

# 1. Introducció

---

## 1.1. Els sensors

---

### 1.1.1. La necessitat de noves estratègies analítiques

La química analítica ha estat requerida per aportar informació química a nous camps i situacions.

Un continuat esforç d'interdisciplinarietat en àrees tan diverses com la química, la física, la biologia i l'enginyeria electrònica, així com la necessitat de controlar certs processos complexos, com els que es troben habitualment en els camps industrial, ambiental o biotecnològic, ha suposat la formulació de noves estratègies.

Com a conseqüència, el desenvolupament de nous dispositius analítics ha permès l'adquisició de dades relatives a la salut de les persones, la contaminació ambiental [1] i de seguretat i ambient químic en processos industrials, amb la possibilitat de monitoritzar [2-3] i actuar en temps real sobre els diversos paràmetres de control [4].

En aquest sentit, la resolució dels nous problemes analítics està condicionada per la possibilitat de poder adquirir més i millor informació química. No és d'estranyar, doncs, que en les darreres dècades la recerca hagi incidit simultàniament en dues línies de recerca tecnològica, aparentment oposades:

**U** D'una banda, en el disseny de grans equips, molt versàtils en el treball analític, però que necessiten de les acurades condicions de treball d'un laboratori. En aquest cas, la generalització dels nous sistemes de qualitat, la formació específica de tècnics i el necessari bon manteniment i calibratge dels equips incideix directament en un cost superior d'aquestes tècniques analítiques.

**U** D'un altra, el desenvolupament d'equips de dimensions reduïdes i baix cost, que per la seva fiabilitat, robustesa i simplicitat d'ús podrien resultar especialment atractius per a moltes aplicacions, màxim quan aquests dispositius podrien ser de baix manteniment, portàtils (per tant, susceptibles de ser emprats en anàlisi de camp) i fàcilment integrables en sistemes automatitzats de baixa complexitat.

És aquesta segona estratègia la que ha conduït al desenvolupament dels sensors químics, possibilitant l'obtenció de dispositius de fàcil utilització i amb certa autonomia.

### 1.1.2. El sensor químic

Certs mots, com a conseqüència de la implantació de la tecnologia que els ha creat, evolucionen, en la nostra societat, allunyats de la seva concepció inicial.

Aquest és el cas del terme **sensor**<sup>1</sup>, del qual intentarem fixar els límits d'algunes accepcions relacionades quant el nostre camp de recerca.

Convencionalment, i de forma genèrica, ha estat reservat el terme **transductor** per indicar a qualsevol dispositiu que converteix un tipus de senyal d'un domini en un altre de diferent [5].

Segons Diamond [6], un **transductor físic** seria tot aquell dispositiu que proporciona un senyal electrònic que canvia d'acord a les variacions d'una particular propietat en el seu entorn, la qual cosa determina que aquesta pugui ser d'alguna manera monitoritzada. D'acord amb aquesta definició, exemples d'aquests transductors es trobarien en dispositius per a la mesura de la temperatura, pressió, flux, humitat i intensitat de llum. Com a sinònim, Cattrall emprà el terme **sensor físic** incloent també a aquells altres que respondrien a paràmetres com el camp magnètic o la força i a tots aquells que no impliquessin l'existència d'interfícies<sup>2</sup> químiques [4].

Aquests dispositius solen presentar una adequada sensibilitat i selectivitat per al paràmetre d'interès, resulten de baix cost d'adquisició i són físicament robusts, fàcils de calibrar i emprar. En ser, a més, susceptibles de ser fabricats en gran escala, presenten un comportament usualment predictable i les característiques solen ser molt reproduïbles entre lots del mateix dispositiu [6]. Tots aquests fets han incidit en la seva implementació massiva en la mesura, control i regulació d'una gran varietat de variables físiques en processos.

Els sensors químics corresponen a una categoria diferent. Un **sensor químic** és un dispositiu que respon de forma selectiva a un particular analit, en fase líquida o gasosa [8], de forma que la informació química que es genera en aquest procés és convertida a un senyal físic quantificable<sup>3</sup> [10]. Aquest instrument, a més, sol presentar de forma habitual dimensions reduïdes<sup>4</sup> [11].

---

<sup>1</sup> **sensor** *m tecnol* 1 Nom donat genèricament a diversos dispositius, sistemes, etc, sensibles a determinats estímuls, que els transmeten com a senyal a un altre dispositiu o sistema, el qual els utilitza com a informació. 2 *cibern* Òrgan perifèric d'un calculador que recull senyals externs, en general magnituds físiques. [7]

<sup>2</sup> la **interfície** correspon a la superfície interna de contacte entre cadascuna de les fases d'un sistema líquid heterogeni o, en general, entre fases (sòlides, líquides o gasoses) incloses en un sistema.

<sup>3</sup> Tal com reconeix M. D. Luque [9], sobre els sensors s'han donat tantes definicions com autors han treballat en aquest camp. La seva, en particular és: "*un sensor es un dispositivo que responde de forma reversible, rápida y precisa a las variaciones de un parámetro físico o de concentración de una especie (bio)química*".

<sup>4</sup> La grandària del dispositiu no és un criteri sempre clar. Un cromatògraf de gasos treballant en línia no és un sensor però, en canvi, un espectrofotòmetre operant amb una sonda de fibra òptica podria ser-ho.

Durant aquesta acció, té lloc una transducció d'informació química en informació del domini elèctric o òptic, d'acord a tota una possible diversitat de mecanismes físics i químics [12]. Aquesta forma particular d'actuació, de fet integració, fent que tant la reacció química com la detecció tinguin lloc en el mateix dispositiu, comporta una simplificació notable en el disseny [13]. Finalment, el mesurament del senyal resultant ha de permetre la detecció i/o la determinació quantitativa del compost químic objectiu en el si de la mostra [14].

Hi ha certes interpretacions sobre el que haurien d'estar els principis de funcionament del **receptor**, considerat com la part del sensor on es transforma la informació química de la mostra a algun tipus d'energia que pugui ser mesurada pel transductor.

D'acord a Cattrall, el principi de resposta selectiva del receptor ha d'estar basat exclusivament en una reacció química, fent ressò en el principi de detecció. Altres interpretacions més àmplies, en canvi, insisteixen en que el concepte diferenciador dels sensors químics ha de fonamentar-se en el tipus d'informació transformada (que ha de ser necessàriament química) i no, únicament, en el principi d'actuació del receptor [6], obrint així la possibilitat a altres formes d'interacció del receptor.

En qualsevol cas, prenent com a referència les indicacions de la *Analytical Chemistry Division* de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [15], podem considerar que la part receptora d'un sensor químic pot estar fonamentada en algun dels següents principis:

**U Físic**, sense que tingui lloc una reacció química. Alguns exemples estarien basats en les mesures d'absorbància, índex de refracció, conductivitat, temperatura o canvi de massa.

**U Químic**, on una reacció química amb la participació de l'analít dona lloc al senyal analític.

**U Bioquímic**, en el que un procés bioquímic és la font del senyal analític. Alguns exemples els podríem trobar en els sensors potenciomètrics microbians o els immunosensors. Variants d'aquests sensors, anomenats biosensors, haurien de ser considerats com un cas particular dels sensors químics.

Si bé el nom de sensor químic sol referir-se a instruments que utilitzen mètodes de separació acoblats a detectors o a instruments que fan mesuraments de certes propietats (per exemple, l'anàlisi dels espectres d'absorció de determinats gasos), cada vegada més es va restringint l'ús de la designació sensor a aquells dispositius que contenen un material o element sensible al gas, ió o compost que s'ha de mesurar, i que genera un senyal mesurable, per exemple elèctric o òptic [14].

Dins del domini de la química analítica, actualment hi ha un cert consens sobre la utilització del terme sensor però, per extensió del seu ús en el llenguatge, aquest

ha adquirit altres connotacions. Així, el concepte de **sistemes sensors** [11] estaria més relacionat amb aquells instruments en els que una o més operacions haurien de ser realitzades abans de l'obtenció de les mesures i inclouria, per exemple, les tècniques d'anàlisi per injecció en flux malgrat aquestes poguessin proporcionar en determinats casos informació més ràpida i precisa que determinats dispositius considerats sensors.

Hi ha la possibilitat d'emprar una **matriu de sensors** (*array sensors*) no gaire selectius que presentin sensibilitats entrecruades entre ells [16]. Aleshores, amb tècniques de processament de senyals, reduint els entrecruaments de senyals entre els sensors i utilitzant mètodes de reconeixement de models [17] és possible determinar simultàniament diversos analits d'una forma qualitativa i quantitativa. Aquesta és una situació de la que trobem un paral·lelisme en el sentit de l'olfacte i el gust. El desenvolupament de sensors d'aquestes característiques i de les tècniques de processament d'informació adequades ha donat lloc als coneguts *electronic noses* [18-20] i *electronic tongues* [21-23] (nassos i llengües electròniques).

L'evolució dels sensors passa per l'assumpció, cada vegada més, de funcions més complexes. Així, si el senyal és condicionat en el mateix dispositiu (etapes d'amplificació, atenuació de senyals, etc.), aquest pot ser anomenat **sensor integrat** [24]. Una visió més actual del concepte d'integració, però, contempla als sensors químics com un tipus especial de sistemes analítics integrats (IAS, *Integrated Analytical Systems*) en els que les etapes de reconeixement i transducció, en tenir lloc de forma contínua, permeten certs avantatges potencials en el dispositiu quant als processos de simplificació, miniaturització, automatització, etc<sup>5</sup>.

Prosser i col·laboradors [25] proposen el terme **sensor intel·ligent** (*smart sensor*) per caracteritzar a aquells sistemes sensors que incorporin una combinació de tres elements clau: capacitat sensora, actuació i algun tipus de funció de control, incloent el possible processament d'informació o presa de decisions. Com a conseqüència, aquests dispositius poden oferir més possibilitats durant l'execució de la mesura, una informació analítica de més qualitat i una utilització més funcional.

Altres vegades, però, són emprats com a elements integrants de sistemes més complexos [26] i aleshores són coneguts com a **detectors** [12]. Aquesta seria la situació quan els sensors químics formessin part d'un **analitzador** [15, 27]. En aquest cas, a part del sensor, l'analitzador pot contenir altres dispositius per tal de dur a terme les funcions de presa i transport de la mostra i processament del senyal i dels resultats finals.

Les possibilitats analítiques que es deriven de la integració de les etapes de preparació de la mostra, separació i detecció en una senzilla unitat miniaturitzada,

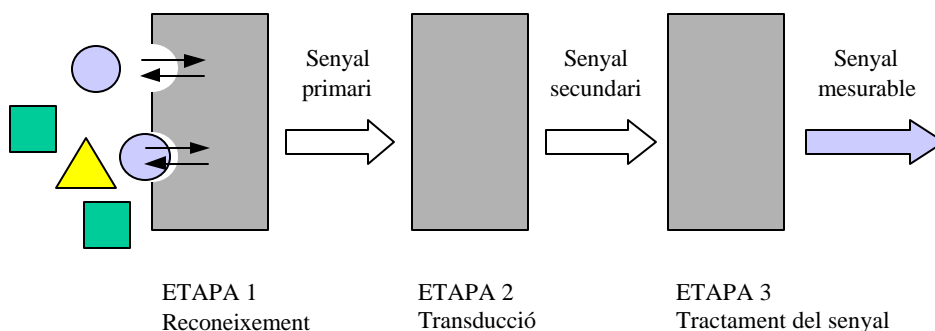
---

<sup>5</sup> Aquest punt serà posteriorment exemplificat en l'apartat 1.1.8

ha conduït al concepte dels **µTAS** (*micro-total analysis systems*), mòduls dissenyats com a microdispositius que no requereixen d'assistència externa (programari, bombes o controls), excepte d'una font d'energia. Aquesta és una àrea de la química analítica amb importants possibilitats de creixement [6, 28].

### 1.1.3. Funcionament d'un sensor químic

La figura 1 mostra el funcionament bàsic d'un sensor químic. Esquemàticament: l'analít és reconegut pel sistema receptor generant un senyal primari. Aquest és convertit al domini elèctric pel transductor proporcionant un senyal secundari, que en una darrera etapa ha de ser amplificat, condicionat i posteriorment processat i presentat en forma de dada [29].



**Figura 1.**

Generació de senyals mesurables com a conseqüència de la intervenció del sensor químic.

Aquesta forma d'utilització del sensor suposa, implícitament, que és aquest qui va a la mostra i no a l'inrevés. Així, té lloc una doble integració del dispositiu durant el procés de mesura química: temporal, en possibilitar la realització de mesuraments de forma directa (en continu), i espacial, pel fet de combinar les diferents fases del procés analític en el mateix dispositiu.

Convencionalment, hem vist com les dues funcions bàsiques i complementàries assignades a un sensor químic corresponen als processos de **reconeixement** i de **transducció**. Aquestes funcions poden tenir lloc de forma consecutiva o simultània<sup>6</sup> en funció de la naturalesa del sensor i vénen determinades per l'existència de materials específicament dissenyats [14].

El primer material, responsable de l'etapa de reconeixement de l'analít (en un concepte ampli un ió, una molècula o un microorganisme), és qui determinarà les

<sup>6</sup> Aquest seria, per exemple, el cas de la resposta dels sensors potenciomètrics basats en membranes polimèriques, estudiats específicament en aquesta Tesi.

característiques de selectivitat del dispositiu. Aquest material, en relació al procediment d'obtenció del dispositiu, podrà aparèixer integrat, acoblat o immobilitzat sobre el suport adient .

La seva acció sobre l'analit, com a conseqüència d'una reacció química o una interacció selectiva, haurà de permetre la generació d'un **senyal primari** en qualsevol domini (electroquímic, òptic, tèrmic, màssic, etc.). Alguns d'aquests fenòmens químics associats podrien consistir en un canvi de color, l'emissió de llum fluorescent, un canvi de potencial elèctric en la superfície, un flux d'electrons, la producció de calor o un canvi en la freqüència d'oscil·lació d'un cristall [4]. La informació subministrada pel senyal està, per tant, directament relacionada amb la presència de l'analit.

Un segon material, serà l'encarregat de traduir l'energia generada en l'etapa de reconeixement a un altre domini més fàcilment tractable, conformant l'anomenat **senyal secundari** (normalment dins del domini elèctric). La informació transmesa per aquest senyal serà de tipus quantitativa ja que la magnitud d'aquest senyal podrà ser relacionada posteriorment amb la concentració o activitat<sup>7</sup> de l'espècie reconeguda en l'etapa prèvia.

Una classificació dels materials esmentats és presentada en la taula 1. De la combinació dels diferents materials receptors i transductors se'n deriva tota una àmplia gamma de possibles dissenys per a sensors químics.

Durant els mesuraments efectuats amb els sensors químics poden ser comesos diversos tipus d'errors. Tota mesura efectuada en un laboratori, en un entorn industrial o en l'anàlisi de camp no està lliure d'error i, per tant, les dades obtingudes a partir dels mesuraments no són més que estimacions del valor real del mesurand (en el cas de la química analítica, l'analit).

En l'anàlisi de les dades preses cal diferenciar entre l'error i la incertesa. L'**error** està definit per la diferència entre el valor obtingut a partir del mesurament i el vertader valor de la concentració de l'analit. El valor d'un error conegut és una quantitat discreta que pot ser emprada per corregir la mesura mentre que la incertesa és expressada com a rang i no pot ser utilitzada per corregir el resultat. D'acord a EURACHEM [30], la **incertesa** és un paràmetre que caracteritza la dispersió dels valors obtinguts en el mesurament, atribuïble a la concentració o a l'activitat de l'analit.

