visible en compostos iònics acolorits. La validació s'ha realitzat seguint les pautes marcades per les normes UNE-EN ISO 16265:2009: *Calidad del Agua. Determinación del Índice de Sustancias Activas al Azul del Metileno*² i ISO 8466-1:2021: *Calidad del Agua. Calibración y Evaluación de Métodos Analíticos – Parte 1: Función de calibración lineal*.³

A nivell personal, els objectius són l'aplicació dels coneixements adquirits envers la química analítica, aprendre a validar un mètode analític i comprendre amb una certa profunditat una tècnica no massa comuna a la indústria com és el CFA.

4. Introducció

El present treball s'ha dut a terme a Agrolab Medioambiente S.L.U, una empresa de l'àmbit de l'anàlisi química que disposa de diverses seus distribuïdes per tota Europa. Agrolab Medioambiente analitza matrius de molts tipus, essent les aigües residuals i superficials les que s'han tractat durant l'estada de pràctiques.

La finalitat d'aquesta estada ha estat posar a punt un mètode per determinar detergents aniònics amb un analitzador de flux continu, el qual és un equip molt versàtil que permet l'anàlisi de nombroses mostres en un sol dia. Malgrat que l'analitzador permet determinar de manera simultània fenol, cianurs, sulfur d'hidrogen i MBAS, en l'actualitat l'empresa només utilitza el CFA per determinar el fenol. Això vol dir que des de fa uns anys la determinació de detergents aniònics, cianurs i sulfur d'hidrogen s'ha estat realitzant mitjançant altres tècniques menys automatitzades i, en conseqüència, més lentes i més sotmeses a l'error humà. Així doncs, amb la present validació es podrà ampliar el rang d'ús del CFA i ser més eficient en l'anàlisi de detergents.

No obstant, el CFA és molt sensible a les obstruccions de les línies per acumulació de pols i restes de precipitats, problemes de sorció dels reactius o entrada de bombolles d'aire al detector. Aquestes circumstàncies impedeixen que el flux sigui continu i afecten negativament a la resposta de l'instrument. És per aquest motiu que en una primera etapa es va posar a punt l'equip. Això va implicar diverses setmanes de treball, ja que aquest desús obligava a efectuar un manteniment complet de les línies i les parts de l'equip que constitueixen l'anàlisi de detergents aniònics. Durant aquest període es van estudiar en profunditat tots els components de l'equip i es va observar per parts les peces que calia canviar. Així, es van extreure totes les gomes que estaven brutes i obstruïdes i es van reemplaçar per unes de noves. També es va comprovar que tots els components estiguessin ben col·locats, i es va veure que els dos separadors de fase s'havien de canviar de posició perquè poguessin fer la seva funció correctament. En la determinació de MBAS s'ha d'observar com circulen dues fases a través de l'equip: una fase clorofòrmica de color violat que és la que es mesura al detector, i una fase de color blau que arrossega tot el que no entra a la cubeta del detector.² Si els separadors de fase presenten brutícia a l'interior, això pot afectar negativament la seva funció i pot provocar que gotes de fase blava penetrin a la cubeta, cosa que distorsiona els pics.

Al mateix temps que es realitzava tot aquest manteniment es feien comprovacions periòdiques de la línia base amb els reactius preparats i el *software* de l'equip. Segons el PNT (Procediment Normalitzat de Treball), la línia base s'havia d'estabilitzar al voltant de 0,8-0,9 respecte l'eix d'ordenades.⁴ L'observació de la línia base permet deduir si l'equip es troba en condicions de començar l'anàlisi, ja que el fet que aquesta presenti distorsions indica que la cubeta del detector pot tenir un porus pel qual entra aire o bé que algun tub es troba taponat. Generalment, si la línia base és inestable es pot agitar el detector per forçar l'aire a sortir i introduir 10 mL d'etanol per eliminar alguna possible resta d'aigua que pugui entelar el detector.

Una vegada que l'equip va estar a punt, es va determinar el rang de treball i l'interval de linealitat seguint el procediment descrit per la norma ISO 8466-1:2021. També es va estudiar la precisió, l'exactitud i la incertesa.

4.1. Fonament del CFA

Desenvolupada per Leonard Skeggs a la dècada de 1950, la química de flux és una àrea de la química que aprofita les condicions hidrodinàmiques dels líquids per proporcionar entorns favorables per a les reaccions. Aquestes condicions permeten regular el transport de reactius i afavorir el contacte entre ells tot treballant amb productes perillosos de manera més segura.⁵

Tot i que al principi les tècniques d'anàlisi amb flux servien per recollir les fraccions eluïdes de les separacions cromatogràfiques, a poc a poc el seu ús es va estendre a l'automatització de processos de laboratori en general, sobretot en anàlisis clíniques, i més tard en anàlisis mediambientals, agrícoles i industrials. Avui en dia aquestes tècniques s'utilitzen per mecanitzar processos de síntesi (especialment en la indústria farmacèutica) i d'anàlisi alhora que per realitzar estudis cinètics.⁵⁻⁷

Canviar mètodes manuals per mètodes d'injecció de flux resulta en una millora de diversos paràmetres operacionals, com el límit de detecció, la sensibilitat o la selectivitat en diferents matrius, a més de disminuir el volum necessari de mostra i reactius i augmentar significativament la freqüència d'anàlisi. Per aquestes raons, davant la creixent necessitat d'analitzar aigües residuals i potables, la monitorització del procés d'anàlisi es va dirigir a la implementació d'analitzadors de flux.⁶

Així, el CFA es basa en el fet que la mostra i el reactiu reaccionen mentre es mouen per un tub que els condueix cap al detector. L'anàlisi per CFA assegura una total automatització del procés de manipulació dels reactius i les mostres dins de l'equip i permet realitzar nombroses injeccions en una sola taula d'anàlisi. L'analista només ha de preparar els reactius i els tubs d'assaig amb les mostres, ja que després de programar l'anàlisi totes les injeccions i el transport de substàncies cap al detector tenen lloc de manera automàtica. Per a això, el CFA està constituït per un mostrejador i una agulla per fer les injeccions, línies que es col·loquen dins dels reactius i els fan circular pels mòduls de l'instrument, mòduls com ara *coils*¹, digestors i separadors de fases, bombes que ajuden en la sorció de mostres i reactius, un detector espectrofotomètric i una interfase que connecta l'equip amb l'ordinador per poder interpretar els resultats. El *software* permet visualitzar l'absorbància respecte el progrés de reacció i també calcula automàticament la concentració d'analit.

¹ Un *coil* és una peça que consisteix en un tub de goma en forma de bobina per on circula una mescla de dos corrents que s'han mesclat prèviament. Es troba protegit per un recobriments de vidre.

4.2. Procediment per a la determinació de MBAS

L'anàlisi es realitza partint d'una lectura i comprensió del PNT i de la norma UNE-EN ISO 16265:2009: *Calidad del Agua. Determinación del Índice de Sustancias Activas al Azul del Metileno*.² Aquests documents especifiquen el fonament de la tècnica CFA i estableixen el procediment per a la determinació de detergents aniònics per aquest mètode. Segons aquests, la mostra es mescla amb una dissolució de blau de metilè alcalina en un flux continu, cosa que origina una reacció que porta a la formació de parells iònics que presenten una determinada absorbència quan s'irradien amb una làmpada que emet llum UV-visible. La circulació en continu d'un corrent de cloroform permet extreure i conduir cap al detector aquests parells iònics perquè es puguin analitzar. La fase orgànica es mescla amb una dissolució àcida de blau de metilè i es mesura l'absorbència a 650 nm. Automàticament, el *software* calcula la concentració de MBAS en termes de sulfat de dodecil.^{2,4}

El corrent de mostra es mescla amb el corrent d'aigua + Brij 35, una solució aquosa del tensioactiu no iònic polioxietilè que proporciona puresa, estabilitat i qualitat en l'anàlisi davant de condicions àcides i bàsiques.^{8,9} A continuació, aquesta mescla interacciona amb el corrent que conté la dissolució alcalina de blau de metilè i, més endavant, se li afegeix el corrent de cloroform per separar les fases aquosa i orgànica. Mentre que la fase aquosa es dirigeix al bidó de residus, la fase orgànica es mescla amb el corrent de la dissolució àcida de blau de metilè per realitzar una altra extracció alhora que el medi àcid permet disminuir l'efecte de les interferències. Quan les dues fases arriben al separador que es troba abans de la cel·la, la fase clorofòrmica es dirigeix cap al detector per ésser analitzada amb la làmpada UV-visible.^{2,4} A continuació, es mostra l'esquema de funcionament de l'analitzador:

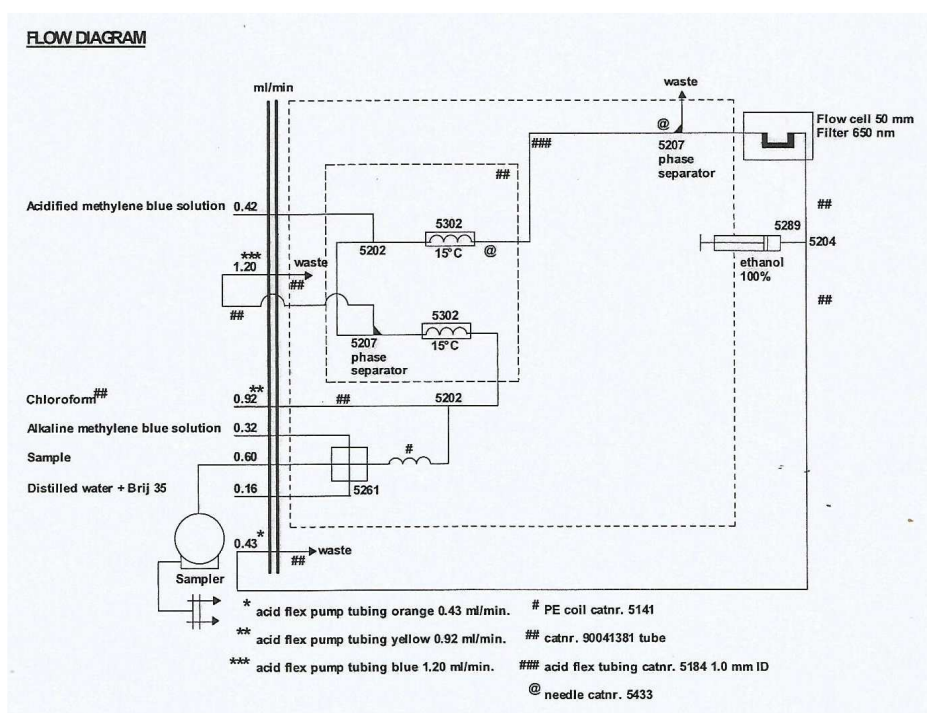


Figura 1. Esquema dels diferents corrents en la determinació de MBAS.

4.3. Possibles interferències

Els següents compostos poden reaccionar parcialment amb les solucions de blau de metilè fent que la concentració real de la mostra calculada pel *software* sigui menor que la concentració real, o bé poden presentar una certa absorptància en el detector:⁴

- Compostos catiónics que poden formar parells iònics amb substàncies actives davant el blau de metilè.
- Àcids húmics en concentracions >20 mg/L.
- Productes químics amb una elevada activitat tensioactiva com per exemple agents de superfície no actius davant el blau de metilè en concentracions >50 mg/L.
- Productes químics amb un fort potencial reductor per a l'oxidació del blau de metilè. Per exemple, S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, OCl^- . Aquests productes químics s'han d'eliminar abans de l'anàlisi, per exemple amb aigua oxigenada.
- Concentracions elevades d'anions inorgànics com nitrats o halurs.
- Qualsevol substància, excepte els detergents aniònics, que en reaccionar amb el cloroform formi un compost acolorit soluble i, per tant, amb una certa absorció de llum UV-visible.

