

Sensors potenciomètrics selectius a tensioactius aniònics

SENSORS POTENCIOMÈTRICS SELECTIUS A TENSIOACTIUS ANIÒNICS

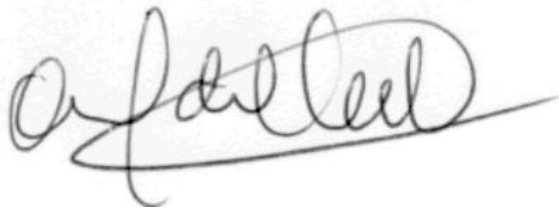
Memòria presentada per
Joan Sánchez Rodríguez
per optar al grau de doctor en Ciències Químiques



Universitat Autònoma de Barcelona
Bellaterra, juliol de 2002

Aquesta tesi, que porta per títol "Sensors potenciomètrics selectius a tensioactius aniònics", ha estat realitzada en els laboratoris del Grup de Sensors i Biosensors del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona sota la direcció del Dr. Manuel del Valle Zafra, professor titular.

Bellaterra, juliol de 2002



Manuel del Valle Zafra

La defensa pública de la tesi doctoral va tenir lloc el dia 2 de juliol de 2002 en la Sala de Graus de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona i va ser qualificada Excel·lent *Cum Laude*.

El tribunal va estar format pels següents membres:

- | | |
|------------|--|
| Presidenta | Dra. Hortensia Iturriaga Martínez, catedràtica d'Universitat (Universitat Autònoma de Barcelona) |
| Vocal 1 | Dr. Josep Garcia i Raurich, catedràtic d'Escola Universitària (Universitat Politècnica de Catalunya) |
| Vocal 2 | Dr. Francisco Valdés Perezgasga, professor titular (Instituto Tecnológico de La Laguna, Mèxic) |
| Vocal 3 | Dr. Carlos Domínguez Horna, professor d'investigació (Centre Nacional de Microelectrònica, CSIC) |
| Secretari | Dr. Salvador Alegret i Sanromà, catedràtic d'Universitat (Universitat Autònoma de Barcelona) |
-

Grup de Sensors i Biosensors
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona
Edifici Cn. 08193 Bellaterra
Tel.: + 34 93 581 18 36
Fax: + 34 93 581 23 79
salegret@gsb.uab.es
mdelvalle@gsb.uab.es

als meus pares

Índex

1. Introducció

1.1. Els sensors	3
1.1.1. La necessitat de noves estratègies analítiques	3
1.1.2. El sensor químic	3
1.1.3. Funcionament d'un sensor químic	7
1.1.4. Classificació dels sensors	10
1.1.5. El sensor ideal	15
1.1.6. Evolució dels sensors	18
1.1.7. Aplicacions actuals	21
1.1.8. Perspectives futures	23
1.2. Les membranes potenciomètriques	29
1.2.1. L'equació de Nikolski-Eisenman	29
1.2.2. Classificació de les membranes potenciomètriques	35
1.2.3. Les membranes polimèriques convencionals	38
1.2.4. Les membranes polimèriques fotocurables	46
1.3. Els elèctrodes selectius d'ions	52
1.3.1. Definició	52
1.3.2. Evolució històrica	53
1.3.3. Classificació dels elèctrodes selectius d'ions	56
1.3.4. Aplicacions dels elèctrodes selectius d'ions	62
1.4. Els ISFETs	66
1.4.1. Els sensors d'estat sòlid	66
1.4.2. Els transistors d'efecte de camp	66
1.4.3. Els CHEMFETs	69
1.4.4. Avantatges i dificultats en l'ús dels ISFETs	72
1.4.5. Evolució i possibilitats actuals dels ISFETs	74

1.5. Metodologies potenciomètriques	80
1.5.1. Les mesures potenciomètriques	80
1.5.2. Potenciometria directa	93
1.5.3. Mètodes incrementals	95
1.5.4. Valoracions	100
1.5.5. L'anàlisi per injecció en flux	113
1.6. Els tensioactius	121
1.6.1. Definicions i funcions	121
1.6.2. Classificació	125
1.6.3. Producció i consum	128
1.6.4. Les formulacions	131
1.6.5. Problemàtica ambiental	135
1.6.6. Els tensioactius aniònics	140
1.6.7. Determinació dels tensioactius aniònics	143
1.7. Determinació de tensioactius aniònics amb sensors potenciomètrics	149
1.7.1. Evolució històrica dels sensors potenciomètrics	149
1.7.2. Els elèctrodes comercials per a tensioactius aniònics	166
1.7.3. Les valoracions potenciomètriques dels tensioactius aniònics	171
1.7.4. L'aportació del Grup de Sensors i Biosensors de la UAB	178
1.8. Objectius de la tesi	182
1.9. Bibliografia	184
2. Resum i discussió dels resultats	
2.1. Introducció	217
2.2. Preparació dels ionòfors	219
2.3. Membranes polimèriques de PVC	224
2.3.1. Preparació de les membranes	224
2.3.2. Preparació dels dispositius	225
2.3.3. Estudi de les membranes	236
2.3.4. Optimització de la membrana seleccionada	247
2.3.5. Valoracions automàtiques de mostres industrials	252
2.3.6. Analitzador automatitzat de flux continu	259
2.3.7. Aplicacions dels ISFETs de membrana de PVC	271

