

## 1.3. Els elèctrodes selectius d'ions

---

### 1.3.1. Definició

Els elèctrodes selectius d'ions (*ion-selective electrodes*, ISEs) són, en realitat, un tipus de sensors químics potenciomètrics ja que sobre llur superfície té lloc un procés de reconeixement químic, que condueix a la formació d'un potencial interfacial entre la solució i l'elèctrode [4, 164].

Aquests dispositius electroquímics estan basats en el comportament que presenten les anomenades membranes selectives d'ions, un tipus de membranes passives<sup>26</sup> on el material transportat pot ser tant divers com espècies neutres o carregades, ions simples i, fins i tot, electrons (o forats). El mecanisme de conducció de càrrega elèctrica en aquestes membranes està establert des de fa algunes dècades [165]. Si aquest procés es verifica a intensitat de corrent nul·la, la dificultat en el transport presentat per les membranes es tradueix en una diferència de potencial electrostàtic (potencial de membrana) que reflecteix la composició de les fases en contacte amb la membrana, en termes d'activitat (o concentració) [166]. Una interessant revisió sobre els principis que regeixen tant els processos de separació com de detecció en les membranes, va ser mostrada per McDonnell i Vadgama [123].

L'estructura de la membrana, la seva classe i les propietats fisicoquímiques dels setis bescanviadors d'ions determinarà la selectivitat de la membrana, la qual es podrà manifestar tant sobre els contra-ions com sobre els co-ions<sup>27</sup> [113].

El terme *selectiu* és preferible a l'emprat inicialment, *específic*, ja que és conegut que la presència d'altres ions pot influir sobre l'equilibri químic que té lloc a la superfície del sensor, modificant així la resposta del dispositiu.

Com ja ha estat mostrat anteriorment, la resposta dels ISEs pot ser descrita de forma convenientment mitjançant l'equació de Nikolski-Eisenman o, en sistemes més complexos, amb ampliacions d'aquesta. La resposta que ocasionen, per tant, relaciona el potencial mesurat amb el logaritme de l'activitat d'un ió determinat, present a la solució.

Cal diferenciar els elèctrodes selectius d'ions dels corresponents elèctrodes convencionals, classificats en les següents classes o espècies [167]:

---

<sup>26</sup> Les **membranes passives** són considerades com a zones de l'espai que separen dues fases, de forma tal que el transport entre aquestes és, en certa extensió, modificat o inhibat en comparació amb el transport que ocorreria si les fases estiguessin en contacte directe.

<sup>27</sup> Tant els **contra-ions** com els **co-ions** són espècies carregades mòbils no restringides a la fase membrana. Els primers presenten càrrega contrària a la membrana, els segons idèntica.

**U** classe 0, metalls inerts usats en cel·les electrolítiques d'oxidació-reducció. Idealment aquests materials bescanvien electrons reversiblement amb els components de la solució i no estan subjectes a processos d'oxidació o corrosió. Un exemple el constitueixen els elèctrodes de fil de Pt,

**U** classe 1, sistema metall|ió metàl·lic, basat en el bescanvi reversible dels ions metàl·lics procedents d'un metall submergit en els seus propis ions, per exemple  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ ,

**U** classe 2, sistema reversible format pel conjunt metall|sal insoluble del metall|anió de la sal insoluble. Per exemple,  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ , emprat com a elèctrode de referència si fixem l'activitat de l'anió,

**U** classe 3, sistema format per metall|sal metàl·lica o complex soluble|sal o complex del segon metall|catió del segon metall. Alguns exemples corresponen als elèctrodes de  $\text{Pb}|\text{Pb-oxalat}|\text{Ca-oxalat}|\text{Ca}^{2+}$  o bé  $\text{Hg}|\text{HgEDTA}^{2-}|\text{CaEDTA}^{2-}|\text{Ca}^{2+}$

Els elèctrodes selectius d'ions tenen en comú, respecte als anteriors [64]:

- a) La resposta es fonamenta en la diferència de potencial que s'estableix entre les dues cares d'una membrana com a conseqüència d'una permeabilitat selectiva cap a un ió. Aquesta membrana separa dues solucions de diferent activitat de l'espècie a determinar, sent una d'elles de concentració coneguda.
- b) La diferència de potencial esmentada té com a principal component el canvi d'energia associada a la transferència de massa (per bescanvi iònic, extracció, etc.) a través de la membrana. En conseqüència, aquests elèctrodes són bàsicament diferents als que impliquen una transferència electrònica.
- c) Acompleixen l'equació de Nikolski-Eisenman.