A més, també cal comprovar que les mostres i els reactius no presentin cap precipitat, arribant a filtrar-los abans de l'anàlisi si fos necessari per evitar obstruir els tubs del sistema.

4.4. Importància de la determinació de MBAS. Legislació

Els detergents aniònics són agents tensioactius, és a dir, tenen una estructura molecular que consisteix en un grup hidròfil polar que mostra una forta atracció pel medi aquós i un grup lipòfil apolar que està molt atret per la matèria greixosa (comportament amfipàtic). El grup polar està constituït per grups funcionals com ara el carboxilat ($-COO^-$), el sulfonat ($-SO_3^-$) o el sulfat ($-SO_4^-$), mentre que el grup lipòfil consisteix en una cua hidrocarbonada $[(-CH_2)_n-CH_3]$. Quan el tensioactiu interacciona amb l'aigua, se situa en la interfase aigua-greix fent que el grup lipòfil distorsioni l'estructura de l'aigua i trenqui els ponts d'hidrogen entre les molècules. D'aquesta manera, les molècules d'aigua s'orienten cap als grups hidròfils i els grups lipòfils s'orienten cap a les molècules apolars d'aire, fent que es minimitzi el contacte entre les fases hidròfila i lipòfila i disminueixi la tensió superficial del líquid. Així, quan interaccionen amb la matèria greixosa i en medi aquós, els detergents aniònics formen suspensions que permeten arrossegar la brutícia. Els detergents tenen aplicacions com a olis per al motor dels vehicles, medicaments, detergents per a la llar, perforadors de petroli i agents de flotació utilitzats en l'aprofitament de minerals, entre moltes altres.¹⁰

No obstant la seva utilitat, arribada la dècada de 1960 la concentració de detergents en les aigües era tan elevada que va començar a posar en perill els ecosistemes aquàtics. Va ser en aquest punt que es va decidir canviar la formulació dels detergents per fer-los més tous i degradables, i també es van estandarditzar els nous mètodes de formulació (OCDE, 1976). En l'àmbit europeu, existeix la Directiva 73/404/CEE de 1973 per la qual els països membres de la Unió Europea no poden comercialitzar detergents amb una biodegradabilitat mitjana inferior al 90%, i el 1982 es va actualitzar per especificar que els detergents no iònics han de tenir una degradació mínima del 80%. L'última actualització d'aquesta directiva va tenir lloc el 1986. També existeix la Directiva 73/405/CEE de 1973, per la qual s'examinen els procediments per determinar la biodegradabilitat dels detergents: els mètodes d'extracció de detergents aniònics i els mètodes de mesura de la biodegradabilitat amb blau de metilè. Aquesta directiva es va actualitzar el 1982 per especificar que la biodegradabilitat mitjana dels detergents aniònics no podia ser inferior al 80%. També existeixen les Directives 67/548/CEE de 1995 i 1999/45/CEE de 2003, el Reglament CEE número 793/93 i la Directiva 76/769/CEE, que tenen per objectiu unificar els criteris de classificació i envasat de substàncies químiques perilloses, la protecció del ciutadà i usuari final i la limitació de l'intercanvi de substàncies entre empreses i països.¹¹

En l'àmbit estatal espanyol, la legislació (BOE, 1985) especifica que la biodegradabilitat d'un detergent aniònic ha de ser com a mínim del 80% de biodegradació d'un dodecilbenzensulfonat sòdic lineal. Per als vessaments que provenen de l'activitat industrial i que es dirigeixen a les vies públiques, el límit legal de concentració de detergents aniònics és de 2-6 ppm en funció de les característiques de l'entorn. No obstant, per als vessaments industrials que es dirigeixen a les xarxes de clavegueram i que en conseqüència s'han de sotmetre a tractaments en EDAR², els límits de concentració que s'accepten són de 10-30 ppm depenent de les administracions locals i de les Comunitats Autònomes. La concentració límit de detergents en aigües superficials continentals destinades a obtenir aigua potable per al consum públic està entre 0,2 i 0,5 ppm, en funció del tractament a què se sotmetin (BOE, 1988). Per a aigües ja tractades i que es destinen al consum públic, la legislació estableix una concentració límit de detergents aniònics de 0,2 ppm (BOE, 1990).¹¹

Com a legislació més actual, al web del Butlletí Oficial de l'Estat, boe.es, es poden trobar lleis com ara *Reglamento (CE) n° 907/2006 de la Comisión, de 20 de junio de 2006, por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 648/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre detergentes, con el fin de adaptar sus anexos III y VII*¹² o *Orden sobre regulación del uso de detergentes para combatir los derrames de hidrocarburos en el mar*¹². Específicament, en aquest procés de validació s'aplica el requisit normatiu MAM/3207/2006, de 25 de setembre, el qual defineix els procediments que han de complir les entitats col·laboradores del Ministeri de Medi Ambient per determinar la qualitat de les aigües continentals i residuals així com establir el protocol d'actuació en la gestió de vessaments al domini públic hidràulic.¹² Aquests són exemples de lleis on

² EDAR: Estació Depuradora d'Aigües Residuals

s'estableixen i es regulen els tractaments que s'han d'aplicar a les aigües per garantir la biodegradabilitat de detergents i s'especifiquen les accions que han de dur a terme les empreses per moderar els vessaments de residus que contenen detergents.

Com a conclusió, es pot dir que malgrat la importància d'aquestes substàncies en el dia a dia i en la indústria, la complexa estructura molecular dels detergents els fa difícilment biodegradables, de forma que la presència d'aquests compostos en aigües residuals i de consum pot resultar perjudicial si es superen els límits establerts per la legislació vigent.

Cal conèixer, doncs, que les normatives actuals marquen uns límits de concentració de detergents aniònics de 2-6 ppm en aigües públiques, 10-30 ppm per a aigües que necessitin tractaments en EDAR i 0,2-0,5 ppm en aigües potables.

5. Part experimental

5.1. Descripció de l'equip

Es treballa amb l'analitzador SAN++ de la marca Skalar, i consta principalment d'un automostrejador, la unitat química, dues bombes, mòduls químics, una cubeta per als diferents detectors (el que s'utilitza per l'anàlisi de MBAS és un espectrofotòmetre UV-visible) i el sistema d'adquisició de dades, constituït per la interfase i el *software* anomenat *FlowAccess*.⁴

5.1.1. Automostrejador

Es tracta del model *SA1050 Random Access Sampler*, el qual disposa de dues agulles. Permet la recollida simultània de mostres independents de dues matrius diferents i també inclou líquids d'esbandit en cada agulla. Aquest mostrejador disposa de dos bastidors, cadascun dels quals consta de 35 posicions per cadascuna de les dues agulles, en total 140 posicions. Finalment, hi han 10 posicions addicionals (5 per agulla) per realitzar calibracions i controls de qualitat. Com que amb aquest analitzador es poden determinar MBAS, fenol, H₂S i cianurs, en tenir dues agulles això vol dir que es poden analitzar simultàniament 2 d'entre aquests 4 analits.⁴

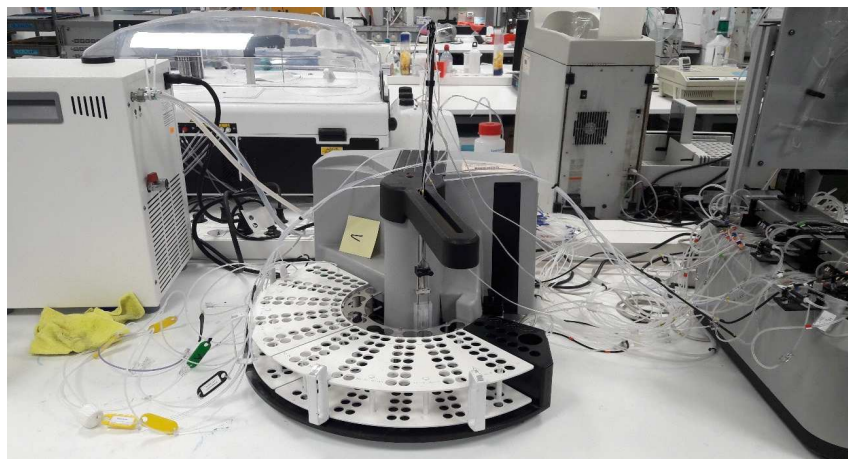


Figura 2. Automostrejador SA1050 Random Access Sampler

5.1.2. Unitat química

Es tracta del model SA 5000 *Chemistry Unit* i és la part de l'equip que conté les bombes peristàltiques, els mòduls químics i el detector. La unitat química també disposa d'un forn, dos digestors i un corrent de N₂, però aquests elements no s'utilitzen en la determinació de MBAS.⁴



Figura 3. Unitat química SA 5000 Chemistry Unit

5.1.2.1. Bombes peristàltiques

L'equip disposa de 2 bombes peristàltiques, cadascuna de les quals impulsa els fluids continguts en 16 línies de reactius i mostres. Les bombes assumeixen les funcions manuals de pipetejar, diluir i abocar les mostres o reactius i tenen un sistema d'injecció d'aire que proporciona una segmentació reproducible del flux. El fet que els tubs tinguin mides diferents fa que els cabals dels líquids bombejats al seu interior siguin diferents, mentre que la velocitat de treball de les bombes és sempre constant. Les bombes extreuen i dosifiquen mostres, reactius i dissolucions estàndard i els impulsa cap als mòduls químics per tal que la reacció química es produeixi. La velocitat de treball de les bombes es pot regular amb el botó que es troba a sobre de l'engat de la unitat química: posició *standby* (1 rpm) per aturar les bombes, posició *normal* (6 rpm) i posició *high* (10 rpm).

Per a les neteges de l'equip es treballa en *high*, per a l'anàlisi en *normal* i quan cal canviar tubs es posa la posició *standby*.⁴



Figura 4. Bombes peristàltiques

5.1.2.2. Mòduls químics

Aquesta part de l'equip està construïda a sobre d'una placa en forma de safata que allotja els diversos components que participen en l'anàlisi.



Figura 5. Mòduls químics

Els mòduls químics automatitzen les següents accions:

- Dilucions i addicions: de manera conjunta amb les bombes peristàltiques, la dilució i l'addició de reactius i mostres es realitzen simplement amb una peça en forma de T.⁴

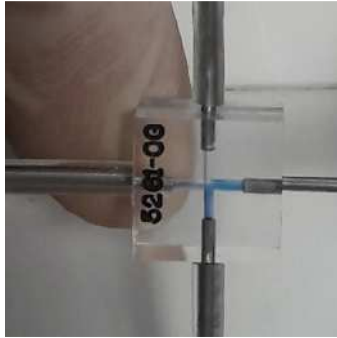


Figura 6. Peça en forma de T per realitzar addicions i dilucions

· Mescla: es realitza amb bobines de vidre (*coils*), les quals estan encaixades horitzontalment al mòdul. A mesura que el líquid flueix per les bobines, els cabals de les línies es van mesclant. El líquid amb major viscositat va caient repetidament sobre el líquid menys viscos per tal que el mesclat sigui com més efectiu millor. Les bombolles d'aire en el flux del líquid retenen l'alíquota de mostra i l'adequada proporció de reactius dins del segment fins que es mesclen vigorosament. Aquesta etapa adopta el rol de l'agitació mecànica típica d'anàlisis manuals.⁴

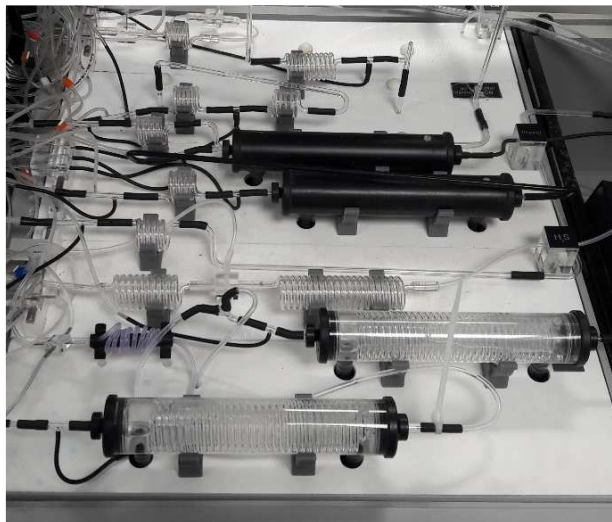


Figura 7. Bobines de vidre o "coils"