Algunes de les expressions rigoroses que defineixen el comportament de diferents sensors poden ser trobades en textos monogràfics [31]. D'una forma més senzilla, però, la resposta de qualsevol sensor pot ser descrita per una equació molt general:

---

<sup>7</sup> En el cas de solucions iòniques, en condicions de mesurament amb força iònica controlada, les variacions d'activitat dels ions corresponen, en la pràctica, a les corresponents de concentració (en mantenir-se constants els coeficients d'activitat).

$$S = f(c) + \varepsilon$$

on:

S	senyal analític
f(c)	funció de resposta del sensor
c	concentració o activitat de l'analit
$\varepsilon$	error en els valors de resposta mesurats pel sistema

### Taula 1.

Exemples de materials emprats en la construcció de sensors químics.

Materials Receptors	Materials Transductors
<b>SINTÈTICS</b> (Quimiosensors) Reactius selectius Reactius ionòfors Receptors macromoleculars	<b>ELECTROQUÍMICS</b> Membranes Conductors: Pt, Au, C
<b>BIOLÒGICS</b> (Biosensors) Immunoglobulines Enzims Teixits Material genètic	<b>ÒPTICS</b> Dispositiu fotoelèctrics (fotodiodes)
	<b>MÀSSICS</b> Quars piezoelèctric
	<b>TÈRMICS</b> Termistors
	<b>MAGNÈTICS</b>
	<b>ALTRES</b> Materials radiomètrics

L'error  $\varepsilon$  indicat en l'equació anterior consta de dos components: un error aleatori i un error sistemàtic. L'error aleatori està causat per les variables que no poden ser predites. Contràriament, l'error sistemàtic resta constant o bé la seva variació pot ser previsible. Donat que la utilització dels sensors químics implica els dominis químic, electrònic, informàtic, etc., els errors es poden dividir d'acord al seu origen atenent a possibles causes químiques i no químiques [32]. Una visió esquemàtica es presenta en la taula 2.

En general, les fonts d'errors més importants podrien estar associades a l'etapa de reconeixement i serien degudes a una insuficient selectivitat. El tractament del senyal, com a conseqüència de l'estat de desenvolupament en el que es troben



les tecnologies microelectrònica i optoelectrònica, resulta el pas més efectiu i segur per millorar la fiabilitat de les mesures [29].

## Taula 2

Fonts d'error en els sensors químics.

Causes químiques	Causes no químiques
Interferències iòniques	Circuits electrònics i camps electromagnètics
Procediment de calibratge	Llum ambiental
Pèrdua de components de la interfície química	Elecció de la longitud d'ona en sensors òptics
Potencial d'unió líquida	Temperatura
Efectes de matriu	

### 1.1.4. Classificació dels sensors

La multiplicitat de mecanismes de resposta i la varietat de tecnologies implicades en la construcció dels diferents sensors dona lloc a múltiples formes d'agrupar-los. Considerarem aquí les més habituals: les fonamentades en el mecanisme de transducció, en el tipus d'espècie detectada i en la metodologia experimental implementada.

La forma de presentar els materials a la taula 1 és la base de la diferenciació dels diferents tipus de sensors químics, tal com són coneguts de forma habitual. La IUPAC [15, 33] dicta la següent classificació, d'acord al principi de funcionament del transductor, diferenciant entre els dispositius òptics, electroquímics, elèctrics, sensibles a massa, magnètics, termomètrics i radiomètrics.

Tot seguit es mostra la definició d'aquests dispositius, així com la consideració de subgrups quan s'escau.

#### A. ÒPTICS

Transformen canvis de fenòmens òptics, resultants de la interacció de l'anàlit amb la part receptora. Són normalment anomenats **optodes** i empen normalment la fibra òptica en la mesura espectroscòpica associada a una determinada reacció química [4].

El sensors químics òptics presenten tota una sèrie de particulars avantatges sobre la resta de dispositius: són passius electrònicament i no estan subjectes a interferències elèctriques o electromagnètiques, són flexibles, fàcilment miniaturitzables, de baix cost i construcció robusta, són resistents a la corrosió,

poden disposar d'un sistema de referència intern i poden transmetre senyals òptiques a més d'un quilòmetre, permetent el control en un entorn remot. Com a inconvenients podem destacar la interferència de la llum, una baixa estabilitat al llarg del temps com a conseqüència de processos de fotodegradació o pèrdua de components de la membrana (*leaching*), la lentitud en la resposta i un reduït rang dinàmic de mesura [34].

Aquest grup pot ser subdividit segons el tipus de propietat òptica emprada:

**U** absorbància, mesurada en un medi transparent, causada per l'absortivitat del propi analit o deguda a una reacció d'aquest amb un indicador adequat.

**U** reflectància, mesurada en un medi no transparent, usualment amb un indicador immobilitzat.

**U** luminescència, basada en la mesura de la intensitat de la llum emesa per una reacció química en el sistema receptor.

**U** fluorescència, mesurada com l'efecte positiu d'emissió causat per una irradiació. Pot ser també la base dels dispositius de desactivació selectiva (*quenching*) de la fluorescència.

**U** índex de refracció, mesurat com el resultat d'un canvi en la composició de la solució, amb aplicacions útils en la ressonància de plasmons superficials.

**U** dispersió de la llum, en base als efectes causats per partícules presents a la mostra de dimensions definides.

Emprant optodes han estat desenvolupades diverses aplicacions per a la mesura de pH i d'espècies com el nitrat [35], l'oxigen [36] o els tensioactius catiónics [37]. Un estudi dels processos de transducció i de processament del senyal en aquests dispositius és mostrat a la referència [34], mentre una visió més instrumental i d'aplicacions ha estat revisada per Potyrailo i col·laboradors [38].

## B. ELECTROQUÍMICS

Transformen en un senyal útil l'efecte de la interacció electroquímica entre l'analit i l'elèctrode. Aquests efectes poden ser estimulats elèctricament o poden ser el resultat de la interacció espontània (en condicions d'intensitat de corrent nul·la).

Dins d'aquest grup conviuen alguns dels sensors més vells i millor coneguts (els elèctrodes selectius d'ions) juntament amb dispositius basats en les darreres tecnologies en microelectrònica [11] i biosensors de transducció electroquímica [39]. Tal com es mostrarà més endavant, hi ha disponible una immensa relació d'aplicacions per a diferents entorns de treball [1, 40].

Poden ser diferenciats els següents subgrups:

**U** sensors voltamperomètrics, incloent els dispositius amperomètrics, on el corrent mesurat pot ser continu o altern. També correspon incloure els sensors basats en els elèctrodes químicament inerts, elèctrodes químicament actius i elèctrodes modificats (amb i sense aportació de corrent extern).

**U** Sensors potenciomètrics, en els que el potencial de l'elèctrode indicador (elèctrode selectiu d'ions, elèctrode redox, elèctrode metall/òxid de metall) es comparat amb el proporcionat per l'elèctrode de referència. Algunes variants que cal remarcar en aquest grup inclouen els CHEMFETs<sup>8</sup>, on l'efecte de la interacció entre l'analit i el recobriment actiu es transforma en un canvi de corrent entre la font i el drenador del transistor, amb interaccions similars a les que es troben en els sensors potenciomètrics selectius a ions i, finalment, els sensors potenciomètrics de gasos, d'electròlit sòlid, diferents del sensors potenciomètrics anteriors en estar constituïts per electròlits sòlids que treballen a altes temperatures.

### C. ELÈCTRICS

Es basen en mesuraments on no tenen lloc processos electroquímics i el senyal es produït com a conseqüència del canvi en les propietats elèctriques causades per la interacció de l'analit amb el dispositiu. Podem considerar els següents:

**U** sensors metall-òxid-semiconductor, emprats principalment com a detectors de gasos i basats en processos redox reversibles de l'analit gasós,

**U** sensor semiconductor orgànic, basats en la formació de complexos de transferència de càrrega que modifiquen la densitat dels portadors de càrrega,

**U** sensors de conductivitat electrolítica,

**U** sensors de permitivitat elèctrica.

### D. SENSIBLES A MASSA

Transformen un canvi de massa degut a l'acumulació de l'analit sobre una superfície, especialment modificada, en un canvi d'una propietat del suport. Els canvis màssics associats a processos que tenen lloc en les interfases químiques poden ser convertits en senyals elèctrics mitjançant la utilització de **transductors piezoelèctrics**<sup>9</sup> [8]. En aquest cas, aplicant una diferència de potencial a un

<sup>8</sup> CHEMFET correspon a *chemically sensitized field effect transistor*, transistor d'efecte de camp sensibilitzat químicament.

<sup>9</sup> L'efecte piezoelèctric és característic de certs cristalls i consisteix en l'aparició de càrregues elèctriques o d'una diferència de potencial entre llur cares oposades per efecte d'una deformació.

material piezoelèctric es generen tensions en el mateix que donen lloc al desplaçament de partícules i l'aparició d'ones acústiques. La freqüència d'oscil·lació de les mateixes depèn de paràmetres com la densitat o la viscositat del medi que està en contacte amb el cristall piezoelèctric i, especialment, dels canvis massics sobre aquest cristall. Aquests sensors resulten particularment interessants en la detecció de gasos [4] i en l'estudi de les propietats de solucions tensioactives [41].

Hi ha dos tipus bàsics de dispositius sensors a massa:

**U BAW**, *bulk acoustic wave* (dispositius basats en ones acústiques massiques), també coneguts com microbalances de cristall de quars, QCM, *quartz crystal microbalance*.

**U SAW**, *surface acoustic wave*, que utilitzen ones acústiques superficials. Es diferencien dels BAWs en el fet que la propagació de l'ona acústica i el desplaçament de les partícules del piezoelèctric estan confinats en la superfície del mateix.

## E. MAGNÈTICS

Estan fonamentats en els canvis de les propietats paramagnètiques del gas a analitzar. Aquest grup està representat per cert tipus de monitors d'oxigen.

## F. TERMOMÈTRICS

Basats en la mesura dels canvis tèrmics associats amb determinades reaccions químiques o d'adsorcions en les que intervé l'analit. Aquest efectes poden ser mesurats de diferents formes, per exemple, en els anomenats sensors catalítics, la calor d'una reacció de combustió o enzimàtica es mesurada mitjançant un termistor o un termòmetre de Pt. Els sensors de gasos inflamables fan ús d'aquest principi [4].

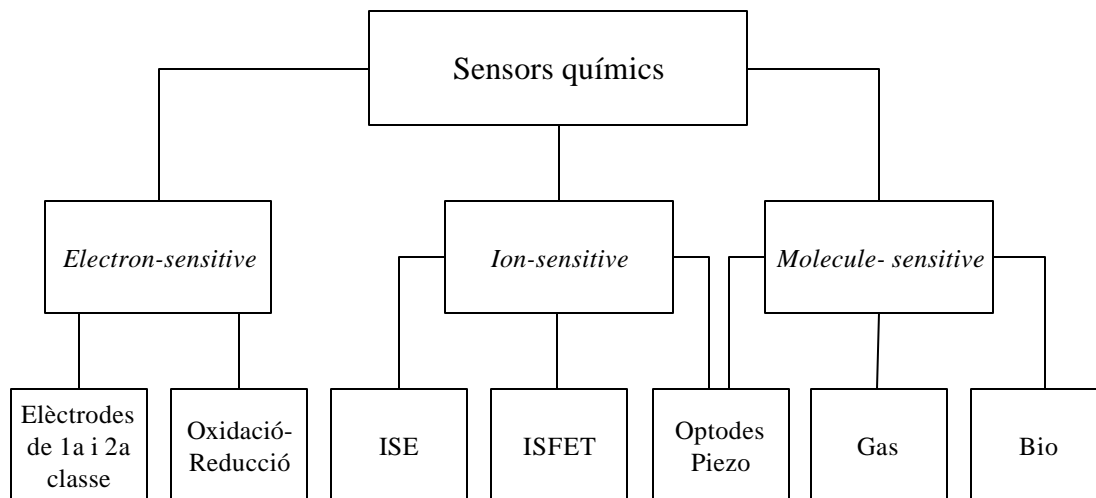
## G. RADIOMÈTRICS

En aquest cas, el mesurament de les propietats de les radiacions (normalment X,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), poden ser la base d'un sensor químic quan són emprats per a la determinació de la composició química.

Altres classificacions dels sensors, encara que menys emprades, són igualment possibles.

Atenent a l'entitat de l'espècie detectada, Vlasov [42] és partidari de presentar els sensors químics en funció de si responen a electrons, ions o molècules.

Posteriorment, es presenten els diferents tipus de sensors d'acord amb el seu mecanisme d'operació i a la seva construcció. La figura 2 mostra algunes de les consideracions d'aquest autor.



**Figura 2**

Classificació dels sensors en funció de la seva resposta.

Finalment, una darrera classificació dels sensors químics té a veure amb la metodologia experimental emprada i en com s'estableix el contacte entre el sensor químic i la mostra durant el procés de mesurament [43].

En aquest sentit, fins no fa massa anys, l'obtenció de dades experimentals passava per una presa de mostra manual i el transport d'aquesta a un lloc diferent, usualment el laboratori de control, on es realitzava la mesura. Aquests mètodes han estat coneguts com a mètodes fora de línia (*off-line*) i implicaven una limitada capacitat de processament de mostres i un retardament en l'obtenció de resultats.

En el món industrial, l'adaptació d'instruments analítics al costat de la línia de producció, encara que conservava un caràcter manual en la presa de mostres, proporcionava a peu de procés o al costat de reactors industrials el control quasi continu de determinats paràmetres. Els mètodes desenvolupats així són classificats com a mètodes a peu de procés (*at-line*). Dins d'aquest grup poden considerar-se situacions especials com són els laboratoris mòbils, dins d'ambulàncies, en les visites mèdiques, a la capçalera dels llits hospitalaris i en altres circumstàncies *ex vivo* [27].

Els requisits dels processos actuals demanen que els resultats s'obtinguin de forma ràpida i eficient, amb l'objectiu de proporcionar un veritable control en tot moment del que està succeint. Això ha imposat la presa automàtica de la mostra i

la seva inserció en un sistema d'anàlisi necessàriament automatitzat en línia (mètodes *on-line*). A l'actualitat hom pot trobar al mercat diversos analitzadors d'aquests tipus per a alguns paràmetres químics, biotecnològics i mèdics<sup>10</sup>.

Tanmateix els mètodes anteriors mantenen algunes limitacions. Per exemple, la mostra és incorporada en una línia analítica independent, en unes condicions diferents de temperatura, pressió, cabal, etc. És per això, que els darrers esforços han posat a punt els mètodes dins de la línia (*in-line*), on el mesurament analític és fet *in situ*. Una de les qualitats més apreciades en els sensors rau en la possibilitat de realitzar mesuraments directes d'aquesta forma. Aquesta opció resulta fonamental dins del camp mediambiental, on el control de la contaminació, l'anàlisi d'ambients pol·lucionats o de la qualitat de l'aire permet la detecció de components tòxics o perillosos i la presa de mesures de correcció o de seguretat. D'igual forma, aquesta possibilitat resulta interessant en el control de processos de fabricació químics, alimentaris o dins del camp mèdic o bioquímic [14]. En aquest cas, alguns d'aquests sensors estan dissenyats per realitzar mesuraments dins d'organismes vius (*in vivo*) [20].

Una darrera generació d'instruments per a línies de procés, però, podria passar per l'obtenció d'informació química a partir de **sistemes no invasius**, on no hi hagi contacte físic directe entre el procés objecte d'estudi i el detector.

L'elecció de la metodologia de treball incideix en el propi disseny del sensor, particularment la seva grandària i forma. A més, pel fet de compartir una nova filosofia de disseny consistent en efectuar la mesura analítica en el si de les mostres (un corrent fluvial, un sistema biològic), els sensors químics presenten una configuració semblant [12].

Un grup de sensors que mereixen una atenció especial són els **biosensors**. Com a fet diferenciador, aquests dispositius incorporen una entitat biològica (enzim, anticòs, material bacterià...) en contacte íntim amb un transductor com a part fonamental del procés de reconeixement molecular. Els biosensors empren, per tant, reaccions bioquímiques amb un alt grau de selectivitat com ara antigen-anticòs, substrat-enzim o hormona-receptor. Moltes són les possibilitats d'aquests sensors dins dels camps biomèdic, ambiental i industrial [12], al mateix temps que les possibilitats de disseny de biosensors són múltiples, si tenim en compte que els mecanismes de transducció poden ser qualsevol dels mostrats anteriorment [45-46].