### 1.3.2. Evolució històrica

Dins de l'evolució dels ISEs cal destacar, per la transcendència sobre el desenvolupament posterior d'aquests sensors, algunes fites històriques. Tot seguit, i de forma cronològica, es presenten les més remarcables [108, 169-171].

- |      |  |
|------|--|
| 1897 | Nernst, mitjançant un elèctrode d'hidrogen, mesura l'acidesa de solucions. Aquest elèctrode resulta inviable per a usos rutinaris i dona lloc a la recerca d'altres sistemes potenciomètrics per a la mesura del pH, com ara l'estudi dels elèctrodes de quinhidrona o d'antimoni. |
| 1906 | Cremer mostra la possibilitat de mesurar el pH mitjançant un elèctrode de vidre.   |

- 1909 Sorenson defineix l'escala de pH. Haber i Klemensiewicz milloren l'elèctrode de vidre fins a convertir-lo en un dispositiu d'interès pràctic. Manca, encara, el desenvolupament d'instruments mesuradors.
- 1912 Donnan realitza l'experiència de separació de proteïnes d'una solució salina mitjançant una membrana permeable. L'estudi de l'establiment d'una barrera de potencial a través de la membrana, degut al transport iònic no equivalent que hi té lloc, és la base d'un model de transport iònic.
- 1935-6 Beckman dissenya i comercialitza el primer pH-metre als Estats Units. Pràcticament al mateix temps, *Radiometer* a Dinamarca introdueix el seu propi pH-metre.
- 1936-7 Tendeloo i Kolthoff preparen materials selectius (halurs d'argent) per a elèctrodes que responen a halurs, mostrant que la membrana cristal·lina resultant, col·locada entre dues solucions de  $\text{Ag}^+$ , complia la llei de Nernst respecte a aquest ió.
- 1937 Nikolski presenta l'expressió, que en l'actualitat rep el seu nom, que modelitza el funcionament dels elèctrodes selectius. De vegades, l'aparició d'aquest treball teòric és considerat com l'inici de l'era dels ISEs [171].
- 1957 Eisenman desenvolupa l'expressió de Nikolski i formula una nova expressió que es considera com la base de la teoria moderna dels ISEs i del concepte de selectivitat potenciomètrica. També publica els efectes de la composició de les membranes de vidre sobre la selectivitat a  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . Stow realitza el primer disseny d'elèctrodes sensibles a gasos, determinant  $\text{CO}_2$  dissolt en sang.
- 1961 Pungor desenvolupa ISEs per a halurs mitjançant membranes sòlides heterogènies de polisiloxà.
- 1966 Frant i Ross presenten l'elèctrode selectiu a  $\text{F}^-$ , compost d'un monocristall de fluorur de lantà. *Orion* desenvolupa l'elèctrode de sulfurs, basat en la formació de discs d' $\text{Ag}_2\text{S}$  per pressió.
- 1966-7 Simon, en Suïssa, desenvolupa un nou grup de lligands electroactius, els anomenats transportadors neutres, que donen lloc a l'elèctrode de  $\text{K}^+$  basat en valinomicina, patentat en 1969.
- 1967 Ross presenta un ISE per a l'ió  $\text{Ca}^{2+}$ , alhora que introdueix un nou concepte: els elèctrodes de membrana líquida, en els que els ionòfors s'immobilitzen sobre suports porosos.
- 1968 Frant i Ross introdueixen l'ús del TISAB per a la mesura d'ió fluorur, mostrant la relació entre la resposta del sensor i la seva interacció amb la solució a mesurar.
- 1969 Guilbault proposa un nou elèctrode selectiu enzimàtic, que inclou un elèctrode selectiu a un ió produït per una reacció enzimàtica. Aquests dispositius van inspirar tota una futura generació de biosensors electroquímics.