· Escalfat: les mostres es poden escalfar o refredar depenent de si el mètode requereix un augment o una disminució de la temperatura perquè es produeixi la reacció desitjada. La mostra i les solucions patró s'escalfen i es refreden exactament al mateix temps i la mateixa temperatura. Aquesta etapa la realitza un forn, una incubadora o, en processos manuals, un bany d'aigua. Les temperatures de reacció s'assoleixen en un reactor construït en el mòdul químic (des de temperatura ambient fins a un màxim de 150 °C) o en un bany d'aigua que flueix externament. La temperatura del reactor es pot ajustar en el controlador que també es troba en la unitat químic, davant de les bombes.⁴



Figura 8. Forn

- Diàlisi: alguns compostos interferents es poden separar de manera contínua en un dialitzador. En un dialitzador el corrent de mostra és bombejat de banda a banda amb un flux receptor separat per una membrana semipermeable. L'analit passa pel flux receptor, el qual seguidament és analitzat amb la concentració del material dialitzat. Com que el temps, la temperatura, la velocitat de flux i l'àrea són idèntiques per a cada mostra i cada patró, la quantitat total de material dialitzat és proporcional a la concentració de material dialitzable en la mostra i el patró. Una ranura del dialitzador es fresa a cada bloc per permetre el flux del líquid. El corrent que conté la mostra entra per la ranura del bloc donador mentre el corrent de reactius entra per la ranura del bloc receptor. Hi ha disponibles dialitzadors de diferents longituds i membranes de diferents materials.⁴
- Extracció i separació de fases: les extraccions amb solvent es realitzen simplement utilitzant un separador de fases i/o una bobina de reacció escalfada. Les fases orgànica i aquosa es bombegen conjuntament a través d'una bobina d'extracció i després es separen.⁴

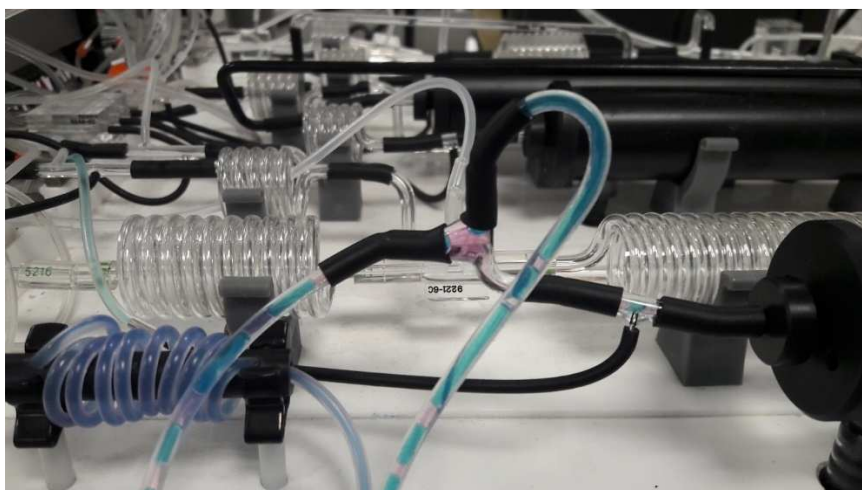


Figura 9. Separador de fases previ a la mescla amb la solució àcida de blau de metilè



Figura 10. Separador de fases previ a l'entrada de la fase clorofòrmica a la cubeta del detector

· Destil·lació: la contínua destil·lació per la separació de components volàtils i la neteja de la mostra es duu a terme amb un reactor escalfat elèctricament. Els vapors es reabsorbeixen seguidament en un corrent líquid. L'analit queda atrapat a la fase vapor, de manera que es pot determinar colorimètricament.⁴



Figura 11. Reactor per a la destil·lació

· Digestió: la digestió s'aconsegueix bombejant una mescla líquida cap a una bobina de quars que es troba al voltant d'una font de llum UV. L'ús i eficiència del digestor depèn en gran mesura dels compostos a digerir. El digestor amb els reactius apropiats desglossa els components de la mostra per produir espècies d'interès analític en dissolució.⁴

· Hidròlisi: s'assoleix amb un reactor a temperatures compreses entre 90 i 120 °C, depenent de la natura de la mostra.⁴

· Intercanvi iònic i reduccions: s'eliminen les bombolles del corrent segmentat, seguidament es bombeja a través d'una columna de vidre i aleshores es segmenta novament després de la columna. La columna està recoberta amb cadmi actiu (per a la determinació de NO_3+NO_2) o bé amb una resina d'intercanvi iònic (per eliminar els cations en la determinació de sulfat).⁴

5.1.3. Detectors

La regió on es col·loquen els detectors està col·locada tan a prop com sigui possible del mòdul químic per tal de millorar la qualitat del senyal i mantenir separades l'electrònica de l'equip i la zona químic. L'equip permet la utilització de diferents tipus de detectors amb diferents tipus de deteccions.⁴



Figura 12. Cubeta del detector

5.1.3.1. Detector colorimètric

Després de la formació d'un compost amb color al mòdul químic, el líquid flueix a través de la cel·la i es mesura l'absorbància amb l'ajuda d'un filtre d'interferències. Cada cubeta pot contenir dos filtres i cel·les amb un camí òptic de 10-50 mm, cosa que permet la mesura des de dos col·lectors separats. El rang de treball del detector colorimètric és de 340 a 1000 nm.⁴

5.1.3.2. Detector digital

Té una molt elevada resolució i proporciona molt bona relació senyal/soroll, cosa que permet un rang de detecció més ampli i uns límits de detecció més baixos. Això evita fer més dilucions de les necessàries i menys manipulacions de la mostra. Aquest detector es pot controlar completament amb el *software*. A més, el *software* escala automàticament la resposta.⁴

5.1.3.3. Correcció òptica de fons

Proporciona una correcció òptica de la matriu. Després de passar a través de la mostra, el feix de llum es separa i forma dos feixos: un feix de llum de referència i un feix de llum de mesura. Aquests feixos es dirigeixen a detectors separats. La diferència entre els valors

de cada detector es calcula i es desa el resultat. Aquest mètode de detecció és particularment recomanable quan les matrius de les mostres varien (per exemple amb mostres d'aigua de mar o amb digestions àcides).⁴

5.1.3.4. Fotòmetre de flama

El fotòmetre de flama s'usa típicament per anàlisis simultànies de sodi, potassi i calci, utilitzant liti com a referència per tenir una major estabilitat. El flux segmentat es mescla amb aire i gas. Llavors es ruixa aquesta mescla dins del cremador, on els ions metàl·lics de les mostres s'exciten per l'acció de la flama. Aquest detector es pot utilitzar amb butà o propà i s'aplica en mostres de sòls i en la indústria dels fertilitzants.⁴

5.1.3.5. Fluorímetre

El funcionament del fluorímetre es basa en la fluorescència i en les tècniques de dispersió. La longitud d'ona d'excitació és de 340-700 nm i la longitud d'ona d'emissió és de 340-650 nm. S'utilitza típicament per a la determinació de vitamines i β -glucà en la indústria cervesera.⁴

5.1.3.6. Detector UV-visible

Realitza mesures directes de 200-1000 nm. Intercanviable pel detector colorimètric.⁴

5.1.3.7. Detector IR

Les mesures en la regió infraroja estan majoritàriament basades en l'absorbància de fluxos gasosos.⁴

5.1.3.8. Elèctrodes

Els elèctrodes d'ió selectiu completament automatitzats són molt adequats per anàlisis de fluorur i clorur. Altres elèctrodes comuns inclouen el pH-metre i el conductímetre. Els elèctrodes estan integrats amb l'addició d'una interfase i són controlats pel software *FlowAccess*.⁴

5.1.3.9. Densímetre i viscosímetre

Aquests detectors tenen importància en cervesa, vins, aliments i begudes. A més, aquests detectors també es controlen pel software *FlowAccess*.⁴

5.1.4. Interfase

La interfase SA 8505 està connectada al detector, l'automostrejador i l'ordinador. Els senyals enviats pel software *FlowAccess* es transfereixen al mostrejador i el detector i, al mateix temps, els senyals que provenen del mostrejador i el detector s'envien a l'ordinador. La interfase actua com a punt d'unió de l'equip amb el software.⁴



Figura 13. Interfase SA 8505

5.1.5. Software

FlowAccess és el programa informàtic per a l'adquisició de dades i el control de l'instrument, i treballa amb sistemes operatius de *Windows*. Es tracta d'un software molt senzill d'utilitzar per a l'usuari. Permet un control total de l'analitzador així com exportar les dades de manera molt simple al programa LIMS (el programa que utilitzen les empreses per veure el pla de treball de cada dia i passar les dades referents als resultats de les anàlisis), de manera que s'adapta molt bé a la rutina de treball del laboratori avui en dia.

El programa només ocupa 32 bits de memòria i presenta una elevada resolució. Mentre dura l'anàlisi es reproduïxen càlculs estadístics per fer controls de qualitat de la línia base, de la sensibilitat i dels resultats, cosa que assegura una òptima actuació de l'analitzador. Els resultats es calculen en temps real d'acord amb les normes ISO 8466, DIN 32645, etc.

FlowAccess automàticament escala la presentació de les dades en temps real. No cal cap operador per modificar la configuració del software per fer el zero. Mentre es realitza una anàlisi, es poden obrir anàlisis ja acabats i les dades es poden validar, imprimir i exportar.

El programa també incorpora una opció de simulació de l'anàlisi perquè l'analista pugui practicar sense necessitat de realitzar cap anàlisi.

Per preparar una anàlisi, només cal col·locar els tubs d'assaig en les posicions de l'automostrejador i programar cada punxada de l'agulla en la taula del software. Per tal que l'anàlisi funcioni, l'altra agulla ha de tenir programades exactament les mateixes posicions en cada punxada, ja que ambdues agulles es mouen conjuntament. Si només es realitza una anàlisi (per tant, només cal una agulla), les posicions de l'altra agulla es programen amb la nomenclatura *Ignore*. D'aquesta manera, el programa no analitza les punxades de l'altra agulla. A la taula també cal quadrar la nomenclatura en funció del contingut de cada punxada: S1, S2, S3... per a cada patró; U per a les mostres, W per als rentats interns de l'instrument, WI per als rentats externs amb aigua, D per al *Drift* i T per

al *Tracer*. El *Tracer* és el patró més alt de la recta, és a dir, el més alt en concentració, mentre que el *Drift* és el segon més alt. D'aquests dos sobretot és molt important el *Drift* perquè s'utilitza per corregir la línia base. Així, l'anàlisi comença amb un *Tracer* i un *Drift* i en acabar la mesura dels patrons torna a fer un *Drift*. Després d'anitzar les mostres i els rangs, es fa un altre *Drift*. S'estableix un rang d'error entre *Drifts*, de forma que si la diferència entre dos *Drifts* cau dins d'aquest interval, s'accepten els resultats. En canvi, si la diferència entre *Drifts* cau fora d'aquest interval, cal repetir-ho. Quan un *Drift* no és correcte, tot el que hi ha abans fins l'anterior *Drift* i tot el que hi ha després fins el següent *Drift* s'ha de repetir.