### 1.1.5. El sensor ideal

Moltes són les qualitats que podem demanar a un sensor per poder considerar-lo com a ideal. Com cal suposar, però, en relació a les aplicacions del món real, el

---

<sup>10</sup> És habitual el control *on-line* de paràmetres químics de procés, com ara el pH, O<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> i Cl<sub>2</sub> [44].

sensor ideal no existeix. Un determinat sensor pot funcionar bé en condicions de laboratori o per a un determinat analit en una mostra particular i, en canvi, resultar ineficaç per a una matriu diferent. En aquest sentit, no solament la composició de la mostra pot modificar el comportament del sensor, sinó també diversos paràmetres físics com ara la pressió o la temperatura.

Tot seguit (taula 3) es mostren algunes de les característiques necessàries que ha de reunir un sensor químic.

Altres requisits poden ser també exigits a aquests dispositius, determinats en aquest cas en relació al tipus d'aplicació i usuari que els utilitzi.

#### **U Baix cost**

Pensant en la possibilitat de posar a l'abast d'un gran segment de la població determinats sensors químics, fins i tot en la idea de que aquests puguin ser d'un sol ús, és fonamental aconseguir baixos costos de fabricació. Aquesta és una qüestió bàsicament lligada a la tecnologia emprada en la seva fabricació i ha de ser tinguda en compte en el disseny dels dispositius sensors [48]. En aquest sentit, té una gran importància que els sensors es puguin desenvolupar amb tecnologies planes, amb la generació de capes primes microlitogràfiques, com ara les utilitzades en la preparació dels dispositius microelectrònics i en circuits impresos. Alternativament, també poden desenvolupar-se sensors de forma plana en capes gruixudes [49-50] que no requereixin d'inversions massa elevades, com els produïts amb tècniques serigràfiques.

#### **U Fàcil de ser construït**

Cada vegada més, els equips de recerca preparen dispositius en els seus propis laboratoris, amb la utilització de tecnologies senzilles i segures. Aquest punt és particularment interessant pensant en el cost final dels dispositius i en la possibilitat d'una ràpida optimització dels sistemes sensors [51-52].

#### **U Robust, portàtil i fàcil d'utilitzar.**

Bona part de les aplicacions estan dissenyades per a anàlisis de camp en control rutinari, sovint efectuades per tècnics de formació química limitada. El dispositiu hauria de ser concebut habitualment com de petites dimensions, robust, portàtil i fàcil d'utilitzar [16].

#### **U Compatibilitat biològica dels materials**

La majoria dels sensors durant el procés de presa de la mesura són introduïts en la mostra (sistemes invasius). Aquest contacte entre la part sensora del dispositiu i la mostra ha de tenir lloc idealment sense alteració del sistema de mesura, tant pel que fa a la composició de la mostra com del sensor. En determinades aplicacions, particularment *in vivo*, cal preveure una compatibilitat biològica entre els materials dels sensor i de l'organisme [53]. Aquest fet invalida algunes optimitzacions realitzades sobre sensors, particularment en membranes polimèriques de dispositius potenciomètrics ja que poden aparèixer diferents graus de resposta toxicològica com a conseqüència de la pèrdua natural de petites quantitats de

components de la membrana cap al medi, tant pel que fa a les matrius polimèriques emprades com als plastificants que incorporen [54].

### Taula 3

Característiques ideals d'un sensor químic.

Característica desitjable	Comentaris
Senyal mesurable proporcional a l'analit	Ha d'existir una relació matemàtica proporcional que el relacioni amb la concentració de l'analit. Aquesta funció no ha de ser necessàriament lineal i pot ser tractada adequadament per sistemes electrònics. Per a determinades aplicacions, és convenient que el rang de resposta del sensor sigui prou ampli (dècades de concentració).
Selectivitat	Sense una adequada selectivitat, el dispositiu no pot assegurar una resposta depenent de l'analit. El sensor ha de manifestar una alta selectivitat cap a l'espècie d'interès i un baix nivell d'interferència a la matriu de la mostra.
Sensibilitat	Determina la capacitat del dispositiu per discriminar de forma fiable entre petites diferències de concentració de l'espècie d'interès.
Baix límit de detecció	Proporciona la possibilitat de realitzar la determinació de substàncies en molt baixa concentració. Ve determinat per un adequat valor de la relació senyal/soroll (S/N). Aquest valor pot resultar més favorable en mesuraments en flux i pot ser millorat mitjançant la utilització de filtres. Aquest paràmetre determina la viabilitat de certes aplicacions, per exemple, l'anàlisi mediambiental.
Resposta ràpida i reversible	Una resposta ràpida assegura un mesurament pràcticament immediat, proporcionant la possibilitat de monitoritzar determinats processos en continu.
Absència d'histèresi <sup>11</sup>	És recomanable que el senyal del sensor retorni al seu estat inicial (línia de base) després de respondre a l'analit. Aquest paràmetre assegura estabilitat en la resposta i fiabilitat en el dispositiu.

<sup>11</sup> Hom diu que un dispositiu presenta **histèresi** si la seva resposta depèn no solament dels canvis imposats sinó també dels canvis anteriors. En el cas dels elèctrodes, l'histèresi s'associa a la seva



En les aplicacions del món real, les qualitats que ha de reunir un sensor ideal són prioritzades de forma diferent pels seus potencials usuaris. Així, el sector industrial prioritza la seva fiabilitat, estabilitat a llarg termini i resolució, mentre que la grandària, cost i la maduresa de la tecnologia en resulten poc importants. En contrast, el sector mèdic reclama baixos costos per als sensors disponibles. La possibilitat de la monitorització contínua també suposa una diferència entre aquests usuaris. Per exemple, el control de glucosa pot resultar efectiu en intervals de poques hores, mentre que els sensors de gasos en sang han de permetre el seguiment continu en unitats de cures intensives. Altres requisits addicionals podrien incloure la compatibilitat dels materials amb la seva utilització, preveient, per exemple, la possibilitat d'esterilització [38].

Dissortadament, alguns d'aquests sensors estan lluny d'estar disponibles a l'actualitat. Alguns sensors existents, malgrat disposar de mecanismes químics o bioquímics eficaços, presenten una insuficient estabilitat, limitada selectivitat (interferències de la matriu) i inadequats límits de detecció. Per a d'altres, no es disposa d'esquemes de detecció per a certs analits [38].

### 1.1.6. Evolució dels sensors

De sensors químics n'hi ha des de fa molt de temps. Són prou coneguts els elèctrodes redox, els elèctrodes selectius d'ions (especialment l'elèctrode de pH) i els diversos tipus de detectors associats tant a la instrumentació analítica com a d'altres. Aquests dispositius, per tant, poden ser qualificats de centenaris.

Diverses etapes poden ser establertes en l'història dels sensors químics. La taula 4 presenta els avenços que han anat tenint lloc des dels que podríem considerar com primers orígens dels sensors químics.

En les dues darreres dècades, el mercat dels sensors ha experimentat un progressiu creixement. Alguns estudis [42] han establert que el mercat de biosensors per als Estats Units en 1995 fou de 5500 milions de dòlars (*5.5 billion dollars*), tres vegades superior al corresponent de 1988. Els mercats europeu i japonès, durant aquest període, mostraven una taxa de creixement del 27 % i del 22 % respectivament. Per exemple, en el cas de Europa el mercat va ser de 4300 milions de dòlars en 1989 i al voltant de 5300 milions de dòlars en 1994. A Europa, Alemanya és el país amb més vendes de sensors (32 %), seguit de França (19 %), Itàlia (14 %) i Gran Bretanya (12.5 %). Els sensors químics ocupen el quart lloc entre tots els sensors, després dels corresponents a pressió, temperatura i massa.

Particularment cal considerar el gran creixement que està efectuant el mercat dels sensors basats en fibra òptica. Algunes dades mostren que el mercat mundial d'aquests sensors, que va ser de 126 milions de dòlars en 1992, amb importants

---

memòria i fa que, una vegada la concentració hagi estat modificada i després restituida al seu valor inicial, s'observi un potencial diferent [47].

taxes de creixement (fins al 40 % anuals) permetien preveure arribar a prop de 1000 milions de dòlars en 1998. Això era degut, en part, a una introducció progressiva en l'àrea biomèdica (analitzadors clínics de sang i sensors de pressió intercranial) [6].

#### Taula 4

Resum de les fites més singulars en el desenvolupament dels sensors [4, 6, 19-20, 42].

---

#### 1906-1937. L'ELÈCTRODE DE VIDRE (pH) I LA TEORIA DE BESCANVI IÒNIC

1906	Cremer	dependència del potencial elèctric i el pH (membrana de vidre).
1909	Haber, Klemensiewicz	desenvolupament de l'elèctrode de vidre
1936	Beckmann	producció comercial de l'elèctrode de vidre
1937	Nikolski	equació de Nikolski i teoria de l'elèctrode de vidre
1937	Kolthoff	elèctrode cristal·lí
1937	Nikolski	membrana cristal·lina

#### 1961-1969. ELÈCTRODES SELECTIUS CONVENCIONALS I BIOSENSORS

1961	Pungor	elèctrode selectiu a ions de membrana sòlida heterogènia
1962	Seiyama, Taguchi	sensor de gasos semiconductor
1962	Clark, Lyons	biosensor de glucosa
1966	Frant, Ross	elèctrode de LaF <sub>3</sub> (per a F)
1966	Simon	elèctrode selectiu de membrana líquida amb transportadors neutres (valinomicina)
1967	Ross	membrana bescanviadora d'ions
1969	Guibault, Montalvo	biosensor potenciomètric
1969	Baker, Trachtenberg	membrana de vidre de calcogenurs per a elèctrodes selectius

#### 1970-FINS A L'ACTUALITAT: DESENVOLUPAMENT MICROELECTRÒNIC

1970	Bergveld	ISFET ( <i>ion-selective field effect transistor</i> )
1972	Shone	biosensor piezoelèctric
1975	Lundström	gasFET
1976	Schenk	ImmunoFET
1978	Lübbers, Opitz	optode
1986	Thorn, EMI Microsensor	primera producció comercial de ISFETs
1987	Fawcett	biosensor piezoelèctric d'ADN
1991	Manz	<i>micro total analysis systems</i> ( $\mu$ TAS)

#### 1982-FINS A L'ACTUALITAT: SISTEMES SENSORS I MATRIUS DE SENSORS

1982	Persauld, Dodd	nas electrònic
1995	Vlasov, D'Amico	llengua electrònica
1995	<i>Affymetrix</i>	DNA- $\mu$ -arrays

---

L'interès comercial d'aquests dispositius està en consonància amb l'esforç que s'està efectuant en recerca, on el nombre de publicacions en el camp del sensors químics s'incrementa al voltant d'un 50 % per any. Simultàniament, el gran nombre de conferències internacionals sobre el tema, demostra l'alta activitat de la

comunitat científica en l'àrea de R+D<sup>12</sup> de tots els sensors i dels sensors químics en particular.

Per encàrrec de la publicació *Analytical Chemistry*, Jiri Janata i col·laboradors varen iniciar l'any 1988 una col·lecció de *reviews* (cada dos anys, tret de 1996 en el que no es va realitzar) on es mostrava la incidència i el grau de desenvolupament que anaven assolint els sensors químics [11, 55-58]. Dins d'aquests treballs apareixen estudis bibliomètrics realitzats sobre la base de dades de l'*Institute of Scientific Information* així com del *Chemical Abstracts*, relacionant el nombre i el tipus de publicacions.

El nombre d'articles publicats en anglès (un 49 % de la col·lecció global), organitzats per anys i l'àrea d'interès dins del camp dels sensors químics es presenta a continuació (taula 5).

### Taula 5

Valor mig anual del nombre de publicacions dins dels períodes considerats.

Tema	1985-1989	1990-1991	1992-1993	1994-1997
<i>reviews</i>	78	145	347	453
potenciomètrics	419	309	260	374
òptics	62	142	312	364
amperomètrics	96	210	208	356
conductimètrics	66	101	123	275
màssics	21	40	126	182
tèrmics	6	15	12	64
<b>TOTALS/any</b>	<b>748</b>	<b>962</b>	<b>1388</b>	<b>2068</b>

Malgrat les limitacions pròpies d'aquest estudi, entre elles la selecció d'únicament la bibliografia publicada en anglès, la possibilitat de comptar més d'una vegada la mateixa innovació (alguns investigadors presenten els resultats simultàniament en diverses revistes) i el grau d'exhaustivitat de les bases de dades emprades, algunes conclusions poden ser extretes:

**U** Malgrat la formidable diversitat de revistes científiques que inclouen articles sobre sensors químics dins de les seves línies editorials, en els articles referenciats en el darrer dels *reviews* [58], es configura un nucli de publicacions que haurien de ser contemplades com de referència en aquest camp. Així, les revistes que concentren la major part dels treballs sobre els sensors són: *Sensors and Actuators, B* (17%), *Analytical Chemistry* (11 %), *Analytica Chimica Acta* (6 %), *Electroanalysis* (4 %) i *The Analyst* (3 %). La resta de publicacions, sobre un 60 % de les referències, apareix molt repartida en la literatura científica, remarcant

<sup>12</sup> R+D, recerca i desenvolupament

la idea que la recerca en aquest camp participa d'un important esforç pluridisciplinar.

**U** Contemplant l'evolució del nombre total d'articles en la taula anterior, es pot observar un important creixement de treballs dins del període estudiat per a la generalitat dels sensors descrits.

**U** Per sectors, la transducció electroquímica es la que acumula més treballs de recerca. Particularment, els sensors potenciomètrics han estat sempre els més estudiats, però per la tendència de les dades és d'esperar que properament les línies d'investigació més potenciades siguin les relacionades amb els dispositius òptics i amperomètrics.

### 1.1.7. Aplicacions actuals

A l'actualitat, un cert nombre de sensors químics (i biosensors) presenten un elevat èxit de difusió i utilització. Aquesta relació inclou elèctrodes selectius a ions, sensors de glucosa per al control de diabètics, sensors amperomètrics per a gasos tòxics com ara  $\text{Cl}_2$  o  $\text{CO}$ , sensors tipus ISFET per a la mesura de pH, sensors d' $\text{O}_2$  d'alta temperatura en automoció [59] i sensors semiconductors per a la mesura dels gasos combustibles [60].

Quant a la introducció en el mercat de consum dels sensors químics, quatre són les àrees on aquesta és més significativa: els sensors de gasos combustibles i tòxics, el sector automobilístic, l'energètic i el mèdic.

**U** Monitorització de gasos combustibles i tòxics.

Aquest mercat és un dels més consolidats. En el cas dels Estats Units, l'ús més freqüent d'aquests sensors està relacionat amb el control ambiental i en aplicacions industrials, mentre per a aplicacions domèstiques la seva utilització és més restringida. Són emprats àmpliament en les indústries del petroli, petroquímica, minera i en la fabricació de semiconductors. En les tres primeres, el control de gasos més freqüent correspon al sulfur d'hidrogen, monòxid de carboni, clor, metà i hidrocarburs inflamables. En la indústria de semiconductors són controlats la fosfina, l'arsina i el silà<sup>13</sup>.

En el sector domèstic, la implantació està més consolidada en Europa i el Japó. Algunes d'aquestes aplicacions estan relacionades amb la seguretat de la llar, les cuines "intel·ligents" i el control del clima en edificis.

En Internet, hi ha informació disponible sobre alguns d'aquests sensors comercialitzats, basats fonamentalment en l'ús de matrius de sensors químics, amb la utilització de materials molt diversos [61].