- 1970 Moody i Thomas posen a punt un suport pràctic per als elèctrodes de membrana líquida: la membrana de PVC plastificada [110].
- 1971 Cattrall i Freiser [172] presenten els elèctrodes de fil recobert (*coated wire electrode*, CWE), fixant el sensor dispers en PVC sobre un material conductor (Pt). Ruzicka [173] desenvolupa els anomenats Selectrode™ (nom enregistrat per *Radiometer*), una sèrie d'elèctrodes d'estat sòlid amb suport de grafit tractat en contacte directe amb una superfície electroactiva.
- 1975 Amman sintetitza el transportador ETH1001, base de molts dels elèctrodes selectius actuals per a  $\text{Ca}^{2+}$ .
- 1976 Primera comissió de la IUPAC sobre la selectivitat dels ISEs.
- 1983 Lima i Machado empen resines d'epoxi incloent argent com a suports conductors sobre els que es dipositen membranes de PVC, donant lloc a tot un desenvolupament posterior d'elèctrodes *all-solid-state*, sense solució interna de referència. *Orion Research* introdueix en el mercat els elèctrodes de vidre Ross™, que eliminen la histèresi tèrmica i presenten menys deriva i un temps de resposta més curt.
- 1995 Segona comissió de la IUPAC sobre la selectivitat dels ISEs. Es proposa el mètode dels potencials equivalents [95].
- 1997 La IUPAC dona a conèixer les Regles Definitives sobre nomenclatura analítica, incloent l'anàlisi electroquímica [167].

Molts autors consideren que l'etapa de maduresa dels elèctrodes selectius va arribar en la dècada dels setanta ("l'edat d'or", [171]), però per arribar-hi va ser necessari establir prèviament diversos models teòrics per tal de justificar certes discrepàncies, particularment en relació a la resposta selectiva dels dispositius.

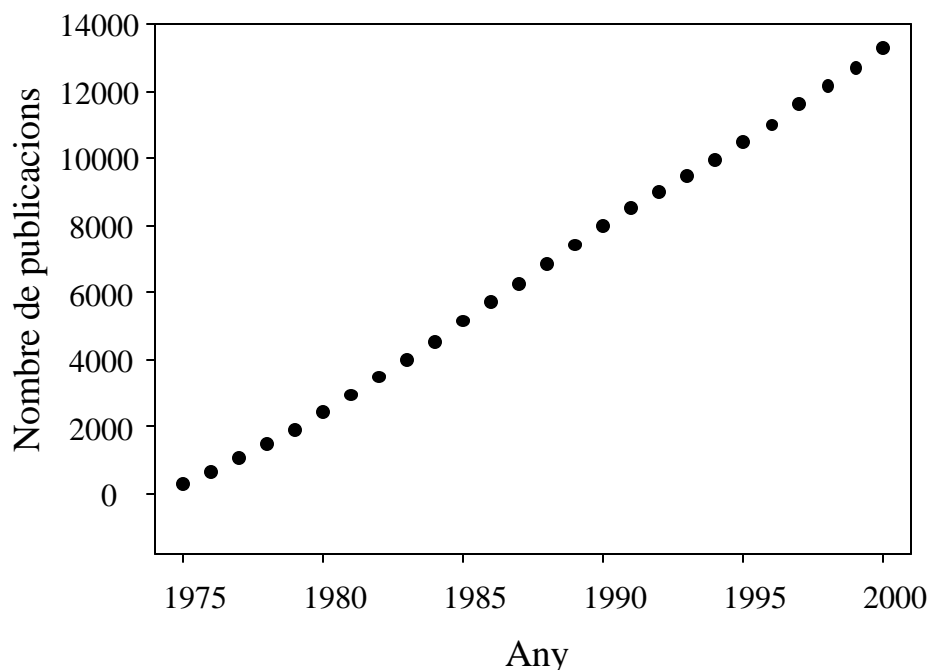
En l'actualitat, disposant d'un ampli ventall de possibilitats tècniques i d'un marc de regles i recomanacions normalitzat, la recerca sobre els elèctrodes selectius no cessa. Nous materials, responsables tant del procés de reconeixement com de l'etapa de transducció posterior, són assajats per tal de preparar nous sensors potenciomètrics, per exemple, en la cerca d'ionòfors que incompleixin la sèrie de Hofmeister. D'igual forma, l'aplicació de les tècniques quimiomètriques al tractament d'informació analítica amplia les possibilitats dels elèctrodes selectius.

Aquest interès es manifesta en un continu creixement de treballs, relatives al desenvolupament dels elèctrodes selectius. Una anàlisi de les publicacions contingudes en les bases de dades de *SciFinder*<sup>28</sup>, emprant com a descriptor <ISE or ion-selective electrode>, mostra, durant els darrers 25 anys, un continu i

---

<sup>28</sup> *SciFinder* és una novedosa eina per a l'estudi de la documentació científica. Explora les bases de dades del *Chemical Abstracts* (més de 25 milions de referències, incloent articles i patents, i més de 28 milions de substàncies) a partir de múltiples possibilitats. Fa ús del llenguatge natural i de descriptors, realitzant la cerca de forma intel·ligent [174].

consolidat creixement quant a la informació científica generada en aquest àmbit de recerca. És de remarcar com a partir dels anys setanta comença l'exploració de forma massiva de les possibilitats d'aquests sensors potenciomètrics (figura 15), sent el vehicle de comunicació emprat amb més freqüència la llengua anglesa. Altres importants comunitats d'investigadors, com per exemple les que empren com a idioma de publicació el rus i el japonès, tenen menys representació en aquesta àrea de coneixement (figura 16).