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	ExternalDilution	Phenol- Results[ng/l]	Phenol- CorrectedHeight
2	0	IW	IW	InitialWash	1,0000	0,0000	0,0000
2	1	A10	D	Drift	1,0000	2,3114	0,2516
2	2	WT	W	Wash	1,0000	0,0000	0,0000
2	3	A2	D	Drift	1,0000	1,0017	0,2650
2	4	WT	W	Wash	1,0000	0,0000	0,0000
2	5	A4	S1	0	1,0000	-0,0034	-0,0009
2	6	A5	S2	0,05	1,0000	0,0485	0,0128
2	7	A6	S3	0,1	1,0000	0,1021	0,0270
2	8	A7	S4	0,2	1,0000	0,2095	0,0554
2	9	A8	S5	0,5	1,0000	0,5024	0,1329
2	10	A9	S6	1	1,0000	0,9918	0,2624
2	11	A10	S7	2	1,0000	2,0025	0,5298
2	12	A1	WI	WashIgnore	1,0000	0,0134	0,0035
2	13	A2	D	Drift	1,0000	1,0007	0,2648
2	14	WT	W	Wash	1,0000	0,0000	0,0000
2	15	A11	U	PB	1,0000	-0,0056	-0,0015
2	16	A12	U	QC	1,0000	0,4941	0,1307
2	17	A29	U	747623	100,0000	-0,6272	-0,0017
2	18	A13	U	747004	1,0000	-0,0119	-0,0031
2	19	A14	U	747247	1,0000	-0,0093	-0,0025
2	20	A15	U	747645	1,0000	9,6531	2,5540
2	21	A16	U	747663	1,0000	0,4908	0,1298
2	22	A17	U	747664	1,0000	0,1515	0,0401
2	23	A18	U	747844	1,0000	0,0839	0,0222
2	24	A19	U	747985	1,0000	0,0385	0,0102
2	25	A3	WI	WashIgnore	1,0000	0,0161	0,0043
2	26	A20	D	Drift	1,0000	0,9964	0,2636
2	27	WT	W	Wash	1,0000	0,0000	0,0000
2	28	A21	U	747623	1,0000	0,5658	0,1497
2	29	A27	WI	WashIgnore	1,0000	-0,0085	-0,0023
2	30	A22	U	747645	20,0000	49,7745	0,5585
2	31	A16	U	747663	1,0000	0,0214	0,0057
2	32	A17	U	747664	1,0000	-0,0022	-0,0006
2	33	A18	U	747844	1,0000	-0,0081	-0,0021
2	34	A19	U	747985	1,0000	-0,0105	-0,0028
2	35	A1	WI	WashIgnore	1,0000	-0,0107	-0,0028
2	36	A20	D	Drift	1,0000	0,9959	0,2635
2	37	WT	W	Wash	1,0000	0,0000	0,0000
2	38	E	E	EndRun	1,0000	0,0000	0,0000

Figura 14. Exemple de taula d'anàlisi

La correcció dels *Drifts* s'expressa en termes de concentració, no d'alçada del pic. A més d'assignar la correcta nomenclatura a cada punxada, es pot assignar un nom a cada tub en particular. També convé escriure quin és el factor de dilució extern que s'ha aplicat per tal que la concentració calculada pel programa sigui la correcta.⁴

5.2. Procediment per engegar l'equip

1. Preparar tots els reactius i les dissolucions patró.
2. Comprovar si les bombes necessiten greix.
3. Col·locar les bombes, amb compte de no enganxar cap goma de reactius.
4. Engegar, per aquest ordre, el mostrejador, la interfase i la unitat química.

5. Introduir totes les línies de reactiu en les corresponents ampolles, excepte la línia de la dissolució àcida de blau de metilè.
6. Quan el cloroform arribi a la cubeta, obrir la vàlvula on està la xeringa i injectar 10 mL d'etanol al detector per eliminar possibles restes d'aigua.
7. Tancar la vàlvula.
8. Col·locar la línia de la dissolució àcida de blau de metilè en la seva corresponent ampolla.
9. Comprovar que els dos separadors de fase funcionen correctament. Si la separació no és la correcta, consultar el procediment per al manteniment dels separadors de fase.
10. Programar la línia base i esperar a què s'estabilitzi. Sol trigar uns 30 min.
11. Començar l'anàlisi.

5.3. Procediment per apagar l'equip

1. Col·locar totes les línies de reactius en aigua destil·lada desgasificada, exceptuant la línia de cloroform, durant 5 min. La línia de cloroform s'ha de deixar bombejant aire tota l'estona al llarg d'aquest procediment.
2. Passat aquest temps, col·locar les línies de reactius en una dissolució 1% d'hipoclorit i deixar-ho 10 minuts.
3. Passat aquest temps, tornar a col·locar les línies en aigua durant 5 minuts.
4. Deixar que totes les línies bombegin aire i quan tots els mòduls estiguin buits, apagar, per aquest ordre, la interfase, la unitat química, el mostrejador i la bomba.
5. Deixar obertes les bombes fins el proper anàlisi.

5.4. Manteniment

Una vegada per setmana, seguir el següent procediment per descontaminar el sistema: exceptuant la línia de cloroform (la qual ha de bombejar aire sempre que no estigui connectada a l'ampolla de cloroform), totes les línies de reactius han de bombejar una dissolució 1% d'hipoclorit durant 15 min, després aigua destil·lada durant 15 min i seguidament 15 min amb etanol. Finalment, es deixen totes bombejant aire.

Una vegada al mes, s'han de canviar tots els tubs perquè segurament tindran obstruccions.

5.5. Manteniment dels separadors de fases

Una vegada per setmana, realitzar els següents passos per netejar els separadors de fases. Fer-ho també sempre que no realitzin bé la separació:

1. Introduir uns 20 mL del reactiu *Skalar coating 13914* (es troba a la nevera) en un vas de precipitats petit.
2. Col·locar un petit agitador magnètic dins d'aquest vas.
3. Quan comenci l'agitació, introduir el separador de manera que quedi completament recobert dins del remolí.
4. Cobrir el vas amb paper d'alumini i deixar-ho a la vitrina durant 12 h.
5. Passat aquest temps, retornar el reactiu al seu flascó original amb compte.
6. Treure el separador de fases i assecar-lo amb un corrent de nitrogen.

5.6. Reactius comercials

Taula 1. Reactius comercials.

Reactiu comercial	% Puresa
Cloroform, CHCl ₃	99.4
Etanol absolut, C ₂ H ₅ OH	>99.5
Hidròxid sòdic, NaOH	99.0
Àcid sulfúric, H ₂ SO ₄	95-97
Brij 35	30
Hipoclorit sòdic, NaClO	10-15
Dodecilsulfat sòdic, NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	>99.0
Blau de metilè dihidratat, C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·2H ₂ O	99.0
Dihidrogenfosfat sòdic monohidratat, NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	99.0
Tetraborat disòdic decahidratat, Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	>99.5

5.7. Reactius preparats

A. Cloroform

Omplir una ampolla de vidre amb cloroform i desgasificar-la a la vitrina durant 15-20 minuts amb un corrent de N₂.

B. Aigua destil·lada + Brij 35

Pipetejar 1 mL del reactiu Brij 35 en una ampolla de vidre i addicionar 1000 mL d'aigua destil·lada desgasificada. La solució és estable durant 1 setmana.

C. Solució stock de blau de metilè

Dissoldre 200 mg de blau de metilè dihidratat en 50 mL d'etanol, addicionar 50 mL d'aigua desgasificada i agitar durant 1h. La solució és estable durant 1 mes.

D. Solució stock alcalina de borat

Dissoldre 15,83 g de tetraborat disòdic decahidratat i 3,3 g d'hidròxid sòdic en 1000 mL d'aigua desgasificada. La solució és estable durant 1 mes.

E. Solució alcalina de blau de metilè

Mesclar 50 mL d'etanol en 700 mL d'aigua desgasificada i mesclar. Addicionar 35 mL de la solució C i mesclar. Afegir 100 mL de la solució D, enrasar fins a 1000 mL amb aigua desgasificada i agitar durant 1h. La solució és estable durant 2 mesos.

F. Solució àcida de blau de metilè

Dissoldre 50 g de dihidrogenofosfat sòdic monohidratat en 800 mL d'aigua desgasificada, afegir 50 mL d'etanol i agitar. Afegir 6,8 mL d'àcid sulfúric concentrat i agitar. Addicionar 7,5 mL de la solució C, enrasar a 1000 mL amb aigua desgasificada i mesclar durant 1h. La solució és estable durant 2 mesos.

G. Rinsing

El *rinsing* és el líquid amb què s'esbandeixen els tubs del sistema. En el cas dels detergents aniónics, el *rinsing* és aigua destil·lada. Es desgasifica diàriament amb un corrent de N₂.

5.8. Preparació de solucions patró

Solució NaOH 1M

Dissoldre 40 g de NaOH en 1000 mL d'aigua desgasificada. La solució és estable durant 1 mes.

Solució NaOH 0,01 M

Diluir 10 mL de la solució NaOH 1M en 1000 mL d'aigua desgasificada. La solució és estable durant 1 mes.

Solució stock 100 ppm de dodecilsulfat sòdic

Diluir 10 mL de solució NaOH 1M en 800 mL d'aigua desgasificada. Dissoldre-hi 100 mg de dodecilsulfat sòdic i agitar. Enrasar fins a 1000 mL amb aigua desgasificada. Aquesta solució s'ha de preparar cada dia.

Solució stock 10 ppm de dodecilsulfat sòdic

Diluir 1 mL de solució NaOH 1 M en 80 mL d'aigua desgasificada. Afegir 10 mL de la solució stock 100 ppm de dodecilsulfat sòdic i agitar. Enrasar fins a 100 mL amb aigua desgasificada. Aquesta solució s'ha de preparar cada dia.

Patrons de les rectes de calibratge

La preparació dels diferents patrons que s'han utilitzat per establir les rectes de calibratge es resumeix en la següent taula:

Taula 2. Resum de la preparació de tots els patrons de les rectes de calibratge

Patró (ppm)	mL solució stock 10 ppm dodecilsulfat sòdic	mL totals, enràs amb NaOH 0,01 M
0	0	50
0,05	0,25	50
0,1	0,5	50
0,2	1	50
0,5	2,5	50
1	5	50
2	10	50
5	25	50

5.9. Preparació dels rangs per als controls de qualitat del mètode

La validació es realitza pel mètode d'addicions de rangs de mostres, els quals es preparen a partir de dodecilsulfat sòdic d'una marca diferent a l'emprada pels patrons de les rectes.

Solució mare 100 ppm de dodecilsulfat sòdic

Diluir 10 mL de solució NaOH 1M en 800 mL d'aigua desgassificada. Dissoldre-hi 100 mg de dodecilsulfat sòdic i agitar. Enrasar fins a 1000 mL amb aigua desgassificada. Aquesta solució s'ha de preparar cada dia.

Solució 10 ppm de dodecilsulfat sòdic en aigua desgassificada

Diluir 1 mL de solució NaOH 1 M en 80 mL d'aigua desgassificada. Afegir 10 mL de la solució stock 100 ppm de dodecilsulfat sòdic i agitar. Enrasar fins a 100 mL amb aigua desgassificada. Aquesta solució s'ha de preparar cada dia. A partir d'aquesta solució es preparen els rangs en els següents tubs d'assaig:

Solució 6 ppm de dodecilsulfat sòdic en aigua residual (VP AR 6.0)

Afegir 6 mL de solució 10 ppm de dodecilsulfat i 4 mL d'aigua residual. Per tal que el rang entri en la recta, diluir 1 mL d'aquesta solució en 9 mL d'aigua desgassificada. El factor de dilució té un valor de 10.

Solució 2 ppm de dodecilsulfat sòdic en aigua residual (VP AR 2.0)

Afegir 2 mL de solució 10 ppm de dodecilsulfat i 8 mL d'aigua residual. Per tal que el rang entri en la recta, diluir 2,5 mL d'aquesta solució en 7,5 mL d'aigua desgassificada. El factor de dilució té un valor de 4.

Solució 0,05 ppm de dodecilsulfat sòdic en aigua residual (LOQ)

Afegir 50 µL de solució 10 ppm de dodecilsulfat i 9,95 mL d'aigua residual. Aquesta solució s'assigna com a límit de quantificació (LOQ).