2.4. Membranes fotocurables	279
2.4.1. Preparació de les membranes	280
2.4.2. Preparació dels dispositius.....	283
2.4.3. Estudi de les membranes	286
2.4.4. Optimització de la membrana seleccionada	292
2.4.5. Aplicacions dels ISFETs de membrana fotocurable	296
2.5. Bibliografia	305
3. Conclusions	
4. Annexos	

Abreujaments i símbols

A	espècie principal; en l'equació de Debye-Hückel, constant característica	AS	alquilsulfats
A ⁻	anió tensioactiu genèric	ASTE	<i>Agentur für Sensortechnologie</i>
ABS ⁻	alquilbenzesulfonat	ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ADN	àcid desoxirribonuclèic	β	en un ISFET, constant característica de l'òxid de la porta
ADTA	<i>Asociación de fabricantes de Detergentes, Tensioactivos y Afines</i>	B	espècie interferent; en l'equació de Debye-Hückel, constant característica
AISE	<i>Association Internationale de la Savonnerie, de la détergence et des produits d'Entretien</i>	BAW	<i>Bulk Acoustic Wave</i>
a _M ^{Z+}	activitat de l'ió M ^{Z+}	BBTP	anió bis(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil fosfonat
ANOVA	Anàlisi de la variància	BIA	<i>Bead Injection Analysis</i>
AOP	<i>Advanced Oxidation Process</i>	BS ⁻	benzesulfonat
AOS	<i>α-olefin sulphonates</i>	C ⁺	catió tensioactiu genèric
aprox.	aproximadament	CDTA	àcid ciclohexilendiamintetracètic

CE <i>Capillary Electrophoresis</i>	DDMA ⁺ didodecildimetilamoni
CESIO <i>Comité Européen des agents de Surface et leurs Intermédiaires</i>	DDS ⁻ dodecansulfonat
Ch ⁻ colat	DIN <i>Deutsches Institut für Normung</i>
CHEMFET <i>Chemically sensitized Field Effect Transistor</i>	DL ₅₀ dosi letal 50 %
c _i concentració de l'ió i	DMBr bromur de dimidi
c _m concentració de la mostra	DMPAP 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona
CMC concentració micel·lar crítica	DNA di(5-nonil) adipat
CNM Centre Nacional de Microelectrònica	DOA dioctil adipat
c _p concentració de la solució patró	DOP dioctilftalat
CPOE 2-cianofeniloctil èter	DOPP dioctilfenilfosfonat
CV ⁺ violeta cristall	DOS bis(2-etilhexil) sebacat (també conegut com dioctilsebacat)
CWE <i>Coated Wire Electrode</i>	DOSS ⁻ dioctilsulfosuccinat
DB blau de disulfina	DPGPCo ³⁺ bis(difenilglixima)-o-fenantrolina-cobalt (III)
DBP dibutilftalat	dS ⁻ decilsulfat
DBS ⁻ dodecilbenzesulfonat	DS ⁻ dodecilsulfat

DSDMAC clorur de diesterarildimetilamoni	F constant de Faraday
ϵ coeficient d'absortivitat molar	F_{calculat} estadístic F calculat
ϵ_r constant dielèctrica relativa	F_{tabulat} estadístic F tabulat
E potencial elèctric	FET <i>field-effect transistor</i>
E^0 potencial estàndard de l'elèctrode	f_i coeficient d'activitat de l'ió i; en l'optimització de les membranes, factor de ponderació
$E_{\text{cel·la}}$ potencial de la cel·la electroquímica	FIA <i>Flow Injection Analysis</i>
EDTA àcid etilendiamintetracètic	FIP <i>Flow Injection Potentiometry</i>
E_{ind} potencial de l'elèctrode indicador	FTIR <i>Fourier Transform Infrared</i>
EM Espectrometria de Masses	GAT <i>Gemeinschafts-Ausschuss Tenside</i>
E_m potencial de la mostra problema	GC <i>Gas Chromatography</i>
ENFET <i>Enzyme FET</i>	GLP <i>Good Laboratory Practices</i>
E_p potencial de la solució patró	GSB Grup de Sensors i Biosensors
EPA <i>Environmental Protection Agency</i>	HDDA hexandioldiacrilat
E_{ref} potencial de l'elèctrode de referència	HDDMBA ⁺ hexadecildimetilbenzilamoni
ETH <i>Eidgenössische Technische Hochschule</i>	HDPy ⁺ hexadecilpiridini