---

<sup>13</sup> Fosfina  $\text{PH}_3$ , Arsina  $\text{AsH}_3$ , Silà  $\text{SiH}_4$

### U Control de la combustió en els automòbils.

Aquest és un típic exemple on un gran mercat potencial ha justificat una alta inversió en el desenvolupament de sensors. Una vegada posats en el mercat, el sector industrial ha trobat algunes utilitzacions. D'entre tots, el sensor de més interès és el d'oxigen, la concentració del qual optimitza el procés de combustió en el motor. Un impuls a l'estudi d'aquests sensors va ser donat arran de la crisi energètica dels anys 70, on el govern dels Estats Units va començar a regular l'eficiència en el consum dels motors dels automòbils. Va ser així desenvolupada l'anomenada sonda lambda, un fiable sensor de  $O_2$  fet amb òxid de zirconi, de baix cost, present actualment en molts automòbils [62]. Té una llarga durada, però el seu més gran inconvenient és la seva incapacitat per treballar per sota dels 300 °C, el que impossibilita les possibles aplicacions de control d'oxigen a temperatura ambient.

### U Energia i operacions d'assecatge

Els sensors d'humitat poden fer els processos d'assecatge molt més eficients energèticament. Es calcula que en 1980 el 6 % de l'energia total consumida als Estats Units va ser destinada a aquests usos. Els potencials usuaris d'aquests sensors són tant els sectors industrials (agricultura, mines, alimentació, tèxtil, químic) com els domèstics (electrodomèstics).

### U Medicina i salut

Aquest mercat és el més prometedor. Les potencials aplicacions dels sensors químics en aquest camp són extremadament diverses, molt més que en qualsevol altre. Una de les raons és que, en aquest cas, els sensors desenvolupats no tenen per què mantenir una resposta estable durant un llarg període de temps (una de les dificultats habituals en l'ús dels sensors químics). Per tal d'evitar certs problemes d'incompatibilitat amb els materials (com s'indicava en el punt 1.1.5), molts dels dispositius treballen en condicions *ex vivo*.

Les principals aplicacions estan adreçades a l'anàlisi de sang i orina [63]. Hi ha dispositius per a la determinació clínica de gasos en sang ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), pH, glucosa, urea, bilirubina, creatinina, colesterol i ions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$  i  $HCO_3^-$ . Per a usos personals, el monitor de glucosa és el biosensor més emprat<sup>14</sup>, permetent ajustar l'aportació freqüent d'insulina als diabètics. Utilitza un enzim de glucosa oxidasa per catalitzar l'oxidació de la glucosa, efectuant una mesura amperomètrica relacionada amb els productes de la reacció. La seva utilització és molt simple: basta dipositar una petita quantitat de sang (de l'ordre de 4  $\mu$ L) sobre unes tires i esperar uns 20 segons per efectuar la lectura [62, 64]. La figura 3 mostra un d'aquests dispositius comercials.

Com a exemple del desenvolupament d'altres tecnologies, podríem recordar la recent posada a punt d'un biosensor basat en un dispositiu piezoelèctric [64]. Consisteix en un test que es verifica sobre la sang dels nadons, per tal de

---

<sup>14</sup> Els biosensors dissenyats per *Abbott Laboratories MediSense Products* i *Accu-Chek Complete* són alguns dels dispositius comercials disponibles.

descartar la presència de la malaltia d'origen genètic Tay-Sachs, mitjançant la incorporació a un cristall de quars d'una seqüència de nucleòtids que interacciona específicament amb el gen responsable de la malaltia [64].

És de remarcar, igualment, el recent anunci de la preparació d'un petit dispositiu per part del Centre Nacional de Microelectrònica (Bellaterra, UAB), desenvolupat en col·laboració amb alguns hospitals universitaris europeus. Aquest dispositiu multisensor, *Microtrans*<sup>R</sup>, té la forma d'una petita agulla sobre la que està insertat un xip que permet la determinació de la temperatura, el pH, el nivell de  $K^+$  i la impedància, i és de suposar que podrà facilitar el control de l'estat dels òrgans a trasplantar o monitoritzar-los durant les intervencions (per exemple, en les operacions a cor obert) [65].



**Figura 3**  
Biosensor comercial de glucosa de Accu-Chek<sup>TM</sup>.

Dins del camp farmacèutic i de la nutrició (en el que existeix molta demanda com a conseqüència del control alimentari), hi ha diversos biosensors disponibles per a aminoàcids [66], glucosa [67] i diversos fàrmacs [49]. Més recentment, la detecció de microorganismes patògens per mitjà de biosensors està prenent molta importància [68].

### 1.1.8. Perspectives futures

Hi ha bones perspectives de creixement per al mercat de sensors [69], en part degut a la creació de nous espais de comunicació entre sectors estratègics industrials, la recerca universitària i organismes governamentals [70].

Les noves generacions de sensors hauran de respondre a tot un seguit de problemes analítics existents a l'actualitat. Alguns d'aquests són la vigilància del

medi ambient, la millora de la qualitat de vida, la gestió dels residus, la valoració de riscos, la monitorització dels sistemes de control dels processos industrials i la necessitat de detectar baixos nivells de concentració per a un gran nombre d'analits en aigua, aire, aliments i matrius biològiques [38].

Moltes són les àrees d'aplicació on es preveu la introducció progressiva dels sensors químics [71]. La figura 4 en mostra tot un conjunt de possibilitats.

A l'actualitat, el desenvolupament dins del camp del sensors químics està dirigit en diferents línies de recerca:

**U** la síntesi i selecció de nous receptors que resultin cada vegada més selectius enfront a l'analit d'interès

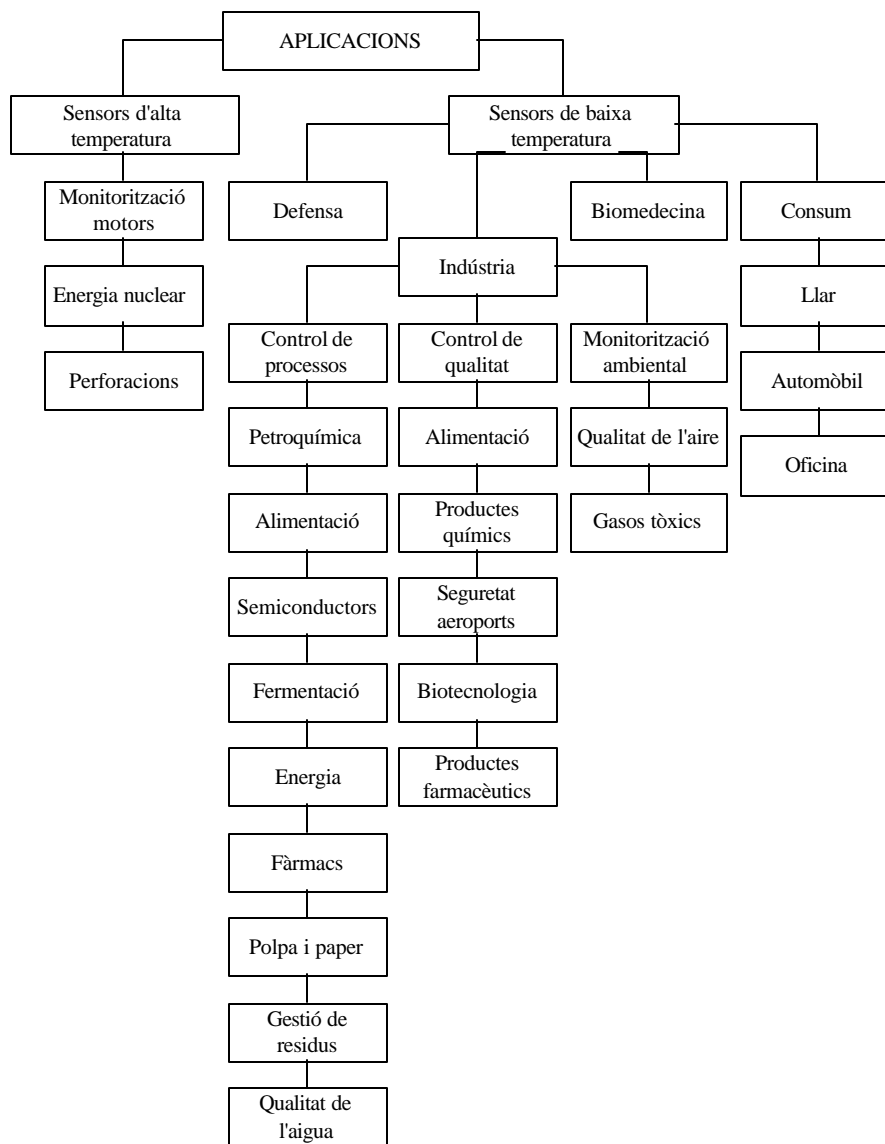
No cal oblidar que, malgrat els esforços en el disseny de nous materials receptors [13] (l·ligands macrocíclics, ionòfors, polímers, ceràmiques, compòsits, etc) el grau de reconeixement no deixa de ser limitat. És per això, que molts investigadors en aquest camp tendeixen a copiar el model natural de reconeixement molecular, abastament optimitzat mitjançant el complex procés de l'evolució. Efectivament, les interaccions resultants de l'ús de material biològic resulten molt més selectives i ens acosten al concepte de biosensor ideal. Aquest és el cas de l'aparició de recents sensors genètics basats en materials que combinen alhora un agent de reconeixement biològic (cadena d'ADN), responsables de la selectivitat, amb transductors que proporcionen, amb adequades sensibilitats, senyals mesurables [72].

Dissortadament, l'estabilitat física i química de les biomolècules limita llur utilització en ambients agressius fora del laboratori. Una recent aproximació es fonamenta en l'ús de **sistemes receptors biomimètics** capaços d'interaccionar d'una forma equivalent amb les espècies objectiu. En el cas d'ions inorgànics, alguns receptors inorgànics poden ser dissenyats i sintetitzats posteriorment. Per a molècules més grans o complexes, és preferible el disseny de l·ligands biomimètics a partir de proteïnes o l'estampació molecular (*molecular imprinting*) a partir de polímers sintètics, fent ús prèviament de l'analit com a plantilla que introdueix, en forma i grandària, una determinada memòria molecular en el polímer [73].

**U** l'optimització de les tècniques d'immobilització dels receptors sobre el material transductor

En aquest cas, la immobilització resultant pot resultar tant simple com un procés físic d'adsorció, un atrapament sobre una matriu polimèrica o gel o una immobilització complexa, de naturalesa química, per unió covalent entre l'espècie receptora i el material transductor [29, 45].

Darrerament, es treballa amb la possibilitat d'emprar **polímers conductors**<sup>15</sup> per tal de fixar en la seva estructura ions responsables de la resposta del sensor. És habitual, així, fer electropolimeritzar en condicions controlades el corresponent monòmer davant l'ió d'interès i obtenir matrius que poden afegir, a la capacitat de reconeixement, certs requeriments estèrics per tal de restringir possibles interferències d'altres ions [74].



**Figura 4**

Àrees on es preveu una implantació progressiva dels sensors químics.

<sup>15</sup> Els polímers conductors són materials plàstics obtinguts per polimerització d'un component orgànic, com ara polipirrole, polianilina o politiofè, que presenten, a diferència dels polímers convencionals, una conductivitat elèctrica comparable a la d'un semiconductor. El seu descobriment i posterior desenvolupament van ser objecte de la concessió del Premi Nobel de Química l'any 2000 als investigadors A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid i H. Shirakawa.



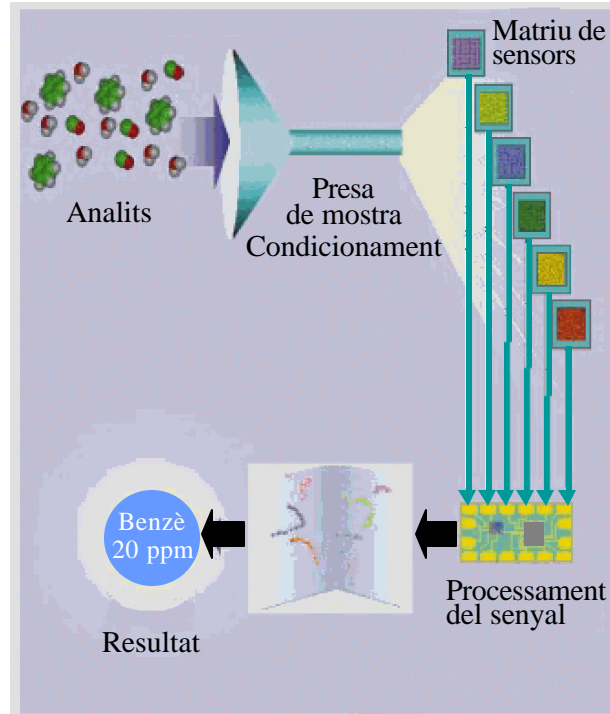
## U la integració de múltiples dispositius sensors en una matriu

Una darrera línia d'aportacions esdevindrà com a conseqüència de l'àmplia capacitat de resposta que poden presentar determinats grups de sensors que, en canvi, poden mostrar individualment una certa manca de selectivitat. La possible integració d'aquests sistemes analítics presenta un gran interès en el camp de la química analítica, degut a la dimensionalitat addicional que presenten les dades proporcionades per aquests conjunts.

Segons la naturalesa dels sensors emprats en la matriu [75], diferenciarem entre:

- (a) matrius de sensors redundants, formats per unitats idèntiques, que han de permetre l'obtenció d'imatges químiques en 2D o 3D (segons el disseny) i la monitorització de paràmetres locals, com pH, oxigen, potassi, etc., d'interès en entorns biològics (trasplantaments d'òrgans, per exemple)
- (b) matrius de sensors selectius, incloent grups de sensors de diferent selectivitat, de forma que cada sensor respongui a un únic component dins d'un medi multicomponent. Aquest disseny ha de comportar avantatges addicionals relacionats amb l'economia de reactius, compacitat, miniaturització, etc., i
- (c) matrius de sensors de selectivitat encreuada, amb la generació de models de respostes que representen una síntesi de l'aportació de tots els components de la mostra complexa mesurada. Atès que cada mostra complexa (aromes, aliments, etc.) produeix una signatura característica, a partir d'un procés d'aprenentatge és possible la confecció d'una base de dades d'enregistraments que pot ser emprada per obtenir informació qualitativa o quantitativa d'un sistema multicomponent. Aquest tipus de matrius sensorials artificials són coneguts igualment com a sistemes biomimètics, en estar inspirats en els models naturals que permeten la determinació d'olors i sabors. Així, són coneguts, també, com a nassos o llengües electròniques. Un esquema d'aquests dispositius es mostra a la figura 5.

Com a recolzament d'aquestes tècniques, s'està aprofitant tot un seguit de tècniques quimiomètriques per al processament d'informació analítica, com ara el calibratge multivariant, el reconeixement de models (*PARC*, *pattern recognition math methods*) i les xarxes neuronals [21, 77-78]. La recerca està dirigida al desenvolupament de nous i més fiables llengües i nassos electrònics [79], per exemple per al reconeixement qualitatiu de begudes (aigües i vins) [22], l'anàlisi sensorial d'aliments [80], l'anàlisi quantitativa d'ions en aigües contaminades i fluids biològics [69] o el reconeixement i la quantificació de dissolvents [81]. En particular, són també aplicables a la caracterització d'una matriu d'elèctrodes selectius [82-83].

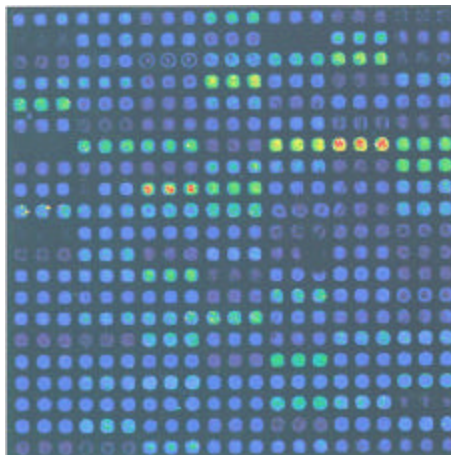


**Figura 5**

Representació esquemàtica del funcionament d'una matriu de sensors químics. El procés permet la identificació i quantificació dels analits després d'un període d'aprenentatge (adaptada de [76]). El resultat final pot mostrar una informació complexa i descriure tant la varietat o l'estat d'un sistema o producte (per exemple, quin tipus de cafè o la presència d'un núvol tòxic).