Solució 0,1 ppm de dodecilsulfat sòdic en aigua superficial (LOQ AS)

Afegir 100 µL de solució 10 ppm de dodecilsulfat i 9,9 mL d'aigua superficial. Aquesta solució s'assigna com a límit de quantificació en aigua superficial (LOQ AS).

Solució 10 ppm de dodecilsulfat sòdic en aigua residual

Diluir 1 mL de solució NaOH 1 M en 80 mL d'aigua residual. Afegir 10 mL de la solució stock 100 ppm de dodecilsulfat sòdic i agitar. Enrasar fins a 100 mL amb aigua residual. Aquesta solució s'ha de preparar cada dia. A partir d'aquesta solució es prepara el següent rangs en un tub d'assaig:

Solució 10 ppm de dodecilsulfat sòdic en aigua desgasificada (RA)

Afegir 0,5 mL de solució 10 ppm de dodecilsulfat i 9,5 mL d'aigua desgasificada. El factor de dilució té un valor de 20. Aquesta solució s'assigna com a rang alt (RA).

6. Avaluació dels paràmetres de qualitat del mètode analític. Resultats

6.1. Concepte de validació

La validació d'un mètode analític és una activitat que té com a objectiu confirmar que un determinat procediment analític s'adequa al propòsit establert. Això permet conèixer en quines circumstàncies es pot utilitzar el mètode, com funciona i confiar en els resultats que aquest proporciona. També estableix la traçabilitat metrològica dels resultats.¹³

La validació depèn de la tècnica que s'utilitza, la matriu que constitueix les mostres i paràmetres com per exemple el rang de treball, l'interval de linealitat, la precisió o l'exactitud.¹³

6.2. Determinació del rang de treball i estudi de la linealitat

Segons la norma ISO-1:2021, el calibratge és un prerrequisit per a la quantificació d'analits en termes de mètodes químics i fisicoquímics. En la majoria de casos, s'aplica la regressió lineal simple perquè nombrosos mètodes de mesura mostren una relació lineal entre el valor indicat i el contingut de la mostra. El calibratge sempre es realitza en dos passos. El primer pas comprèn la determinació del rang de treball lineal, és a dir, cal determinar en quin rang de concentracions el calibratge segueix una tendència lineal. Una vegada que es coneix quin és el rang de treball, en el segon pas es procedeix a demostrar que, en el rang establert, la resposta de l'equip en funció de la concentració segueix un model lineal simple, és a dir, que la funció és de la forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$$

On β_0 és l'ordenada a l'origen, β_1 és el pendent de la recta i ε és un error aleatori modelable amb una distribució normal de dades homoscedàstiques.¹³

Per a determinar el rang de treball, es van analitzar una sèrie de patrons i es va observar quina tendència seguien, és a dir, es va realitzar un examen visual de les tendències i es van comparar els coeficients de determinació. A continuació, es va calcular el pendent de punt a punt i es va utilitzar la diferència entre cada pendent i la mediana dels pendents per avaluar les diferències entre pendents ($\Delta b = b_i - b_m$). S'utilitza la mediana dels pendents en lloc de la mitjana aritmètica perquè pot haver una subsecció no lineal. Primer es va estudiar el rang de treball entre 0 i 5 ppm, i es va veure que l'ajust era molt més adequat per a una funció quadràtica. La mediana dels pendents era de 0,582645:

Taula 3. Resultats del rang de treball 0-5 ppm

	mg/l	Abs	b_i	Δb_{i-m}
1	0	0,007198	0,4736	-0,09117
2	0,05	0,030878	0,57394	0,00917
3	0,1	0,059575	0,582645	0,01788
4	0,5	0,292633	0,564768	0,00000
5	1	0,575017	0,2310115	-0,33376
6	5	1,499063		

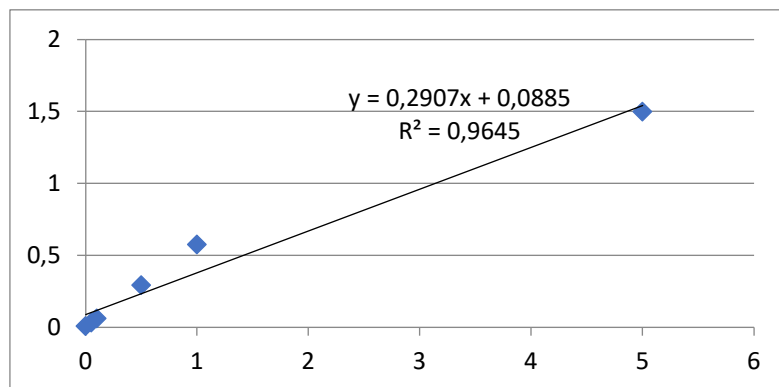


Figura 15. Ajust lineal per al rang 0-5 ppm

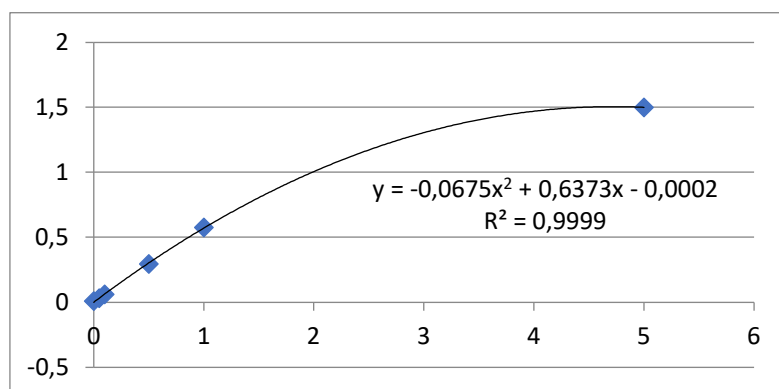


Figura 16. Ajust quadràtic per al rang 0-5 ppm

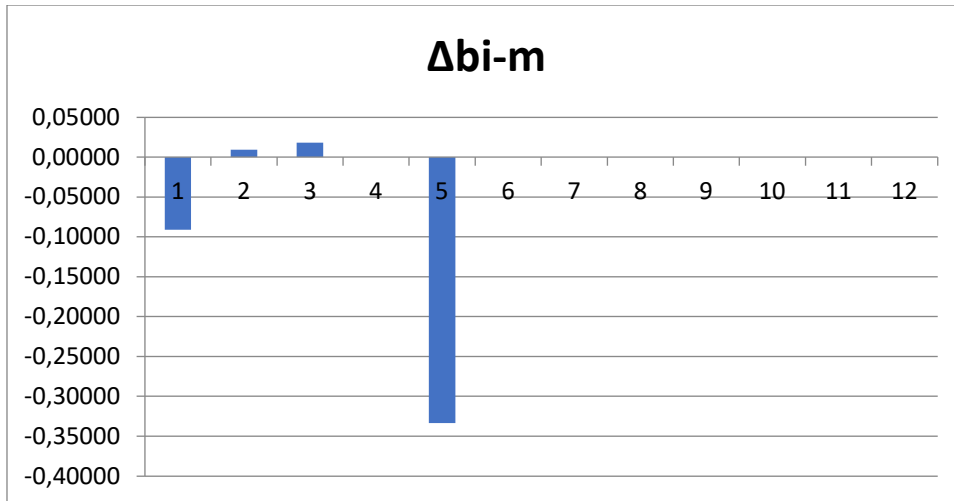


Figura 17. Avaluació de les diferències entre pendents per al rang 0-5 ppm

Segons el gràfic $\Delta b = b_i - b_m$ no s'observen tendències i els pendents estan distribuïts aleatòriament al voltant de zero, però l'examen visual mostra que la funció no és lineal. Es va provar a eliminar el patró de 5 ppm i aleshores l'examen visual sí va revelar una tendència lineal, amb una mediana dels pendents de 0,569354:

Taula 4. Resultats del rang de treball 0-5 ppm eliminant l'últim punt

	mg/l	Abs	b_i	Δb_{i-m}
1	0	0,007198	0,4736	-0,09575
2	0,05	0,030878	0,57394	0,00459
3	0,1	0,059575	0,582645	0,01329
4	0,5	0,292633	0,564768	-0,00459
5	1	0,575017		

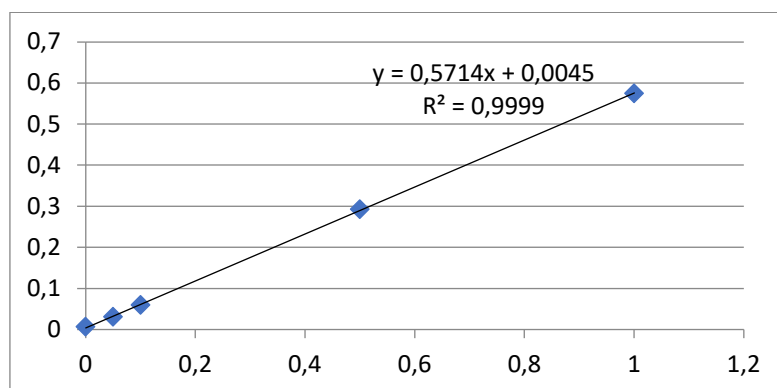


Figura 18. Ajust lineal eliminant el punt de 5 ppm

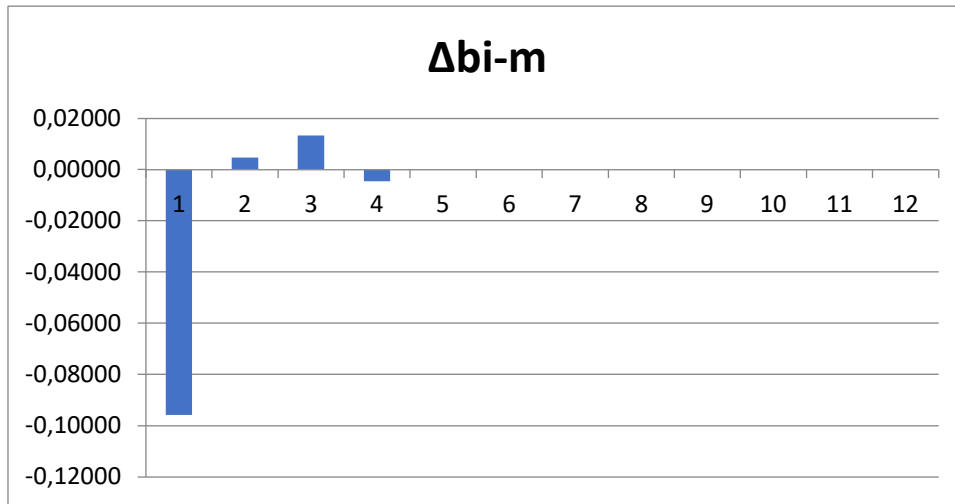


Figura 19. Nova avaluació de les diferències entre pendents per al rang 0-5 ppm

Novament, en la gràfica de Δb no s'observen tendències i els pendents estan distribuïts aleatòriament al voltant del zero.