**Figura 15**

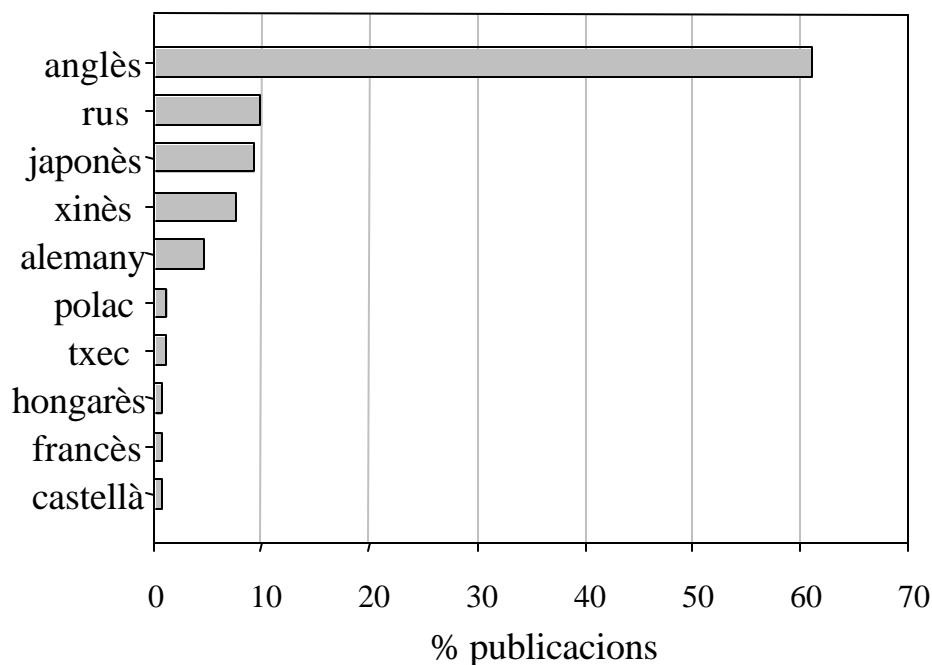
Evolució del nombre total de publicacions disponibles al llarg dels darrers anys, que contenen informació relativa als elèctrodes selectius d'ions. Les dades en ordenades apareixen en forma de freqüències acumulades.

### 1.3.3. Classificació dels elèctrodes selectius d'ions

Una visió global dels ISEs, d'acord a la darrera ordenació proposada per la IUPAC [167] és mostrada a la figura 17.

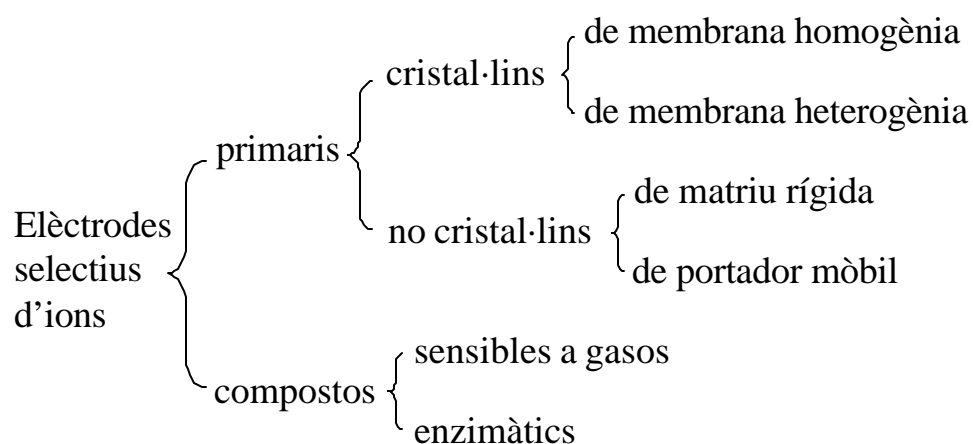
Els **elèctrodes cristal·lins** contenen ions mòbils d'un signe i setis fixos del signe oposat. Poden ser de membrana homogènia o heterogènia. En els primers la membrana és un material cristal·lí preparat, ja sigui a partir d'un únic compost (per exemple  $\text{LaF}_3$  o  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) o d'una mescla homogènia de components (veure taula 8). Els elèctrodes de membrana heterogènia, per contra, estan formats per una substància activa, o una mescla de substàncies actives, mesclades amb una

matriu inerta, com goma de silicona o PVC, o aplicades sobre grafit hidrofobitzat o resina epoxi conductora, per tal d'obtenir una membrana sensora, la qual és de naturalesa heterogènia.