Finalment, en un moment que el coneixement de la seqüenciació del genoma humà està al nostre abast, podem remarcar l'interès creixent en la posada a punt de **bioxips** (*DNA-chips*) (figura 6). S'obren d'aquesta forma grans possibilitats dins de l'estudi de proteïnes, aliments transgènics i material genètic divers, tant amb finalitats relacionades amb la diagnosi terapèutica com de la identificació genètica [84-85]. Així, els sistemes de microfabricació han posat a punt sondes d'ADN sobre xips (inclús milions de sondes) emprant una aproximació convencional fotolitogràfica [86], tot i que es preveu una simplificació en la seva preparació<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> Els bioxips contenen seqüències d'ADN fixades en un suport capaces d'unir-se selectivament a fragments de l'ADN a detectar. Hi ha dos mètodes de fabricació: l'amplificació de l'ADN seguida d'un dipòsit mecànic i la utilització de màscares [87]. Està en estudi un tercer, aparentment més simple: els quatre tipus de bases que formen l'ADN es projecten sobre el suport a l'igual que els colors d'una impressió convencional de tinta a raig [88].



**Figura 6**

*Microarray* per a la determinació de gens d'ADN del blat de moro (producte comercial de l'empresa *Sigma*).

U la utilització conjunta de diferents principis de transducció per millorar la qualitat de la informació generada

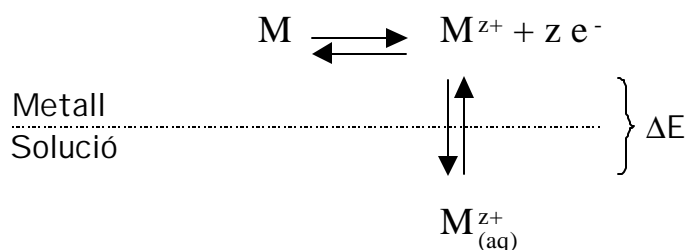
El principi, que es resumeix en detectar el mateix analit simultàniament amb diversos sensors, és equivalent a l'emprat en les tècniques híbrides (per exemple, en la cromatografia de gasos amb detecció FTIR). Aquests sensors, qualificats com "d'ordre superior", han permès algunes millores aparents en l'obtenció del senyal, amb la reducció d'interferències i la seva deriva [89].

Finalment, també es preveu una aportació significativa com a conseqüència de l'accelerada evolució informàtica. Així, al costat de l'aproximació multicomponent ja esmentada per al cas de les matrius de sensors, s'anuncia el desenvolupament del processament dinàmic de la informació, accelerant la presa de mesures i aportant una superior fiabilitat gràcies a la discriminació cinètica d'interferents. També és d'esperar l'arribada dels **sensors distribuïts**, que permetran que un petit nombre d'elements autònoms, intercomunicats informàticament, multipliquin la informació química disponible, amb l'aportació d'una més gran dimensionalitat a la mateixa.

## 1.2. Les membranes potenciomètriques

### 1.2.1. L'equació de Nikolski-Eisenman

És conegut que quan un metall M és introduït en una solució que conté els seus propis ions  $M^{z+}$ , els quals poden bescanviar-se amb la superfície metàl·lica, es desenvolupa un potencial elèctric sobre aquesta superfície (figura 7).



**Figura 7**

Establiment del potencial interfacial entre el metall i la solució que conté ions del mateix.

El potencial generat en aquesta reacció ( $E$ ) depèn de l'activitat dels ions metàl·lics en la dissolució i del nombre d'electrons implicats en el procés, de forma que

$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \ln a_{M^{z+}}$$

on

$E$  és el potencial de l'elèctrode (volts)

$\ln a_{M^{z+}}$  és el logaritme neperià de l'activitat dels ions metàl·lics  $M^{z+}$

$E^{\circ}$  és el potencial estàndard de l'elèctrode (volts), que correspon al potencial de l'elèctrode quan l'activitat de l'ió metàl·lic val la unitat

$R$  és la constant dels gasos (8.314 J / K · mol)

$T$  és la temperatura absoluta (K)

$z$  és el nombre d'electrons implicats en el procés

$F$  és la constant de Faraday (96487 C / mol)

A 25 ° C i transformant el logaritme neperià a logaritme decimal, podem escriure

$$E = E^{\circ} + (0.05916/z) \log a_{M^{z+}}$$

Aquesta darrera expressió és la forma més habitual de presentar l'anomenada **equació de Nernst**, la qual mostra que per a un ió monovalent ( $z = 1$ ) un canvi

d'activitat corresponent a un factor de 10 hauria de produir un canvi teòric de potencial corresponent a 59.16 mV.

Les membranes potenciomètriques separen dues solucions que incorporen l'analit d'interès amb valors d'activitat diferents. Habitualment són dissenyades per tal que la seva resposta depengui fonamentalment a una determinada espècie (l'anomenat **ió principal**). La realitat és, però, que el potencial que generen depèn també de la presència d'altres ions, anomenats **ions interferents**, que també contribueixen al potencial de la membrana.

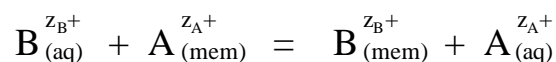
Una generalització de l'equació de Nernst anterior, aplicada a les membranes potenciomètriques, és coneguda com a **equació de Nikolski-Eisenman**, que inclou la participació dels possibles ions interferents presents en la mateixa solució de treball. D'acord a aquesta equació,

$$E = E^0 + s \log (a_A + \sum K_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{z_A/z_B})$$

on

$E$	és el potencial mesurat
$E^0$	és el potencial constant del sistema
$s$	és el pendent (positiu per cations, negatiu per anions)
$a_A$	és l'activitat de l'ió principal
$K_{A,B}$	és el coeficient de selectivitat respecte l'espècie B
$a_B$	és l'activitat de l'espècie interferent B
$z_A$	és la càrrega de l'ió principal A
$z_B$	és la càrrega de l'ió interferent B

Considerant la fase aquosa problema i la fase membrana, i que tant l'espècie principal com la interferent són cations, la interferència de l'ió B en la membrana dependrà de l'extensió de l'equilibri



el qual vindrà determinat per la corresponent constant d'equilibri  $K_{A,B}^e$ .

D'acord a Diamond [6], el valor del coeficient de selectivitat  $K_{A,B}$  depèn de les mobilitats corresponents dels ions en la fase membrana així com del valor de la constant d'equilibri  $K_{A,B}^e$

$$K_{A,B} = K_{A,B}^e (u_B/u_A)$$

on

$u_B$  és la mobilitat de l'ió interferent B a la membrana

$u_A$  és la mobilitat de l'ió interferent A a la membrana

La representació gràfica de l'equació de Nikolski-Eisenman es mostra a la figura 8. En aquesta equació, el valor del sumatori  $\sum K_{A,B} a_B^{z_A/z_B}$  quantifica l'error degut a la contribució de les espècies interferents [90]. El seu valor relatiu respecte a l'aportació de l'activitat de l'ió principal determina tres zones a considerar en la gràfica.

**U Zona A**, corresponent al cas on  $a_A \gg \sum K_{A,B} a_B^{z_A/z_B}$

Aquest és el cas ideal en el qual la contribució dels interferents és negligible en comparació a l'ió primari. Gràficament, aquesta condició està associada a la part lineal ascendent de la corba de Nikolski-Eisenman. Aquesta funció lineal pot ser determinada amb un calibratge previ del dispositiu, a partir de la resposta proporcionada per diferents solucions d'activitat coneguda i la determinació dels valors de  $E^0$  i  $s$ .

En aquest supòsit, fàcilment pot demostrar-se com l'activitat de l'analit en una mostra pot ser avaluada mitjançant

$$a_A = 10^{(E - E^0)/s}$$

Quan un dispositiu treballa en aquesta zona i presenta valors de sensibilitats pràcticament teòrics, hom diu que presenta una resposta nernstiana.

**U Zona B**, corresponent al cas on  $a_A \ll \sum K_{A,B} a_B^{z_A/z_B}$

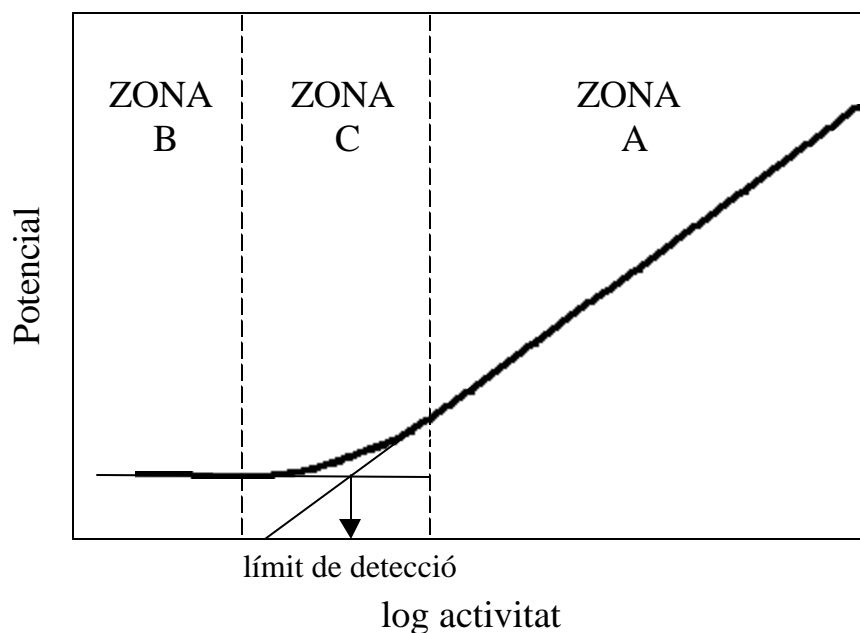
En aquesta part de la corba, que inclou la zona plana amb pendent nul, no és possible la determinació precisa de l'ió principal ja que la seva participació en la resposta està emmascarada per la contribució dels interferents. Pot resultar convenient la utilització de tècniques de preconcentració o separació, prèviament a la determinació de l'analit. D'acord a Frazer [91], una adaptació experimental emprant blancs per realitzar els corresponents calibratges podria facilitar el treball en aquesta zona.

**U Zona C**, corresponent al cas on  $a_A \approx \sum K_{A,B} a_B^{z_A/z_B}$

Constitueix la part de corba situada entre els dos casos anteriors, on la contribució del conjunt de les espècies interferents és del mateix ordre a la proporcionada per l'ió principal. No resulta una zona útil analítica a no ser que es conegui amb seguretat el valor del sumatori i pugui afirmar-se, simultàniament, que aquest roman constant tant en les solucions estàndards de comparació com en les

mostres problema. En aquest cas, les solucions estàndards haurien de ser preparades amb el mateix fons interferent de la mostra. Actualment, però, el treball en aquesta zona està més difós gràcies a la facilitat d'ajustar numèricament de forma exacta l'equació de Nikolski-Eisenman utilitzant la regressió no lineal.

Dues raons limiten l'ús d'aquesta zona. D'una banda, el desconeixement sovint de la composició d'aquest fons interferent que impossibilita la preparació de solucions de comparació i, d'altra, el fet que la resposta no sigui lineal, amb valors de pendent (és a dir, sensibilitat) variables i més reduïts, el que minva l'eficiència en la determinació.



**Figura 8**

Exemple de la resposta ideal de una membrana potenciomètrica. Les zones A, B i C són explicades en el text.

En el passat han estat proposades diverses estratègies per determinar els coeficients de selectivitat. La IUPAC ha presentat, a partir de dues comissions diferents, algunes recomanacions sobre els mètodes experimentals més adequats. En la primera d'elles, en 1975, eren acceptades dues formes per tal de determinar el valor dels coeficients de selectivitat: el mètode de la interferència fixa i el mètode de les solucions separades [47].

En el **mètode de la interferència fixa** (*fixed interference method*), també anomenat de les "solucions mesclades", el potencial d'una cel·la constituïda per un elèctrode selectiu d'ions i un de referència, és mesurat en solucions de nivell constant d'interferència,  $a_B$ , i d'activitat diferent de l'ió primari,  $a_A$ . Els valors del

potencial obtinguts són representats gràficament en funció de l'activitat de l'ió primari. La intersecció de l'extrapolació de les parts lineals d'aquesta corba (vegeu figura 8) ens indicarà quins són els valors que han de ser emprats per calcular  $K_{A,B}$  a partir de l'equació

$$K_{A,B} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B}$$

En el **mètode de les solucions separades** (*separate solution method*), el potencial d'una cel·la constituïda per un elèctrode selectiu d'ions i un de referència, és mesurat en cadascuna de dues solucions separades, l'una contint l'ió A a l'activitat  $a_A$  (però sense contenir B) i l'altra contint l'ió B a la mateixa activitat  $a_B = a_A$  (però sense contenir A). Si els valors mesurats són  $E_A$  i  $E_B$ , respectivament, el valor del coeficient de selectivitat pot ser calculat a partir de l'equació

$$\log K_{A,B} = [(E_B - E_A) / (0.05916/z)] + [1 - (z_A / z_B)] \cdot \log a_A$$

Aquest mètode solament és recomanat si l'elèctrode exhibeix una resposta nernstiana. És menys adequat que l'anterior, atès que no representa les condicions reals en què els elèctrodes són emprats.

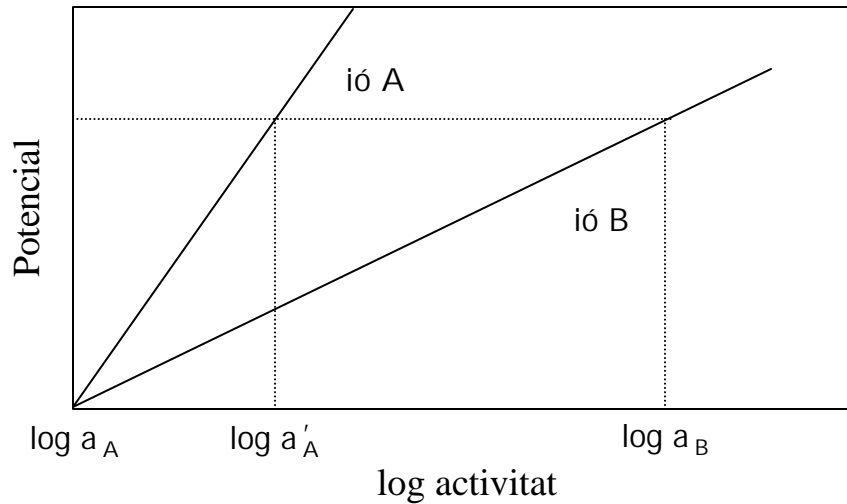
Emprant aquests mètodes, han estat avaluats molts valors de coeficients de selectivitat. Umezawa [92], en presenta un ampli recull.

La descripció de la resposta i l'avaluació experimental dels coeficients de selectivitat potenciomètrica mitjançant els mètodes comentats, basats en l'equació de Nikolski-Eisenman, ha mostrat no ser del tot satisfactòria. Els valors obtinguts depenen dels valors de concentració considerats [93] i, per a solucions complexes, cal contemplar l'existència dels diversos ions interferents amb llur possible càrrega [94]. La IUPAC, en 1995, per mitjà d'una segona comissió sobre aquest afer, reconeix aquestes limitacions [95] i suggereix que el coeficient de selectivitat no ha de ser considerat com una constant física sinó com un valor, variable en funció de les condicions experimentals en què és determinat.