Seguidament, es va estudiar si el mètode era lineal fins a 2 ppm:

Taula 5. Resultats del rang de treball 0-2 ppm

	mg/l	Abs	b_i	Δb_{i-m}
1	0	0,000551	0,36368	-0,10655
2	0,05	0,018735	0,3826	-0,08763
3	0,1	0,037865	0,52358	0,05335
4	0,25	0,116402	0,562484	0,09225
5	0,5	0,257023	0,541828	0,07159
6	1	0,527937	0,416887	-0,05335
7	2	0,944824		

Amb una mediana de pendents de 0,4702335, l'examen visual mostra que fins a 2 ppm la tendència és quadràtica i no lineal:

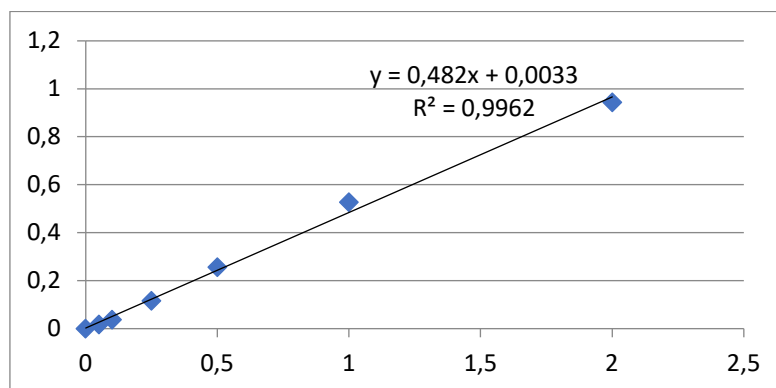


Figura 20. Ajust lineal per al rang 0-2 ppm

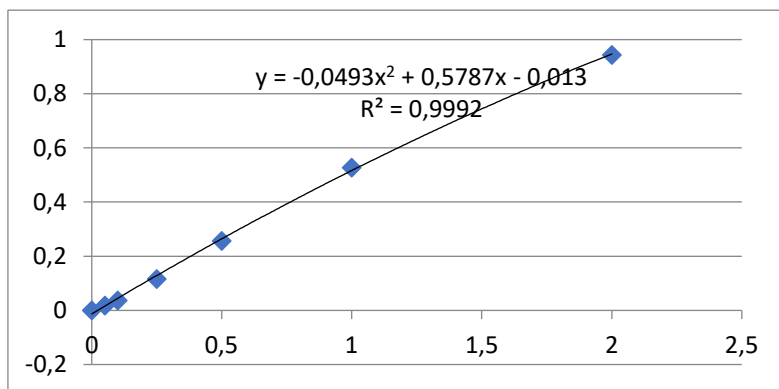


Figura 21. Ajust quadràtic per al rang 0-2 ppm

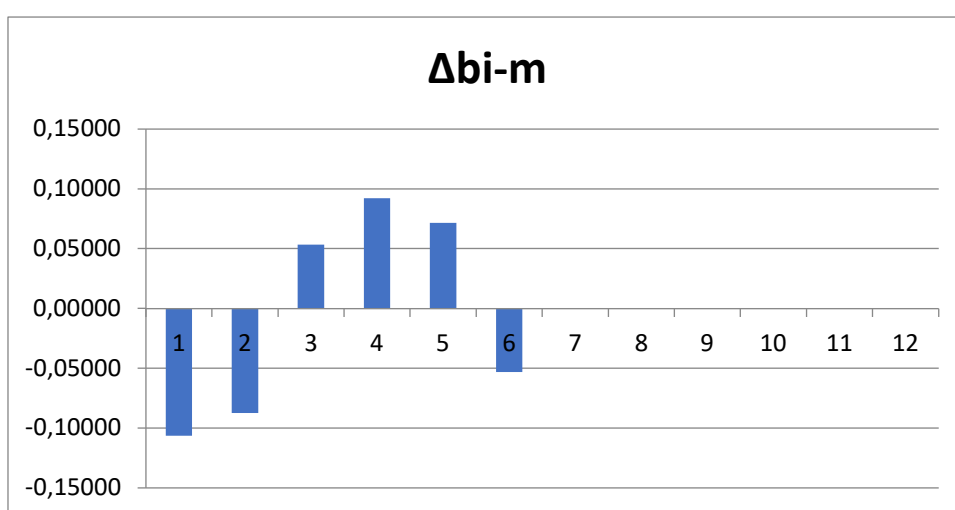


Figura 22. Avaluació de les diferències entre pendents per al rang 0-2 ppm

Per tant, la conclusió és que el mètode és lineal en el rang de treball de 0 a 1 ppm.

Després de conèixer el rang de treball, es va avaluar la linealitat de la recta de calibratge durant 5 dies. Per a això, es van calcular els coeficients de determinació de cadascuna de les 5 rectes, es van representar els gràfics de residuals i es va calcular la desviació estàndard dels valors de la recta en termes de % RSD. Per exemple, per al primer dia d'avaluació de la linealitat es van obtenir els següents resultats:

Taula 6. Resultats del primer dia d'estudi de linealitat

C (mg/L)	Abs
0,00	0,011146
0,05	0,035604
0,10	0,062548
0,20	0,126368
0,50	0,300991
1,00	0,580205

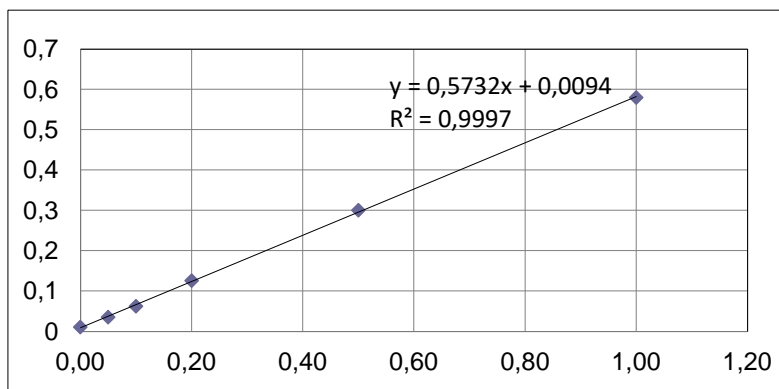


Figura 23. Recta de calibratge del primer dia de linealitat

Igual que en la resta de dies, el coeficient de determinació és superior a 0,999. A continuació es representa el gràfic de residuals, seguint l'equació $e = Y_{i,\text{experimental}} - Y_{i,\text{recta}}$:

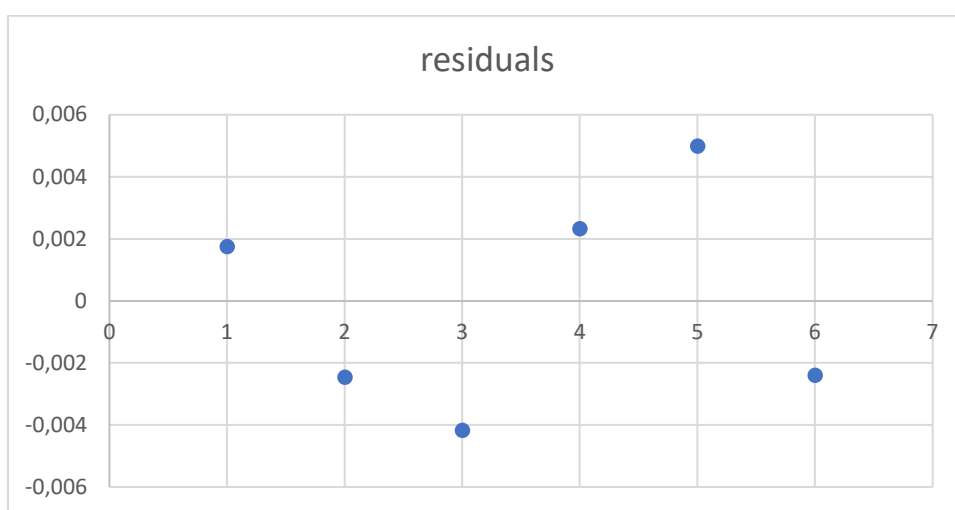


Figura 24. Gràfic de residuals del primer dia de linealitat

El gràfic de residuals presenta una distribució aleatòria dels valors representats, no hi ha tendències entre aquests, en valor absolut tots són semblants entre ells i hi ha el mateix nombre de residuals positius que negatius. Això proporciona validesa a la recta. Els gràfics de residuals dels altres 4 dies tenen les mateixes característiques que aquest.

Seguidament, es representa la concentració obtinguda amb l'equació de la recta respecte la concentració teòrica de cada patró i es comprova que el coeficient de determinació segueixi sent major que 0,999. Llavors es divideix la concentració a partir de la recta entre la concentració teòrica dels patrons per calcular el factor de relació FR, i s'utilitza el valor mitjà d'aquest FR per calcular la desviació estàndard dels FR en termes de %RSD:

$$FR = \frac{\text{concentració a partir de la recta}}{\text{concentració teòrica patró}} \quad (1)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (FR_i - FR_{\text{mitjà}})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$\% RSD = \frac{S}{FR_{mitjà}} \cdot 100 \quad (3)$$

Es va establir que la recta només seria vàlida si la desviació estàndard %RSD era inferior a 15. Per al primer dia de validació es va obtenir el següent:

Taula 7. Factors de relació

C (mg/L)	Abs	F _R	C (mg/L) recta
0	0,011146		0,003046057
0,05	0,035604	0,7121	0,045715283
0,1	0,062548	0,6255	0,092721563
0,2	0,126368	0,6318	0,20406141
0,5	0,300991	0,602	0,508707258
1	0,580205	0,5802	0,995821703

Taula 8. Criteris de RSD i R²

Promig Fr	S	% RSD F _R	R ²	Compleix % RSD FR ≤ 15% ?	Compleix R ² ≥ 0,999 ?
0,6303	0,0501	7,9424	0,9997	Sí	Sí

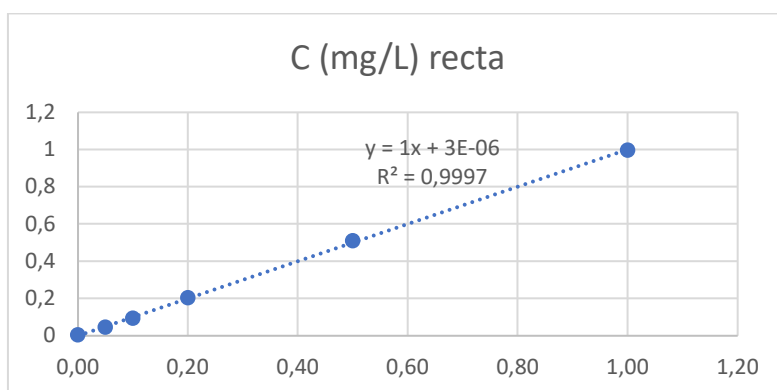


Figura 25. Concentració calculada vs concentració teòrica

Aquesta recta presenta un coeficient de determinació superior a 0,999 i un %RSD inferior a 15, de manera que s'accepta com a vàlida.

A continuació es mostra un resum de la linealitat dels 5 dies:

Taula 9. Resum de la linealitat

Dia	R ²	R ² recta de concentracions	% RSD
1	0,9997	0,9997	7,9424
2	0,9999	0,9999	2,7889
3	0,9998	0,9998	11,7433
4	0,9999	0,9999	1,2682
5	0,9991	0,9991	12,9132

6.3. Precisió

La precisió és el grau de concordança entre resultats de proves independents obtinguts sota condicions estipulades, depèn només de la distribució aleatòria dels errors i no està relacionada amb el valor vertader.¹⁴ La precisió s'expressa com la desviació estàndard (σ) o la desviació estàndard relativa (RSD). Una bona precisió vol dir que els resultats tendeixen a agrupar-se i presentar una desviació estàndard petita, mentre que una baixa precisió implica que les dades es troben àmpliament disperses i que σ és gran en comparació amb el resultat de la mesura.¹⁵ La precisió es pot avaluar en diferents condicions com ara la repetibilitat, la reproductibilitat i la precisió intermèdia. La repetibilitat és el valor per sota del qual s'espera que es trobi la diferència absoluta entre dos resultats de proves individuals en les mateixes condicions, és a dir, el mateix analista realitza els experiments en el mateix equip i amb els mateixos reactius en un període curt de temps. La reproductibilitat és el valor per sota del qual s'espera que es trobi la diferència absoluta entre dos resultats de proves individuals en diferents condicions, és a dir, variant el laboratori, el dia o l'analista, per exemple. La precisió intermèdia expressa la variació dels resultats dins del mateix laboratori o la reproductibilitat dins del mateix laboratori. Se sol parlar de reproductibilitat intralaboratori per expressar els canvis dins del mateix laboratori, mentre que es parla de reproductibilitat interlaboratori per referir-se als canvis entre diferents laboratoris.^{14,15}

L'avaluació de la precisió en aquesta validació es va fer sota condicions de reproductibilitat intralaboratori, és a dir, comparant els resultats de diversos dies. Per a cadascun dels rangs preparats (mètode d'addicions de rangs de mostres) i a partir dels resultats dels 5 dies, es va calcular la desviació estàndard relativa (% RSD) seguint la següent expressió:

$$\%RSD = \frac{\text{desviació estàndard dels valors}}{\text{mitjana dels valors}} \quad (4)$$

Es van obtenir els següents resultats:

Taula 10. Resum de la precisió

Rang (ppm)	% RSD calculat	% RSD acceptat
0,05	3,25	19
0,1	5,78	19
2	3,70	19
6	2,52	19
10	3,34	19

Com que la desviació estàndard relativa calculada per a cada rang no supera la desviació acceptada, es pot concloure que el nivell de precisió del mètode és adequat.