HDTBA ⁺ hexadeciltributilamoni	K relació entre la constant dels gasos i la de Faraday
HDTMA ⁺ hexadeciltrimetilamoni	K _{A,B} coeficient de selectivitat de l'ió interferent B respecte del principal A
HPLC <i>High Performance Liquid Chromatography</i>	λ longitud d'ona
Hy ⁺ Hyamine 1622	LAS alquilbenzesulfonat de cadena lineal
I força iònica de la dissolució	LD límit de detecció
IAS <i>Integrated Analytical Systems</i>	μTAS <i>micro-Total Analysis Systems</i>
ImFET <i>Immunological FET</i>	M ^{z+} ió metàl·lic
int. espècie interferent genèrica	MB ⁺ blau de metilè
INE <i>Instituto Nacional de Estadística</i>	MBAS <i>Methylene Blue Active Substances</i>
IR radiació d'infraroig	MOSFET <i>Metal-Oxide Semiconductor FET</i>
ISA <i>Ionic Strength Adjustor</i>	n en l'avaluació dels elèctrodes, nombre de calibratges; en la comparació de mètodes, nombre de dades; en l'ajust per mínims quadrats, nombre de punts
ISE <i>Ion-Selective Electrode</i>	NP nonilfenol
ISFET <i>Ion-Selective Field Effect Transistor</i>	o-NPOE o-nitrofeniloctil èter
IUPAC <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	o-NPPE o-nitrofenilfenil èter
k constant de proporcionalitat; en estudis cinètics, constant de velocitat	

NS ⁻ α-naftalensulfonat	pLD menys logaritme de la concentració corresponent al límit de detecció
NTA àcid nitrilotriacètic	PPy polipirrole
ODS ⁻ octadecilsulfat	PPy ⁺ polipirrole funcionalitzat
ptOP p-tert-octilfenol	PS poliestirè
OS ⁻ octilsulfat	PS ⁻ 1-pentansulfonat
Ψ ₀ potencial de la interfície òxid electròlit	PU-Acr poliuretà acrilat
P en l'aplicació dels tests estadístics, probabilitat de rebutjar la hipòtesi nul·la	PVC policlorur de vinil
P _i Propietat considerada en l'optimització de les membranes	PVC ⁺ policlorur de vinil funcionalitzat
PA polianilina	QCM <i>Quartz Crystal Microbalance</i>
PARC <i>Pattern Recognition Math Methods</i>	QI índex de qualitat en l'optimització de les membranes
PDBS ⁻ pentadecilbenzesulfonat	ρ relació entre els volums del patró i la mostra
pH menys logaritme de la concentració de protons	r coeficient de correlació
pH _{pzc} pH en el que la càrrega dels centres actius és zero	R constant dels gasos
pK _a menys logaritme de la constant d'acidesa	R+D recerca i desenvolupament
	REFET <i>Reference ISFET</i>

RMN ressonància magnètica nuclear	t_{calculat} estadístic t d'Student calculat
RSD <i>Relative Standard Deviation</i>	t_{tabulat} estadístic t d'Student tabulat
s pendent de calibratge, sensibilitat	TCP tricresilfosfat
SA 1-octadecanol (també conegut com alcohol estearílic)	TDA ⁺ tetradodecilamoni
SAW <i>Surface Acoustic Wave</i>	TDDMBA ⁺ tetradecildimetilbenzilamoni
SCFA <i>Segmented Continuous Flow Analysis</i>	TEGO ⁺ 1,3-didecil-2-metil-imidazoli (TEGOtrant ^R A100)
SFC <i>Supercritical Fluid Chromatography</i>	TEPA tetraetilenpentamina
SIA <i>Sequential Injection Analysis</i>	TFMPB ⁻ tetrakis-[3, 5-bis(trifluorometil)fenil]borat
SPE <i>Solid-Phase Extraction</i>	Tg temperatura de transició vítreia d'un polímer
SS ⁻ octadecansulfonat (també conegut com estearil sulfonat)	THA ⁺ tetraheptilamoni
t en l'estudi de les membranes, temps d'avaluació; en l'estudi cinètic, temps de reacció	THF tetrahidrofuran
T temperatura absoluta	TISAB <i>Total Ionic Strength Adjustment Buffer</i>
$t_{90\%}$ temps de resposta corresponent al 90 % del salt de potencial	TOA ⁺ tetraoctilamoni
$t_{95\%}$ temps de resposta corresponent al 95 % del salt de potencial	TOMA ⁺ trioctilmetilamoni
	TOP trioctilfosfat

TPB⁻
tetrafenilborat

V_t
volum total

TPBS⁻
tetrapropilenbenzesulfonat

z
nombre d'electrons implicats en el procés

TPP
anió tripolifosfat

TS⁻
p-toluensulfonat

UAB
Universitat Autònoma de Barcelona

u_i
mobilitat de l'ió i

UV
radiació ultraviolada

V_a
volum corresponent al punt experimental
situat just abans del punt d'equivalència

V_{add}
volum addicionat

V_b
volum corresponent al punt experimental
situat just després del punt d'equivalència

VB⁺
blau Victòria

V_{eq}
volum d'equivalència

V_m
volum de la mostra

V_o
volum inicial

V_p
volum del patró