Darrerament s'ha estès l'ús del **mètode dels potencials equivalents** (*matched potential method*) [96-97]. En aquest mètode, independent de l'expressió de Nikolski-Eisenman i basat en criteris experimentals, el coeficient de selectivitat es defineix com la relació entre una variació de l'activitat de l'ió principal i un valor d'activitat de l'ió interferent. Per determinar el coeficient de selectivitat, ha de mesurar-se el canvi de potencial ocasionat per un determinat canvi en l'activitat de l'ió primari. Posteriorment, l'ió interferent ha de ser afegit a una idèntica solució de referència fins a obtenir el mateix canvi de potencial. En ambdós casos la solució de referència ha de contenir el mateix fons d'ió primari  $a_A$ . La figura 9 mostra aquest concepte.



Una discussió més extensa sobre els punts de coincidència dels mètodes anteriors, emprats en la determinació del coeficient de selectivitat, i una comparació dels valors trobats aplicant els diferents mètodes, pot trobar-se en les referències [98-99].



**Figura 9**

Determinació del valor del coeficient de selectivitat mitjançant el mètode dels potencials equivalents:  $\Delta a_A = a'_A - a_A$ ;  $K_{A,B}^M = \Delta a_A / a_B$

Encara que des de fa temps han estat portats a terme diferents estudis teòrics i simulacions de càlcul, per tal de calcular les relacions entre l'activitat i el potencial en diferents situacions (per exemple per a mesclades d'ions monovalents i divalents [100]), una adequada descripció de la resposta del sensor ha de tenir en compte els possibles models de funcionament de les membranes. És per això, que han estat desenvolupades tot un seguit de diferents equacions semiempíriques, en relació als mecanismes de generació del senyal en les membranes [101-102], que en absència d'interaccions terciàries conflueixen a l'equació de Nikolski-Eisenman.

L'avaluació d'aquests coeficients continua sent motiu de nous estudis i, així, és possible trobar noves aproximacions. Maccà ha mostrat les limitacions del mètode dels potencials equivalents quan concorren ions de diferents càrregues [103] i, recentment, Deyhimi ha proposat un nou mètode per a la determinació de  $K_{A,B}$  derivat del mètode de la interferència fixa, emprant solucions on la matriu i la força iònica s'acosten a les corresponents a les mostres reals [104].

Recentment, Nägele i col·laboradors [105] han deduït una expressió general que descriu el potencial d'una membrana líquida en presència d'un nombre qualsevol d'ions interferents de qualsevol càrrega. Tanmateix, aquest treball presenta, respecte a la coneguda expressió de Nikolski-Eisenman, grans diferències en l'avaluació dels coeficients de selectivitat dels ions poc interferents.

### 1.2.2. Classificació de les membranes potenciomètriques

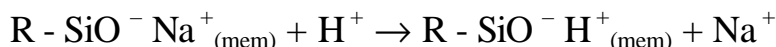
Hi ha quatre tipus de membranes emprades normalment en els sensors químics potenciomètrics: les membranes de vidre, les que incorporen sals inorgàniques poc solubles, les modificades i les polimèriques.

#### U Membranes de vidre

La més àmpliament coneguda, integrada en els elèctrodes de pH, és essencialment la corresponent a un vidre de silicat de sodi obtingut mitjançant la fusió d'una barreja<sup>17</sup> de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{SiO}_2$ . La selectivitat d'aquesta membrana depèn fortament de la proporció d'òxid d'alumini en el vidre resultant: amb una baixa proporció la resposta és pràcticament depenent del pH, mentre que en anar augmentant la proporció d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'incrementa la resposta cap a ions monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  i  $\text{NH}_4^+$ ), encara que sense deixar de respondre a  $\text{H}^+$ .

Aquest vidre pot ser imaginat com una estructura de grups aniònics silicat, en la qual els cations monovalents poden unir-se de forma reversible. Malgrat l'elevada resistència elèctrica d'aquestes membranes (de l'ordre dels  $\text{M}\Omega$ ), la conductivitat necessària per tal d'efectuar els mesuraments es aconseguida mitjançant la mobilitat que l'ió  $\text{Na}^+$  experimenta en elles.

Durant el procés de condicionament necessari d'aquestes membranes, té lloc la formació de grups silanol ( $-\text{SiO}^- \text{H}^+$ ) sobre la superfície del vidre, d'acord a l'equació,



Simultàniament, es considera que té lloc la formació d'una capa d'hidratació molt prima ( $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mm de gruix), necessària per a què la membrana pugui realitzar la seva funció.

Quan una membrana de vidre és introduïda en un medi aquós, té lloc un procés de separació de càrrega al llarg de l'interfície vidre/aigua, el que condueix a l'establiment d'una diferència de potencial.

La resposta real d'una membrana de vidre [62] ve donada per l'expressió

$$E_{\text{mem}} = \text{constant} - \beta \cdot s \cdot \log (a_{\text{H}^+ (\text{dins})} / a_{\text{H}^+ (\text{fora})})$$

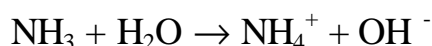
on  $\beta$  és un valor que depèn de cada tipus de vidre i cada elèctrode en particular (habitualment  $0.98 < \beta < 1$ ),  $s$  és la sensibilitat de la membrana (59.16 mV/dècada

<sup>17</sup> D'altres, com el vidre *Corning 015*, incorporen  $\text{CaO}$ .

a 25 °C),  $a_{\text{H}^+}$  és l'activitat de l'ió hidrogen i la constant correspon a l'anomenat potencial d'asimetria, conseqüència de les diferències existents entre les dues cares de la membrana. Aquest potencial d'asimetria és corregit experimentalment a partir del calibratge del dispositiu amb solucions patrons de pH conegut.

Aquestes membranes formen part dels coneguts dispositius per a la determinació de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{NH}_4^+$ .

En aquest darrer cas, l'amoni és transformat a amoníac i en aquest estat és separat de la solució mitjançant una membrana permeable a gasos. Aquesta membrana, de caràcter hidrofòbic, difon a partir dels seus porus l'amoníac gas, que és recollit posteriorment sobre una solució interna de clorur d'amoni, fet que provoca un augment de pH, detectat per una membrana selectiva a  $\text{H}^+$ ,



#### U Membranes que incorporen sals inorgàniques poc solubles.

Hi ha certes sals inorgàniques poc solubles en aigua que són conductores a temperatura ambient. Aquestes, quan són sotmeses a processos de bescanvi iònic en una interfície sòlid/aigua de forma similar a les membranes de vidre anteriors, provoquen l'aparició de potencials interfacials. Alguns exemples d'aquestes membranes corresponen a  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  i, en menor mesura,  $\text{CuS}$  i hi han proporcionat dispositius comercials per a anions com el fluorur, el clorur o el sulfur.

Es coneixen tres tipus de membranes basades en aquestes sals, segons es presentin en forma de monocristalls, de discs obtinguts<sup>18</sup> a partir de pólvores d'una o diverses sals o, finalment, disperses sobre un aglomerant.

Dins del primer grup destaca el descobriment que van efectuar Frant i Ross [106], en comprovar que un monocristall de fluorur de lantà pot ser emprat per determinar l'ió fluorur en solucions aquoses. El  $\text{LaF}_3$  és un conductor iònic a temperatura ambient i dins d'ell l'ió fluorur manté una certa mobilitat, encara que reduïda, degut a la presència de defectes cristal·lins. Per aquest motiu, durant la preparació dels monocristalls aquests incorporen al voltant d'un 1 % de difluorur d'europi, el que augmenta el nombre de vacants a l'estructura i així la conductivitat de l'ió fluorur en la xarxa cristal·lina [64]. Aquesta membrana respon a l'activitat de  $\text{F}^-$  en una zona de pH compresa entre 3 i 8. A pH àcids té lloc la formació de  $\text{HF}$ , mentre a pH superiors l'anió  $\text{OH}^-$  modifica l'estructura del cristall de  $\text{LaF}_3$ .

Quant a les membranes obtingudes a partir de pólvores premsades, la tècnica és aplicable a certs components si aquests presenten una suficient estabilitat mecànica. En aquest cas, es fa innecessari l'obtenció de monocristalls i el

<sup>18</sup> Un dels processos emprats és la **sinterització**, en el que diverses pólvores són aglomerades per acció de la pressió i la temperatura.

component actiu pot ser obtingut d'una forma més senzilla per precipitació a partir d'una solució aquosa. Seguint aquest procediment, han estat desenvolupades membranes de sulfur d'argent i barreges de sulfur d'argent amb halogenurs d'argent o sulfurs d'ions metàl·lics (com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), selectives a ions halogenurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ),  $\text{CN}^-$  i metalls pesants [4].

Finalment, hi ha la possibilitat d'obtenir membranes amb aquests mateixos components electroactius però, en comptes d'obtenir discs per pressió, es forma una membrana usant un polímer o una resina epoxi com a ciment. Aquesta idea va ser desenvolupada per Pungor amb la fabricació de membranes que contenen un 50 % de material electroactiu i polisiloxà<sup>19</sup> com a matriu aglomerant [107]. La mescla és assecada a l'aire i adquireix una adequada solidesa, el que permet que pugui ser tallada i encolada als dispositius amb facilitat. Han estat assajats altres polímers aglomerants com les silicones, policlorur de vinil (PVC) i termoplàstics com el polietilè, especialment adequats per ser conformats per escalfament sota pressió. Les bones característiques de resposta, similars a les membranes del grup anterior, han impulsat l'aparició de diverses versions comercials de les membranes de Pungor.

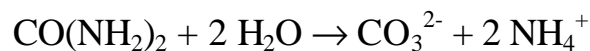
## U Membranes modificades

Si inclouen, en aquesta categoria, les membranes sensibles a gasos i les enzimàtiques.

Les membranes sensibles a gasos formen part de diversos dispositius potenciomètrics per a la mesura d'amoniac, diòxid de carboni o diòxid de sofre i estan basades en la permeabilitat que manifesten a aquests analits, els quals posteriorment condicionats podran ser mesurats per elèctrodes indicadors.

Quant a les membranes enzimàtiques, els substrats i productes de moltes reaccions catalitzades per enzims són espècies electroactives o bé poden arribar a ser-ho amb reaccions adients [108]. Les membranes enzimàtiques fan ús d'aquestes reaccions altament específiques, per tal de produir espècies que poden ser determinades per sensors químics potenciomètrics. Dins d'aquest grup poden trobar-se els primers exemples de biosensors produïts, tant incorporant l'enzim a la matriu de la membrana, com enllaçant-lo sobre un substrat sòlid.

Una coneguda aplicació la constitueix el sensor potenciomètric d'urea, que empra com a enzim la ureasa continguda en una capa de gel de poliacrilamida. Aquesta capa està situada sobre la superfície d'una membrana de vidre sensora a l'ió amoni i fixada a ella mitjançant una xarxa de niló. Quan el sensor és introduït en una solució que conté urea, aquesta es difon al gel on té lloc la reacció catalitzada



<sup>19</sup> Els polisiloxans contenen la seqüència  $(-\text{Si}(\text{R},\text{R}')-\text{O}-)_n$  a la cadena polimèrica.

L'ió amoni format és detectat per la membrana específica i, finalment, la resposta mesurada es relaciona amb la concentració de la urea en la mostra. Aquests sensors, però, presenten, en general, una resposta lenta com a conseqüència del temps necessari per tal que l'analit es difongui a la capa que conté l'enzim.

## U Membranes polimèriques

Ross, en 1967 [109] va introduir un nou concepte en el disseny de membranes potenciomètriques, amb la presentació d'una membrana per a ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

La idea novedosa va consistir en emprar una membrana líquida<sup>20</sup>. Aquesta consistia en separar una fase orgànica, que incorporava els materials electroactius, de la fase aquosa problema mitjançant una membrana porosa hidrofòbica. D'aquesta forma s'aconseguia que la membrana, saturada del líquid orgànic, actués com a bescanviadora d'ions calci amb la solució problema.

La membrana líquida orgànica havia de complir una sèrie de requeriments com ara ser immiscible en l'aigua, tenir una baixa volatilitat, interaccionar de forma reversible amb l'ió d'interès i presentar una certa conductivitat elèctrica. Encara que van arribar a fabricar-se diversos dispositius incorporant aquest tipus de membranes líquides, no van arribar a ser resolts certs problemes relacionats amb la seva utilització: els elèctrodes resultaven massa voluminosos, complicats en el procés de muntatge i, sobretot, poc estables mecànicament.

L'avenç més significatiu va tenir lloc quan Moody, Oke i Thomas en 1970 van publicar per primera vegada la preparació d'una membrana selectiva a  $\text{Ca}^{2+}$ , on la fase orgànica de la membrana líquida era immobilitzada sobre un suport inert de PVC, produint així pel·lícules que proporcionaven una resposta semblant o fins i tot superior a aquest ió [110] i, a més, resultaven més manipulables i prevenien la ràpida pèrdua dels components electroactius de la membrana [111].

El grau de desenvolupament que van adquirir aquestes noves membranes va deixar de banda la concepció inicial de les membranes líquides. Les possibilitats que es van obrir eren immenses, ampliant la utilització de nous materials receptors i matrius, alhora que tècnicament es facilitava el disseny de noves configuracions, més adequades per a situacions analítiques particulars.

Aquestes membranes seran comentades, tot seguit, amb més extensió.

### 1.2.3. Les membranes polimèriques convencionals

Considerem així les membranes obtingudes a partir de l'esquema indicat per Moody, Oke i Thomas. D'acord a aquests autors, una composició tipus per a

<sup>20</sup> En aquest cas, consistent en la sal càlcica del di-n-decil-fosfat dissolta en di-n-octilfenilfosfonat.

membranes plastificades basades en PVC consistiria en 1/3 part de polímer, 2/3 parts de plastificant i, sobre la composició final, al voltant de l'1 % del ionòfor. L'experiència assolida en aquest tipus de membranes confirma aquesta regla general, tot i que és necessari ajustar la proporció relativa dels components per tal d'optimitzar alguns paràmetres de la membrana com ara la seva sensibilitat, la selectivitat respecte d'altres espècies i el seu temps de vida útil. Així, Pungor *et al.*, després de dues dècades de treball amb matrius de PVC, amplien l'interval al 30-33 % de PVC, 60-66 % de plastificant i 1-10 % del ionòfor [112].

De forma resumida, en aquest procés els diversos components formadors de la membrana són mesclats en un dissolvent adequat (tetrahidrofuran en el cas de PVC), formant l'anomenat *còctel* i, posteriorment, per evaporació del dissolvent, es permet la formació d'una membrana transparent i flexible del polímer [113].

En els treballs inicials la membrana plàstica era preparada sobre una superfície de vidre. A partir d'ella, mitjançant un motlle, se separaven discs que eren enganxats amb una cola de PVC sobre el dispositiu, el qual permetia el contacte amb una solució interna de referència que definia perfectament els potencials termodinàmics [114-115]. Una simplificació posterior d'aquest procés, com serà comentat més endavant, va consistir en l'aplicació del *còctel* sobre un material conductor, de forma que la membrana era preparada directament sobre aquest [51, 116]. La forma de presentació comercial més habitual és, però, que la membrana estigui integrada en un mòdul que pugui ser roscat a l'extrem del dispositiu, permetent així la seva substitució.

Els components bàsics de la membrana són el ionòfor, el plastificant i el polímer.

## U El ionòfor

Les membranes polimèriques contenen un reactiu, soluble en la formulació final, que ha de poder interaccionar amb l'ió d'interès. Aquest reactiu és conegut de forma genèrica com a ionòfor o element portador. Ha estat mostrat com, en moltes ocasions, la seva pèrdua des de la membrana a la dissolució és la responsable de la limitació del temps de vida en els dispositius [117].

El ionòfor fa selectiva la resposta de la membrana i és, al mateix temps, el responsable de la creació de portadors de càrrega mitjançant el complex que pot formar amb l'ió d'interès. Aquests són els portadors de càrrega més habituals i, pel fet de mantenir una certa mobilitat entre els canals líquids de la membrana, la fan més conductora i permeten la mesura del potencial (d'acord a la llei d'Ohm).

Puntualment ha estat descrita la resposta de membranes polimèriques que no incorporen ionòfor, però els propis autors reconeixen que la generació del senyal podria estar relacionat amb la presència d'impureses en el plastificant [115] o en el PVC [118].