6.4. Exactitud

Segons la norma ISO 5725-1:1994, l'exactitud és el grau de proximitat entre un resultat i un valor de referència acceptat. Quan s'aplica a una sèrie de resultats, l'exactitud es descriu com una conseqüència de la combinació de variacions a l'atzar (error aleatori) i d'una component de biaix (error sistemàtic). Així, el biaix és la diferència entre el valor mitjà d'una sèrie de resultats i un valor de referència acceptat. Per tant, el biaix realment mesura la veracitat del mètode.¹⁴

En la present validació s'ha avaluat l'exactitud del mètode en termes de biaix per addicions, és a dir, utilitzant els rangs s'ha calculat el seu biaix i l'error del material volumètric en preparar les addicions, de manera que aquests dos factors contribueixen finalment al valor $u(\text{bias})$ que és el que es té en compte per avaluar l'exactitud. La contribució del biaix a $u(\text{bias})$ s'ha calculat seguint les següents expressions:

$$\% \text{ biaix individual} = \frac{\text{concentració experimental} - \text{concentració teòrica}}{\text{concentració teòrica}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ biaix mitjà} = \text{mitjana dels biaixs individuals} \quad (6)$$

$$\text{RMS biaix} = \sqrt{\frac{\sum(\text{biaixs individuals})^2}{n}} \quad (7)$$

Mentre que l'error de les addicions $u(\text{ad})$ s'ha determinat en un full de càlcul Excel seguint les funcions programades pels termes en negreta a la següent taula, emplenant les cel·les amb els valors pertinents:

Taula 11. Càlcul de l'error sistemàtic

u (ad) %
Incertesa del patró certificat
u C ref (%)
u massa (%)
u cal balança analítica
incertesa de la balança analítica
constant 1 de la balança
constant 2 de la balança
u pes (%)
pes mesurat
puresa del patró (%)
u vol (%)
Dilució 1
mL pipeta
tolerància màxima pipeta (%)
u vol pipeta (%)
mL enràs
tolerància màxima enràs (%)

u vol enràs (%)**Dilució 2**

mL pipeta
 tolerància màxima pipeta (%)

u vol pipeta (%)

mL enràs
 tolerància màxima enràs (%)

u vol enràs (%)**Dilució 3**

mL pipeta
 tolerància màxima pipeta (%)

u vol pipeta (%)

mL enràs
 tolerància màxima enràs (%)

u vol enràs (%)**Dilució 4**

mL pipeta
 tolerància màxima pipeta (%)

u vol pipeta (%)

mL enràs
 tolerància màxima enràs (%)

u vol enràs (%)

Finalment, el terme u(bias) es calcula segons:

$$u(bias)\% = \sqrt{(RMS\ biaix)^2 + u(ad)^2} \quad (8)$$

Els resultats obtinguts per a l'exactitud es mostren a la taula següent:

Taula 12. Resum de l'exactitud

Rang (ppm)	% biaix mitjà	% RMS biaix	u(ad) %	u(bias)%	u(bias)% acceptat
0,05	1,88	3,504283094	0,59	3,553403959	10
0,1	-1,3	5,264408799	0,57	5,295303079	10
2	-1,397	3,55339767	0,76	3,634409034	10
6	0,223666667	2,273953117	0,76	2,398573911	10
10	-0,4924	3,013617162	0,57	3,067266388	10

Comparant els valors calculats i acceptats de u(bias) s'observa que en cap cas el calculat supera l'acceptat. Per tant, la conclusió és que el mètode no es troba esbiaixat i es considera exacte.

6.5. Incertesa

La incertesa és un paràmetre que descriu l'interval de valors dins del qual s'espera trobar el valor de la quantitat mesurada. Això implica que un resultat ha de portar associat un segon valor, que és el que caracteritza la incertesa. La incertesa inclou la contribució de l'error aleatori, descrit en termes de desviació estàndard, i la contribució de l'error sistemàtic, la qual prové de l'exactitud.¹⁴ Per tant, per calcular la incertesa del mètode es tenen en compte els % RSD calculats en avaluar la precisió i també el terme $u(\text{bias})\%$ de l'exactitud. Així, primer es calcula la incertesa combinada com:

$$u(c) = \sqrt{(\%RSD)^2 + (u(\text{bias}))^2} \quad (9)$$

I aleshores es calcula la incertesa expandida amb un interval de confiança del 95% i un factor de cobertura $K=2$:

$$U = K \cdot u(c) \quad (10)$$

Els resultats obtinguts per a cada rang de mostres són:

Taula 13. Resum de la incertesa

Rang (ppm) teòric	Rang (ppm) mitjà experimental	u (c)	U
0,05	0,05094	0,04812374054	0,09624748108
0,1	0,0987	0,07837907757	0,1567581551
2	1,97206	0,05189749268	0,1037949854
6	6,01342	0,03482192353	0,06964384705
10	9,95076	0,04535089171	0,09070178342

Taula 14. Expressió final dels resultats

Rang (ppm) teòric	Rang (ppm) mitjà experimental		U
0,05	0,1	±	0,1
0,1	0,10	±	0,16
2	1,97	±	0,10
6	6,01	±	0,07
10	9,95	±	0,09

De les taules 13 i 14 s'extreu que l'expressió dels resultats dels rangs de 0,05 i 0,1 ppm no té sentit perquè la incertesa és molt més elevada que el valor obtingut. És possible que aquestes concentracions es trobin entre els límits de detecció i quantificació de mètode, cosa que faria que el resultat no tingués qualitat metrològica. La resta de rangs de mostres sí tenen una incertesa lògica en relació al valor calculat.

7. Conclusions

Degut a les dificultats que s'han exposat al punt 4. *Introducció*, s'ha dedicat molt de temps a aconseguir un funcionament acceptable de l'instrument, cosa que ha limitat la quantitat de resultats obtinguts i el nombre de paràmetres analítics de qualitat avaluats. No obstant, aquestes dificultats han permès obtenir una comprensió molt profunda del funcionament de l'instrument alhora que han facilitat una major autonomia envers la realització de les tasques diàries i una major capacitat per solucionar problemes tècnics de manera eficient.

Pel que fa als paràmetres avaluats, es poden extreure les següents conclusions:

- El rang de treball del mètode és de 0-1 ppm. Si s'intenta expandir aquest rang a concentracions més elevades, la tendència deixa de ser lineal i aleshores els punts s'adapten millor a una funció quadràtica.
- En l'anàlisi de la linealitat, s'observa que les rectes de calibratge amb el rang 0-1 ppm avaluades durant 5 dies compleixen amb els criteris d'acceptació establerts per Agrolab: totes les rectes presenten una $R^2 > 0,999$ i un $\%RSD < 15$.
- En referència a la precisió, les desviacions estàndard de tots els rangs són inferiors al criteri establert i, en conseqüència, es considera que el mètode és precís. Per a la precisió el criteri d'acceptació és de $\% RSD < 19$.
- L'exactitud, avaluada en termes de biaix, també compleix amb el criteri d'acceptació. Es conclou que el mètode validat és exacte i que no es troba esbiaixat. Per a l'exactitud el criteri d'acceptació és de $u(\text{bias}) \% < 10$.
- En la incertesa s'observa que, en els rangs LOQ (0,05 ppm) i LOQ AS (0,1 ppm), aquesta és molt més gran que el resultat. La conclusió que s'extreu és la següent: probablement aquestes concentracions (LOQ i LOQ AS) es troben dins de l'interval de valors definit pels límits de detecció i de quantificació del mètode, de forma que, si bé l'analitzador detecta la presència de detergent en la mostra, en el moment de quantificar el resultat proporcionat no presenta cap qualitat metrològica. La resta de rangs sí presenten una incertesa lògica en relació al valor calculat.
- Per motius de temps, durant l'estada de pràctiques no s'han determinat els límits de detecció i de quantificació del mètode. Tanmateix, properament es determinaran, analitzant 10 repeticions del blanc i calculant les següents expressions, on s representa la desviació estàndard:¹³

$$LOD = 3 \cdot s_{blanc} \quad (11)$$

$$LOQ = 10 \cdot s_{blanc} \quad (12)$$

Due to the difficulties set out in point 4. *Introduction*, a long time has been spent on achieving acceptable operation of the instrument, which has limited the number of results obtained and the number of quality analytical parameters evaluated. However, these difficulties have led to a very deep understanding of the operation of the instrument while allowing greater autonomy in performing daily tasks and a greater ability to solve technical problems efficiently.

Regarding the evaluated parameters, the following conclusions can be drawn:

- The working range of the method is 0-1 ppm. If one tries to expand this range to higher concentrations, the trend ceases to be linear and then the points are better suited to a quadratic function.
- In the analysis of linearity, it is observed that calibration lines with the range 0-1 ppm evaluated for 5 days meet the acceptance criteria established by Agrolab: all calibration lines have an $R^2 > 0.999$ and a $\%RSD < 15$.
- In terms of precision, the standard deviations of all ranges are lower than the established criterion and, consequently, the method is considered accurate. For accuracy, the acceptance criterion is $\%RSD < 19$.
- Accuracy, assessed in terms of bias, also meets the acceptance criteria. It is concluded that the validated method is accurate and not biased. For accuracy, the acceptance criterion is $u(\text{bias})\% < 10$.
- In the uncertainty it is observed that in the ranges LOQ (0.05 ppm) and LOQ AS (0.1 ppm) this is much greater than the result. The conclusion drawn is as follows: these concentrations (LOQ & LOQ AS) are probably within the range of values defined by the limits of detection and quantification of the method, so that, although the analyzer detects the presence of detergent in the sample, at the time of quantifying the result provided does not present any metrological quality. The other ranges do present a logical uncertainty in relation to the calculated value.
- Due to time constraints, the limits of detection and quantification of the method have not been determined during the internship. However, they will soon be determined by analyzing 10 repetitions of the blank and calculating the following expressions, where the standard deviation is represented by s :¹³