En relació a la càrrega del ionòfor, es distingeix entre els transportadors neutres (*neutral carriers*) i els bescanviadors iònics (*ion-exchangers*). El disseny de la formulació de les membranes és diferent en cada cas.

Quan hom fa servir **transportador neutres**, degut a què el lligand no presenta càrrega elèctrica, el complex que es forma amb l'ió d'interès (en fase membrana) té càrrega neta. Per tal de mantenir l'electroneutralitat de la membrana i permetre-hi l'existència del complex, de vegades cal afegir un ió lipofílic amb càrrega de signe contrari. Aquest és el cas de la membrana selectiva a  $\text{Ca}^{2+}$  que incorpora el transportador neutre<sup>21</sup> ETH1001. El complex resultant, de càrrega positiva, és estabilitzat en la membrana per la presència d'un additiu introduït en la preparació de la membrana, el tetrakis(*p*-clorofenil)borat de potassi, que conté un voluminós anió lipofílic que evita possibles interferències anióniques.

Un cas semblant és el corresponent a les típiques membranes selectives a  $\text{K}^+$  que incorporen com a transportador neutre un antibiòtic, la valinomicina. En aquest cas, té lloc la formació d'un complex mòbil amb càrrega, soluble en el medi orgànic. Aquest procés té un alt grau de selectivitat i és particularment útil en aquells sistemes biològics on suposa un mitjà de transport iònic a través de la membrana cel·lular [120]. A diferència del cas anterior, el complex  $\text{K}^+$ /valinomicina no requereix d'un reactiu supressor d'anions perquè la quantitat de complex extret és molt limitada i la càrrega corresponent a aquest complex pot ser neutralitzada tant per la presència de setis negatius residuals o per impureses procedents del procés de fabricació de la matriu polimèrica.

El transportador neutre ha de ser dissenyat específicament per tal que la formació d'aquest complex vingui afavorida per una adequada relació estèrica entre el lligand i l'ió. Cal tenir en compte una sèrie de requisits. Quant a la molècula del ionòfor, (a) ha de contenir tant grups polars com no polars; (b) els grups polars haurien de formar una cavitat polar estable, adequada per a la coordinació iònica; (c) els grups lipofílics han d'assegurar una suficient solubilitat del complex en la fase membrana (per exemple en el plastificant) i (d) el ionòfor ha de ser suficientment petit com per presentar alta mobilitat, però suficientment gran per manifestar una preferència sobre un medi lipofílic. Finalment, respecte a l'ió, la seva grandària pot ser determinant: els ions voluminosos no podran accedir als setis de coordinació, mentre els petits formaran interaccions massa febles com per formar complexos estables [6].

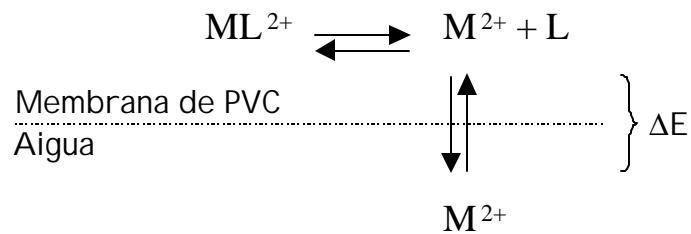
Han estat dissenyades moltes molècules amb aquesta finalitat. Una àmplia relació de possibles transportadors neutres, indicant la seva síntesi i possibilitats analítiques és mostrada per Ammann [121].

---

<sup>21</sup> ETH1001 correspon a (-)-(R,R)-N,N'-bis[(11-etoxicarbonil)undecil]-N,N'-4,5-tetrametil-3,6-dioxaoctandiamida. Els ionòfors etiquetats com ETH procedeixen del *Eidgenössische Technische Hochschule* (Zürich) i estan comercialitzats per Fluka [119].

L'establiment del potencial interfacial per a aquests tipus de membranes s'indica a la figura 10.

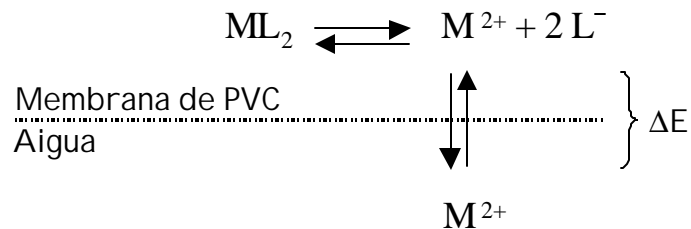
La segona possibilitat rau en la utilització de **bescanviadors iònics**. En aquest cas, el complex que s'ha de formar entre el ionòfor i l'analit és convenient que no sigui molt estable, per tal de resultar idoni per a membranes sensores potenciomètriques.



**Figura 10**

Establiment del potencial en membranes polimèriques de transportador neutre (L) per a un ió metàl·lic  $\text{M}^{2+}$ .

La formació del potencial de membrana té lloc com a conseqüència del següent procés: quan la membrana que conté el bescanviador iònic es posada en contacte amb la solució aquosa que conté l'analit, es provoca una separació de càrrega a través de la interfície membrana/solució com s'indica a la figura 11.



**Figura 11**

Establiment del potencial en membranes polimèriques que incorporen un bescanviador iònic per a un ió metàl·lic  $\text{M}^{2+}$

L'equilibri que té lloc entre l'ió d'interès i el ionòfor és el que controla el potencial interfacial.

Un exemple és el proporcionat pel bescanviador catiònic  $\text{Ca}(\text{BBTP})_2$ , on el component complexant és un anió organofosfat. Els ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la solució es distribueixen per la interfície en un procés facilitat per l'energia d'hidratació de l'ió calci. Com a conseqüència, apareixen grups negatius del lligand a l'altra cara de l'interfície i el procés de separació de càrrega dóna lloc al potencial interfacial. El

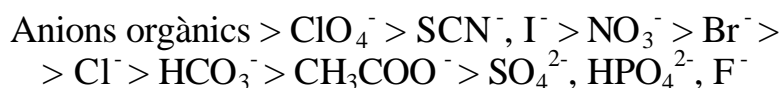


nombre inicial d'ions calci en la solució determina la posició de l'equilibri i, per tant, la magnitud del potencial interfacial absolut. El potencial teòric de la cel·la potenciomètrica corresponent ve descrit per l'equació,

$$E = \text{constant} + 29.6 \log a_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})}$$

En aquest cas, observem com la sensibilitat (a 25 °) té com a valor la meitat de la que correspondria a un ió monovalent ( $z_{\text{Ca}^{2+}} = 2$ ).

En el cas de les membranes selectives a anions, el ionòfor emprat segueix, quant a la selectivitat, l'anomenada **sèrie Hofmeister**<sup>22</sup> de bescanvi iònic,



que mostra l'ordre de preferència teòric d'una resina de bescanvi aniònic pels anions indicats [123]. Així, per exemple, una membrana selectiva a nitrat hauria de tenir com a interferències més importants els ions iodur, tiocianat i perclorat. D'acord a la sèrie anterior, els sensors basats en membranes de bescanvi aniònic podran ser aplicats amb èxit per a la determinació dels anions més lipofílics en solució. En la pràctica, això suposa que els ions més hidrofòbics no poden estar presents a la mostra en altes concentracions [124].

Tant per a membranes líquides o per a aquestes descrites basades en polímers, alguns autors indiquen que llur límit de detecció està governat per la pèrdua del bescanviador iònic de la membrana. Kamo i col·laboradors [125] han deduït i comprovat experimentalment, una expressió més convenient de l'equació de Nikolski-Eisenman per a aquestes situacions,

$$E = E^0 + s \log (a_i + [a_i^2 + A_x]^{0.5})/2$$

on un nou terme  $A_x$ , està relacionat simultàniament amb el coeficient de selectivitat i el límit de detecció. En l'expressió anterior, quan  $a_i^2 \gg A_x$  ens situem en l'expressió coneguda habitualment, mentre que quan  $a_i^2 \ll A_x$  es pot observar com la funció resultant tendeix asimptòticament a un valor constant que depèn d' $A_x$ .

Basant-se en els principis exposats, la literatura mostra un gran nombre de membranes sensores per a diversos ions. En qualsevol cas, el mecanisme de

<sup>22</sup> El treball amb ISEs emprant ionòfors convencionals habitualment proporciona resultats coherents amb la seqüència de Hofmeister. Actualment, s'han obert noves línies de recerca per tal de sintetitzar nous ionòfors que responguin a models anti-Hofmeister (per exemple, les metal·loporfirines i les ftalocianines) [122].

resposta depèn del procés de separació de càrrega en la interfície membrana/solució i per aconseguir-ho, sempre haurà d'existir una reacció d'equilibri que inclogui tant a l'ió principal com al reactiu que ha de complexar o formar una reacció de bescanvi iònic amb aquest.

## U El plastificant

Molts són els plastificants coneguts i aplicats per a la preparació de membranes. Per al cas del PVC se'n disposa d'excel·lents, sent molt emprats l'*o*-nitrofenilòctil èter (*o*-NPOE), el dioctil sebacat (DOS) o el dioctil adipat (DOA). Totes aquestes molècules presenten algunes propietats comuns, com ara ser immiscibles en aigua i ser dissolvents orgànics amb baixa pressió de vapor [111, 126]. A més, han de resultar perfectament compatibles amb la resta dels components de la membrana i presentar propietats plastificants sobre el polímer. En aquest sentit, l'ús que se'n va fer inicialment de dissolvents no plastificants, com l'*n*-decanol, va ser abandonat degut a l'exudació que presentaven des de la membrana [115].

Bàsicament, el plastificant ha de respondre a diferents objectius:

- a) Rebaixar la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) del polímer<sup>23</sup>.

Un polímer, per sota del valor de  $T_g$  és dur i trencadís, mentre que per sobre d'aquesta temperatura esdevé tou i flexible [126].

Experimentalment és conegut que les membranes són només operatives per sobre del valor de  $T_g$ , el que demostra clarament que el PVC plastificat ha de romandre en un estat quasi-líquid, de forma que les molècules de plastificant i les cadenes de polímer formin una solució termodinàmicament estable (amb un grau de mescla a nivell molecular) on els components (ionòfors, sals, etc) estiguin dissolts [111]. Per aquesta darrera raó, el plastificant és conegut de vegades com a solvent mediador. Com a tal, afectarà a la viscositat de la membrana i incidirà en la mobilitat dels setis del bescanviador iònic [115].

Pensant en una possible utilització pràctica de les membranes, la disminució del valor de  $T_g$  per sota de la temperatura ambient, hauria de tenir com a conseqüència la producció de pel·lícules plàstiques i homogènies, que presentessin bona estabilitat mecànica [124].

- b) Incrementar la polaritat de la membrana.

Els diferents plastificants afecten la lipofilitat de la membrana, alterant d'aquesta forma el valor dels coeficients de distribució de les diferents espècies entre la membrana i la solució.

---

<sup>23</sup>  $T_g$  en els polímers és una temperatura de transició, similar al punt de fusió en els sòlids. Alguns valors són els corresponents a PVC (81 °C), polimetilmetacrilat (105 °C) i poliestirè (100 °C).

El valor de la constant dielèctrica relativa<sup>24</sup> ( $\epsilon_r$ ) de la membrana és funció tant de la relació entre plastificant i membrana com del tipus de polímer triat. Un valor petit de  $\epsilon_r$  en la membrana és desitjable quan els ions monovalents han de ser mesurats en presència dels divalents. Aquest és el cas de la utilització del DOS, que presenta un valor de  $\epsilon_r$  de 4.8 en una membrana tipus (una part de polímer i dues del plastificant, en pes). Pràcticament, per l'elevada proporció del plastificant a la membrana, els valors mesurats de  $\epsilon_r$  són del mateix ordre als corresponents al plastificant pur.

Els més hidrofílics, com ara l'*o*-NPOE, presenten coeficients de distribució més grans i, per tant, un augment de l'activitat iònica dins de la membrana. Serien més adequats, per exemple, per a la preparació de membranes selectives a ions divalents en presència de monovalents ( $\epsilon_r$ , per a una membrana d'igual proporció a l'esmentada anteriorment, té un valor de 14 [111]). Com a inconvenient, en aquest supòsit s'afavoreix la pèrdua dels components cap a la solució aquosa, reduint així la vida útil de la membrana [6].

Ha estat mostrat com els plastificants apolars (tipus DOS) presenten en matrius de PVC models de comportament diferents als més polars (tipus *o*-NPOE). En el primer cas, les interaccions entre el PVC i el plastificant no varien apreciablement el comportament dielèctric de la matriu en variar la relació plastificant / polímer. Amb l'*o*-NPOE, en canvi, el valor d'aquesta relació condiona apreciablement el valor d' $\epsilon_r$  del medi.

La recerca sobre nous plastificants per a membranes líquides polimèriques no s'atura. En particular cal destacar la intensa activitat del grup de Simon (ETH, Zurich), que ha presentat un ampli estudi sobre la idoneïtat de 55 diferents plastificants [127].

c) Adequar el grau de selectivitat funcional de la membrana.

Ha estat àmpliament comprovat com, per a una determinada membrana, la substitució parcial o total d'un plastificant per un altre suposa la modificació de la seva resposta [108, 128]. Aquest fet va conduir, per exemple, a la preparació d'una membrana potenciomètrica aplicable a la determinació de la duresa de l'aigua. En aquest cas, és conegut com una membrana selectiva a  $\text{Ca}^{2+}$  (68-69 % de dioctilfenilfosfonat) respon, amb igual selectivitat a  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  si el plastificant és modificat (48 % n-decanol + 18 % dioctilfenilfosfonat) [4].

Finalment, altres propietats desitjables per a un plastificant són: (a) resultar fàcilment assequible i de baix cost ; (b) no presentar problemes d'utilització (en termes de inflamabilitat i toxicitat) [29] i (c) ser estable a la temperatura i a la radiació [130].

---

<sup>24</sup>  $\epsilon_r$  expressa la influència d'un medi isòtrop sobre les forces d'atracció o repulsió de les càrregues elèctriques presents (ions). Alguns valors d' $\epsilon_r$  per a plastificants purs són: DOS (4.2) i *o*-NPOE (21) [111].

## U El polímer

El paper de la matriu polimèrica és el de proporcionar un suport sòlid i estructurat en el qual la resta de components estiguin inclosos. Idealment, a més, no ha de presentar cap funció electroactiva en si mateixa, a l'igual que el dissolvent [126].

La proporció del polímer és un paràmetre crític que cal ajustar per aconseguir una suficient mobilitat dels ions a la membrana. Armstrong [111] mostra com la mobilitat d'alguns ions dins d'aquesta es redueix dràsticament respecte a una solució aquosa (de dos a tres ordres de magnitud per al cas de  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ ) però el que és de destacar és com variacions en la proporció del polímer en la membrana (del 33 a 40 %) poden fer disminuir en un factor de 10 la mobilitat d'aquests ions.

Com ja ha estat assenyalat, pràcticament la majoria de les membranes polimèriques estan dissenyades en base a la utilització del PVC. Aquest material, mitjançant l'addició de dissolvents plastificants, constitueix matrius polimèriques ben conegudes, senzilles i econòmiques. A més, l'equipament resulta assequible per a la majoria dels laboratoris, sense necessitat de l'ús de tecnologia d'altres temperatures o pressions [131].

Aquestes facilitats han donat lloc a multitud d'aplicacions en el passat [115]. En l'actualitat, poden trobar-se membranes comercials de PVC per a ions tant freqüents com  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$ . Molts d'ells, per la seva significació bioquímica, són habitualment determinats amb aquestes membranes en fluids biològics [4].

Al marge del PVC, han estat assajades altres matrius polimèriques. Schäfer [132] va proposar la utilització de poli(vinilisobutil èter), material que no ha resultat suficientment acceptat. També ha estat suggerida la utilització de materials com el poliuretà en la preparació de membranes selectives a potassi basades en valinomicina, ja que poden presentar una  $T_g$  per sota de la temperatura ambient sense la necessitat de plastificants [115, 126].

Els polímers basats en polisiloxà podrien ser adequats per a la preparació de membranes de llarga durada selectives a ions. Les intrínseques propietats com a material elastòmer d'aquests polímers ( $T_g < -100$  °C) fa supèrflua l'addició de plastificants [133-134]. Com a inconvenient, la polaritat de les membranes derivades resulta molt baixa i impedeix una suficient distribució dels ions, ocasionant resistències elèctriques elevades en la fase membrana. Algunes vies actuals de recerca amb aquests polímers passen per la incorporació d'additius iònics lipofílics i plastificants o també per la modificació química dels polímers mitjançant la introducció de substitutius polars [124].

Alguns polímers, com el polimetilmetacrilat i el poliestirè, han tingut menys èxit degut particularment a llur elevada temperatura de transició vítria, una baixa solubilitat dels ionòfors i una inadequada compatibilitat amb els altres components

[115, 126]. D'altres, com l'acetat de cel·lulosa, etil-cel·lulosa i el col·lodió<sup>25</sup> han mostrat ser del tot ineficaços degut al seu caràcter hidrofílic [115]. L'urushi, una laca natural d'origen japonès, ha estat assajada per fornir membranes per a ions divalents, nitrats i perclorats, però no resulta convenient des d'un punt de vista experimental [113].

L'ús de membranes plastificades de PVC presenta, també, alguns inconvenients:

- (a) la gradual pèrdua del plastificant i dels components electroactius de la membrana cap a la solució de la mostra deteriora les característiques del sensor, com ara el pendent i la relació senyal/soroll, limitant la durabilitat d'aquestes membranes [117, 124]. Aquest fenomen s'accentua a mesura que disminueix el gruix de la membrana, com succeeix en algunes configuracions de microsensors i també obliga a assolir uns valors mínims de lipofilicitat, com en el cas de sensors basats en ISFETs,
- (b) les membranes de PVC presenten una baixa resistència tèrmica i mecànica [131],
- (c) llur preparació no és automatitzable i resulta incompatible amb els processos de fabricació a gran escala, particularment amb la tecnologia microelectrònica. En aquest cas, a més, les membranes de PVC presenten una feble adhesió sobre la superfície dels materials semiconductors.

Aquests problemes han donat lloc al desenvolupament d'una nova generació de membranes, basades en la utilització de polímers fotocurables.

#### 1.2.4. Les membranes polimèriques fotocurables

En els darrers anys ha estat portada a terme molta recerca per tal de posar a punt sensors potenciomètrics, emprant membranes polimèriques plastificades, sobre transductors d'estat sòlid. D'entre ells, els transistors d'efecte de camp (FET, *field-effect transistors*) constitueixen un atractiu grup de dispositius en afegir, a les reduïdes dimensions que presenten, la possibilitat de registrar i amplificar la informació química en forma d'un senyal electrònic [135].

Quant a les membranes assajades, les basades en PVC han estat les més aplicades, malgrat l'existència de diversos problemes no resolts, entre ells, com ja ha estat indicat, la deficient adhesió a la superfície dels semiconductors i el caràcter manual de la preparació dels dispositius [53, 136-140].

El desenvolupament dels polímers fotocurables representa una possible resposta a les dificultats exposades. Hi ha disponibles dues tecnologies per obtenir aquests compostos. La basada en la irradiació amb un feix d'electrons (*electron beam-*

<sup>25</sup> El col·lodió és una solució de nitrocel·lulosa, habitualment en alcohol o èter.

*curing*) no precisa d'additius per tal d'iniciar el procés, però suposa un equipament més car i la utilització d'un gas inert, com el N<sub>2</sub>, per impedir la inhibició de l'oxigen. La més estesa, però, està basada en l'ús de la radiació ultraviolada (UV) i suposa uns importants avantatges tecnològics [141-143]:

- (a) sota una intensa il·luminació, per mitjà d'una reacció en cadena, s'assoleix un alt grau de polimerització, permetent que el canvi de fase del medi reactiu (de líquid a sòlid) tingui lloc en fraccions de segon,
- (b) les reaccions induïdes per radiació només tenen lloc en les zones il·luminades i, així, poden obtenir-se recobriments d'alta definició i resolució espacial, emprant màscares, després de l'eliminació del material no polimeritzat amb un dissolvent adequat [144],
- (c) és possible automatitzar l'obtenció d'aquests polímers, per mitjà de processos a temperatura ambient que no desprenen dissolvents, el que suposa una millora des d'un punt de vista ecològic,
- (d) aquesta tecnologia de recobriments presenta una alta productivitat degut a diferents factors: temps necessaris reduïts (per produir la polimerització), l'estalvi en materials ja que s'obtenen bones propietats amb pel·lícules primes i una disminució en el consum energètic perquè aquest és només necessari a l'inici del procés,
- (e) les formulacions permeten la producció de materials amb propietats predefinides per a aplicacions concretes.

Els components bàsics per formar membranes fotocurables són semblants als ja descrits per a les membranes convencionals, ja que solen presentar un elevat grau de compatibilitat amb la resta de components.

Degut al diferent procés d'obtenció, certs components hi han de ser adaptats. Aquest és el cas de certs plastificants que resulten incompatibles amb el procés de fotocuració, per exemple, si incorporen grups nitro (com en el cas de l'*o*-NPOE) [136, 138, 145]. En l'elecció del plastificant, a més, cal tenir en compte altres aspectes com l'estabilitat, el cost i la permanència d'aquest en el polímer.

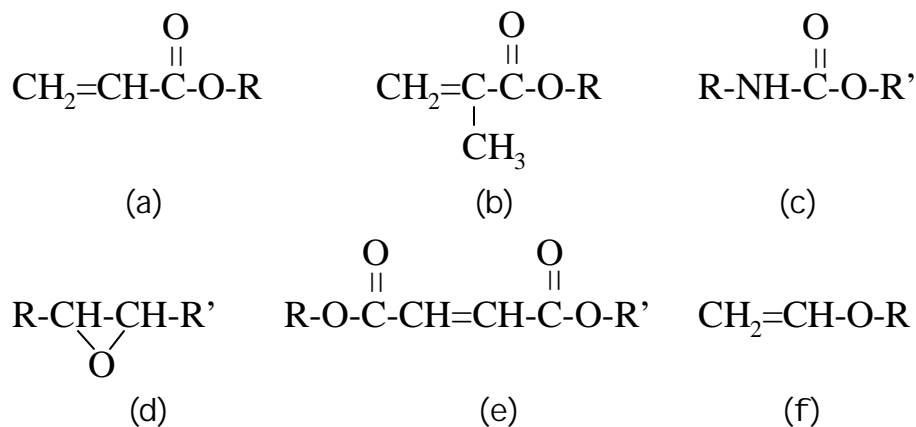
En aquest cas, però, la xarxa polimèrica és formada a partir d'una barreja de diferents agents (taula 6).

**U** El monòmer o oligòmer constitueix la unitat bàsica que formarà l'estructura polimèrica. Aquests components defineixen les característiques bàsiques del polímer final i es classifiquen en funció dels grups funcionals que hi incorporen. D'entre ells, destaquen pel seu ampli ús, aquells que contenen grups acrilat o metacrilat [143] i els poliuretans per la seva compatibilitat biològica [146]. Alguns dels més utilitzats són mostrats a la figura 12.

**Taula 6**

Components bàsics d'una membrana convencional vs una membrana fotocurable.

Membrana convencional	Membrana fotocurable
Ionòfor	Ionòfor
Plastificant	Plastificant
Polímer	Monòmer o oligòmer + Entrecruador + Fotoiniciador

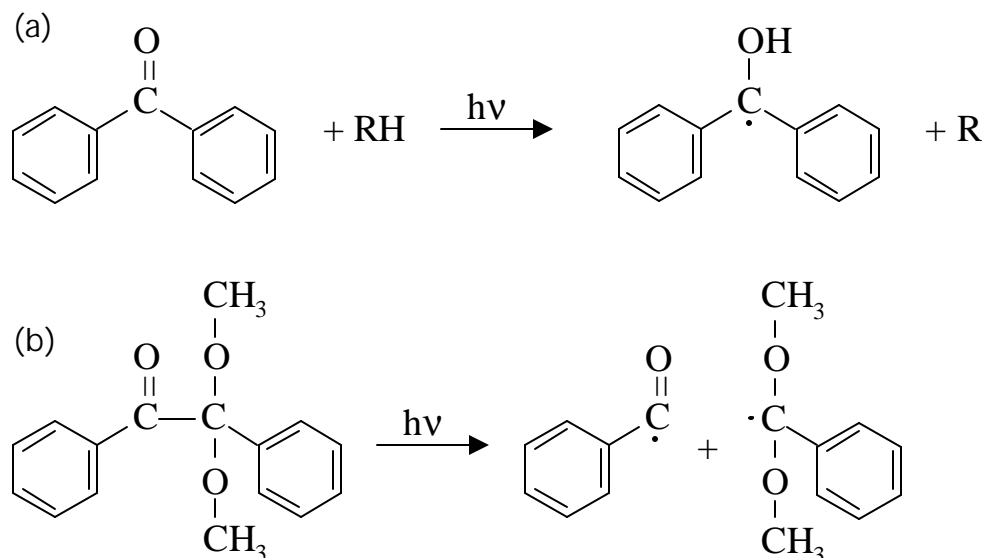
**Figura 12**

Grups funcionals habitualment emprats en la formulació de polímers fotocurables: (a) acrilat; (b) metacrilat; (c) uretà; (d) epoxi; (e) polièster insaturat; (f) èter vinílic.

**U** L'agent entrecruador, també anomenat agent diluent, té una doble funció: reduir la viscositat del polímer en la mescla reactiva i augmentar el grau de reticulació en la membrana resultant. Els compostos més emprats solen ser derivats de l'àcid acrílic. Són triades molècules monofuncionals si l'interès és l'obtenció de recobriments flexibles i elàstics. L'ús, en canvi, de compostos difuncionals com l'hexanodiol diacrilat o d'altres polifuncionals condueix a l'obtenció de polímers rígids i resistent a la ratllada.

**U** El fotoiniciador forma, mitjançant una radiació adequada, radicals molt reactius que donen lloc a la reacció de fotopolimerització. La major part dels monòmers no produeixen suficient proporció d'espècies iniciadores quan són exposats a la radiació UV i, per tant, un fotoiniciador ha de ser afegit a la formulació reactiva. Químicament sol ser una acetofenona o una quinona [135].

Hi ha dos tipus de fotoiniciadors, els anomenats d'abstracció i els d'escissió (figura 13).



**Figura 13**

Exemples de fotoiniciadors: (a) per abstracció; (b) per escissió.

Els fotoiniciadors per abstracció actuen prenent un àtom d'hidrogen d'un àtom donador, habitualment amines alifàtiques com la trietanolamina. El radical obtingut és l'iniciador del procés de polimerització. En els fotoiniciadors tipus escissió el trencament es produeix en rebre una radiació adequada per tal de generar dues espècies radicalàries, les quals inicien la polimerització per reacció directa amb el monòmer.

La reacció de fotopolimerització amb radiació UV és un procés que transforma una unitat multifuncional en un polímer reticulat, mitjançant una reacció en cadena iniciada per espècies reactives (radicals lliures o ions), els quals són generats per la radiació anterior.

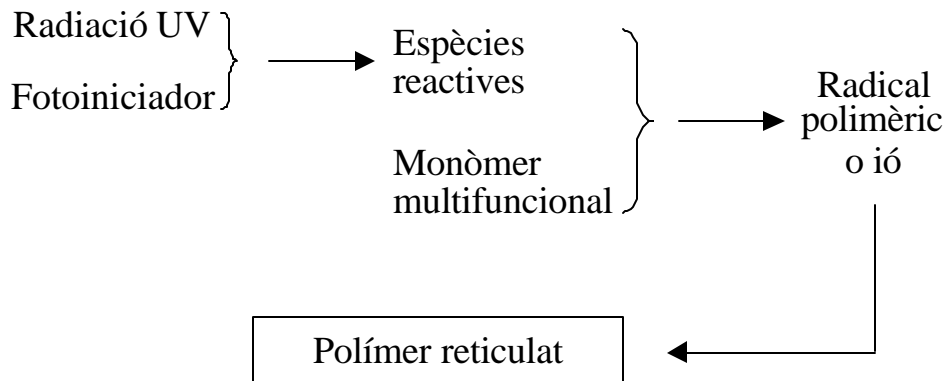
En determinats processos, és fonamental mantenir la inhibició de l'oxigen ja que aquest reacciona amb els radicals generats per radiació sobre la superfície de la pel·lícula, convertint aquests radicals en espècies poc reactives que poden aturar el procés esmentat. No sol ser el cas dels processos amb irradiació UV, on la concentració de radicals lliures es suficientment gran com per minimitzar l'efecte inhibidor de l'oxigen [143].

Podem distingir dos grans grups de resines fotocurables a l'UV, segons el mecanisme de polimerització que presenten: els obtinguts per polimerització



radical (principalment els acrilats i els polièsters insaturats) i per polimerització catiònica (epòxids multifuncionals i èter vinílics).

Una vegada iniciada la reacció, aquesta es desenvoluparà com en una típica polimerització tèrmica [141]. Una visió general del procés que hi té lloc es representa a la figura 14.



**Figura 14**

Procés de fotopolimerització.








Han estat trobades moltes aplicacions industrials per als polímers fotocurables. A l'actualitat, aquesta tecnologia és emprada per a l'assecat ultraràpid de recobriments protectors, vernissos, tintes d'impressió i adhesius i en la producció d'imatges d'alta definició, necessàries en la fabricació de microcircuitos i planxes d'impressió [144].

Les resines basades en acrilat, les quals polimeritzen mitjançant un mecanisme radicalari, han estat àmpliament investigades i són, de lluny, les més utilitzades a l'UV degut a la seva reactivitat. Per contra, la polimerització catiònica fotoiniciada, principalment la corresponent a epòxids i èters vinílics, troba algunes aplicacions específiques, degut a algunes propietats particulars que presenten, com ara la seva passivitat davant l'oxigen i el seu viu caràcter reactiu, que permet un cert grau de polimerització amb baixa irradiació.

És de destacar les possibilitats que ofereixen les membranes fotocurables com a matrius polimèriques en sensors potenciomètrics i òptics [147-149]. Tot i que diversos materials han estat assajats, els acrilats, amb substitucions de grups epoxi o uretans, en resulten els més atractius. La taula 7 mostra les contribucions més significatives d'aquest grup de materials en el desenvolupament de membranes potenciomètriques selectives a ions.

**Taula 7**

Polímers fotocurables emprats en el disseny de membranes potenciomètriques.

polímer fotocurable	ió	referències
epoxi-acrilat	calci	[150-151]
epoxi-acrilat	potassi	[152]
poliacrilat	nitrat	[136]
silicona-acrilat	nitrat, amoni	[137]
poliuretà-acrilat	potassi	 [138]
epoxi-acrilat aromàtic	calci	[153]
epoxi-acrilat aromàtic	sodi	[154]
epoxi-acrilat aromàtic	liti	[155]
poliuretà-acrilat	amoni, potassi	 [53, 146]
epoxi-acrilat aromàtic	calci	[145]
polisiloxà	calci	[133]
poliuretà-acrilat	carbonat	[139]
poliuretà-acrilat	protó	 [156]
poliacrilat	nitrat, fluoborat	[135]
poliuretà-acrilat	calci	[140]
poliuretà-acrilat	nitrat	 [147]
poliuretà-acrilat	monocloroacetat	 [157]
poliacrilat	calci, potassi, nitrat	[158]
poliuretà-acrilat	calci	 [159]
poliuretà-acrilat	tensioactius aniònics	 [160-161]

 Contribucions del GSB.

Per quedar fora de l'abast del present estudi, la taula anterior no inclou les aportacions dins del camp dels biosensors, on cal remarcar algunes formulacions basades en altres polímers com la poliacrilamida [162] o el poliuretà-acrilat [163], entre d'altres possibilitats.