$$LOD = 3 \cdot s_{blank} \quad (11)$$

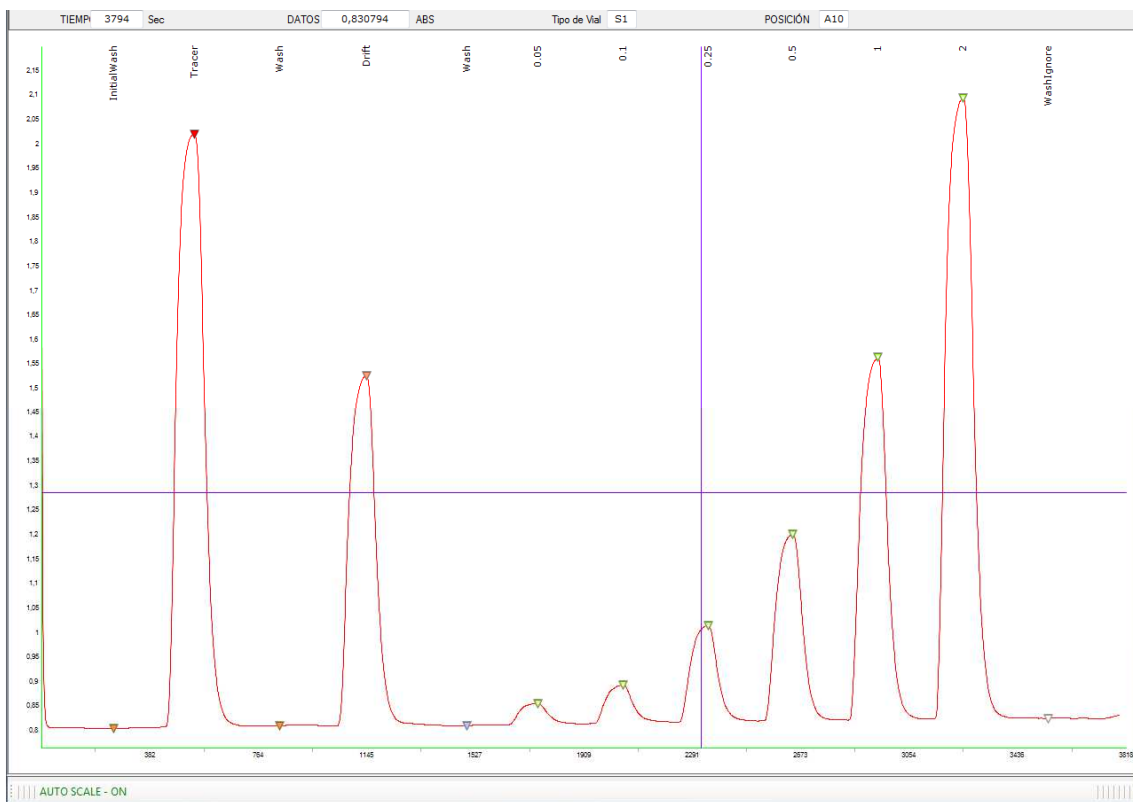
$$LOQ = 10 \cdot s_{blank} \quad (12)$$

8. Bibliografía

- (1) Agrolab Group. *AGROLAB Labor GmbH, Bruckberg - AGROLAB GROUP*. <https://www.agrolab.com/es/agrolab-medioambiente-es.html> (data de consulta: 11-03-2022).
- (2) International Organization for Standardization. UNE-EN ISO 16265:2009: Calidad Del Agua. Determinación Del Índice de Sustancias Activas al Azul Del Metileno, 2009.
- (3) International Organization for Standardization. ISO 8466-1:2021: Calidad Del Agua. Calibración y Evaluación de Métodos Analíticos – Parte 1: Función de Calibración Lineal, 2021.
- (4) Skalar. The San++ Continuous Flow Analyzer User Manual, 2014.
- (5) Marek Trojanowicz. Flow Chemistry in Contemporary Chemical Sciences: A Real Variety of Its Applications. *Molecules* 2020, 25 (6), 1–5. <https://doi.org/10.3390/molecules25061434>.
- (6) Marek Trojanowicz; Marta Pyszynska. Flow-Injection Methods in Water Analysis—Recent Developments. *Molecules* 2022, 27 (4), 1–7. <https://doi.org/10.3390/molecules27041410>.
- (7) José Manuel Estela; Víctor Cerdà. Flow Analysis Techniques for Phosphorus: An Overview. *Talanta* 2005, 66 (2), 310–312. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2004.12.029>.
- (8) Thermo Fisher Scientific Inc. *Thermo Scientific™ Brij™-35, 30% Solution*. <https://www.fishersci.es/shop/products/brij-35-detergent-solutions/10538893> (data de consulta: 16-04-2022).
- (9) Grupo Español de Conservación. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. *Brij 35*. <https://www.ge-iic.com/fichas-tecnicas/detergentes/brij-35/> (data de consulta: 16-04-2022).
- (10) Milton J. Rosen, J. T. K. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2012, 1-3.
- (11) Manuela María Lechuga Villena. Biodegradación y Toxicidad de Tensioactivos Comerciales. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, 2005, 107-114.
- (12) Gobierno de España. Ministerio de la Presidencia, R. con las C. y M. D. *Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado*. <https://www.boe.es/buscar/> (data de consulta: 20-04-2022).
- (13) Sernapesca; Ministerio de Economía, F. y T. Guía de Validación de Métodos Analíticos. 2018, 5–17 & 46-48.
- (14) Elizabeth Prichard; Vicki Barwick. *Quality Assurance in Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd.: London, 2007, 57-59 & 157-159.
- (15) D. Brynn Hibert. *Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory*; Oxford University Press: New York, 2007, 25-26.

9. Annexos

Exemple de gràfica proporcionada per "FlowAccess"



Resultats 12/4/22

	NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	MBAS- Results[mg/l]
1	1	0	IW	IW	InitialWash	-0,0164
2	1	1	A1	T	Tracer	0,988
3	1	2	WT	W	Wash	-0,0164
4	1	3	A2	D	Drift	0,5032
5	1	4	WT	W	Wash	-0,0164
6	1	5	A3	S1	0	0,003
7	1	6	A4	S2	0.05	0,0457
8	1	7	A5	S3	0.1	0,0927
9	1	8	A6	S4	0.2	0,2041
10	1	9	A7	S5	0.5	0,5087
11	1	10	A8	S6	1	0,9958
12	1	11	A9	WI	WashIgnore	-0,0139
13	1	12	A2	D	Drift	0,5229
14	1	13	WT	W	Wash	-0,0164
15	1	14	A9	WI	WashIgnore	-0,0163
16	1	15	A10	U	RA	9,989
17	1	16	A11	U	VP AR 6.0	5,7908
18	1	17	A12	U	VP AR 2.0	1,919
19	1	18	A13	U	LOQ AS	0,0974
20	1	19	A14	U	LOQ	0,0497
21	1	20	A15	WI	WashIgnore	-0,0252
22	1	21	A16	WI	WashIgnore	-0,0255
23	1	22	A17	WI	WashIgnore	-0,0233
24	1	23	A18	D	Drift	0,5022
25	1	24	WT	W	Wash	-0,0164
26	1	25	E	E	EndRun	-0,0164

Resultats 13/4/22

	NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	MBAS- Results[mg/l]
1	1	0	IW	IW	InitialWash	-0,0073
2	1	1	A1	T	Tracer	0,9864
3	1	2	WT	W	Wash	-0,0073
4	1	3	A2	D	Drift	0,5033
5	1	4	WT	W	Wash	-0,0073
6	1	5	A3	S1	0	0,003
7	1	6	A4	S2	0.05	0,0469
8	1	7	A5	S3	0.1	0,0961
9	1	8	A6	S4	0.2	0,2016
10	1	9	A7	S5	0.5	0,5045
11	1	10	A8	S6	1	0,998
12	1	11	A9	WI	WashIgnore	-0,0008
13	1	12	A2	D	Drift	0,5053
14	1	13	WT	W	Wash	-0,0073
15	1	14	A9	WI	WashIgnore	-0,0053
16	1	15	A10	U	RA	10,5017
17	1	16	A11	U	VP AR 6.0	6,001
18	1	17	A12	U	VP AR 2.0	2,0633
19	1	18	A13	U	LOQ AS	0,0924
20	1	19	A14	U	LOQ	0,053
21	1	20	A15	WI	WashIgnore	-0,0076
22	1	21	A16	WI	WashIgnore	-0,0059
23	1	22	A17	WI	WashIgnore	-0,0086
24	1	23	A18	D	Drift	0,4913
25	1	24	WT	W	Wash	-0,0073
26	1	25	E	E	EndRun	-0,0073

Resultats 14/4/22

	NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	MBAS- Results[mg/l]
1	1	0 IW	IW	InitialWash	0,013	
2	1	1 A1	T	Tracer	0,8952	
3	1	2 WT	W	Wash	0,013	
4	1	3 A2	D	Drift	0,456	
5	1	4 WT	W	Wash	0,013	
6	1	5 A3	S1	0	0,0068	
7	1	6 A4	S2	0,05	0,0497	
8	1	7 A5	S3	0,1	0,0974	
9	1	8 A6	S4	0,2	0,1993	
10	1	9 A7	S5	0,5	0,4929	
11	1	10 A8	S6	1	1,004	
12	1	11 A9	WI	WashIgnore	0,0153	
13	1	12 A2	D	Drift	0,5183	
14	1	13 WT	W	Wash	0,013	
15	1	14 A9	WI	WashIgnore	0,0105	
16	1	15 A10	U	RA	9,6461	
17	1	16 A11	U	VP AR 6.0	6,1844	
18	1	17 A12	U	VP AR 2.0	1,9423	
19	1	18 A13	U	LOQ AS	0,0995	
20	1	19 A14	U	LOQ	0,0519	
21	1	20 A15	WI	WashIgnore	0,01	
22	1	21 A16	WI	WashIgnore	0,0118	
23	1	22 A17	WI	WashIgnore	0,0111	
24	1	23 A18	D	Drift	0,5589	
25	1	24 WT	W	Wash	0,013	
26	1	25 E	E	EndRun	0,013	

Resultats 21/4/22

	NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	MBAS- Results[mg/l]
1	1	0	IW	IW	InitialWash	-0,0064
2	1	1	A1	T	Tracer	1,0191
3	1	2	WT	W	Wash	-0,0064
4	1	3	A2	D	Drift	0,5136
5	1	4	WT	W	Wash	-0,0064
6	1	5	A3	S1	0	0,0055
7	1	6	A4	S2	0.05	0,0447
8	1	7	A5	S3	0.1	0,0964
9	1	8	A6	S4	0.2	0,2017
10	1	9	A7	S5	0.5	0,503
11	1	10	A8	S6	1	0,9988
12	1	11	A9	WI	Washignore	-0,0031
13	1	12	A2	D	Drift	0,5387
14	1	13	WT	W	Wash	-0,0064
15	1	14	A9	WI	Washignore	-0,0041
16	1	15	A10	U	RA	9,7656
17	1	16	A11	U	VP AR 6.0	5,9707
18	1	17	A12	U	VP AR 2.0	1,8997
19	1	18	A13	U	LOQ AS	0,0964
20	1	19	A14	U	LOQ	0,0489
21	1	20	A15	WI	Washignore	-0,0027
22	1	21	A16	WI	Washignore	-0,0005
23	1	22	A17	WI	Washignore	0,0009
24	1	23	A18	D	Drift	0,5259
25	1	24	WT	W	Wash	-0,0064
26	1	25	E	E	EndRun	-0,0064

Resultats 22/4/22

	NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	MBAS- Results[mg/l]
1	1	0	IW	IW	InitialWash	-0,0062
2	1	1	A1	T	Tracer	1,084
3	1	2	WT	W	Wash	-0,0025
4	1	3	A2	D	Drift	0,5042
5	1	4	WT	W	Wash	-0,0061
6	1	5	A3	S1	0	0,002
7	1	6	A4	S2	0.05	0,0556
8	1	7	A5	S3	0.1	0,0938
9	1	8	A6	S4	0.2	0,1825
10	1	9	A7	S5	0.5	0,5153
11	1	10	A8	S6	1	0,9961
12	1	11	A9	WI	WashIgnore	-0,0014
13	1	12	A2	D	Drift	0,5214
14	1	13	WT	W	Wash	-0,0052
15	1	14	A9	WI	WashIgnore	-0,0015
16	1	15	A10	U	RA	9,8514
17	1	16	A11	U	VP AR 6.0	6,1202
18	1	17	A12	U	VP AR 2.0	2,036
19	1	18	A13	U	LOQ AS	0,1078
20	1	19	A14	U	LOQ	0,0512
21	1	20	A15	WI	WashIgnore	-0,0035
22	1	21	A16	WI	WashIgnore	-0,001
23	1	22	A17	WI	WashIgnore	-0,0022
24	1	23	A18	D	Drift	0,5126
25	1	24	WT	W	Wash	-0,0062
26	1	25	E	E	EndRun	-0,0062