**Figura 16**

Estudi de les llengües més emprades en els articles seleccionats, mitjançant el criteri de filtratge emprat (veure text).



**Figura 17.**

Classificació dels elèctrodes selectius d'acord a les recomanacions de la IUPAC.

**Taula 8**

Elèctrodes selectius cristal·lins basats en mescles de substàncies actives.

Ió detectat	Membrana
$\text{Cl}^-$ (o $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ )	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$ (o $\text{AgBr}$ , $\text{AgI}$ )
$\text{CN}^-$	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgI}$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{CdS}$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$

En els **elèctrodes no cristal·lins**, un suport que conté una espècie iònica (catiònica o aniònica) o una de no carregada forma la membrana selectiva d'ions, la qual usualment és interposada entre dues solucions aquoses. El suport pot ser macroporós (com ara filtre Millipore, vidre sinteritzat, etc.) o no porós (per exemple: vidre o material polimèric inert, com PVC, tot donant amb el bescanviador iònic i el solvent una mescla homogènia "solidificada"). Aquests elèctrodes exhibeixen una resposta deguda a la presència del material bescanviador d'ions en la membrana. Dins d'aquest grup hi podem diferenciar entre el elèctrodes de matriu rígida i els elèctrodes de portador mòbil, encara que hi poden existir certs punts en comú.

Els **elèctrodes de matriu rígida** són elèctrodes selectius en els quals la membrana sensora és o una capa prima polimèrica amb setis fixats o un bulb de vidre prim. La composició química del suport determina la selectivitat de la membrana (com ara als elèctrodes selectius d'ió hidrogen o de catió monovalent).

Els **elèctrodes de portador mòbil** se subclassifiquen en relació a la naturalesa de la càrrega del portador. Així, es distingeix entre

**U Carregats positivament.**

Cations voluminosos (com ara els de sals d'amoni quaternari o sals de complexos de metalls de transició, tals com els derivats de l'1,10-fenantrolina), els quals, quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert (com ara en polipropilè carbonat o PVC), forneixen unes membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels anions.

**U Carregats negativament.**

Agents complexants (com els del tipus  $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ ) o anions voluminosos (com l'anió tetra-*p*-clorofenilborat), els quals, quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert (com ara polipropilè carbonat o PVC), forneixen membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels cations.

**U Portador no carregat.**

Elèctrodes basats en solucions de portadors moleculars de cations (com ara els antibiòtics ionofòrics, compostos macrocíclics o altres agents segrestants) o

anions (per exemple certs agents formadors d'aductes, tals com alguns compostos organometàl·lics d'estany, o les porfirines), els quals poden ser emprats en preparacions de membranes que presenten sensibilitat i selectivitat cap a determinats cations i anions.

#### U Amb parells iònics

Cert tipus d'elèctrodes polimèrics plastificats (per exemple de PVC) contenen un parell iònic hidrofòbic dissolt (com ara una sal que incorpora tetrafenilborat o un catió de tetraalquilamoni que actua com a bescanviador aniònic) que responen a certs components de la solució o als ions del parell iònic de la membrana.

Aquests elèctrodes han estat àmpliament investigats. La Taula 9 mostra una selecció d'elèctrodes selectius habituals, en relació als ionòfors que contenen.

#### Taula 9

Exemples d'ionòfors utilitzats en membranes desenvolupades de PVC.

Espècie determinada	Ionòfor
Na <sup>+</sup>	transportador neutre ETH 157
H <sup>+</sup>	tri-n-dodecilamina
K <sup>+</sup>	valinomicina
Li <sup>+</sup>	12-crown-4 (ETH 1644)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	nonactina
Ca <sup>2+</sup>	transportador neutre ETH 1001
Ba <sup>2+</sup>	nonilfenoxipoli(oxietilen)etanol (Igepal CO-880)
Mg <sup>2+</sup>	transportador neutre ETH 1117
Zn <sup>2+</sup>	di-n-octilfenilfosfat de zinc
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	perclorat d' <i>o</i> -fenantrolina i ferro (II)
FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	aliquat 336 tetracloroferrato (III)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitrat de tetra(n-dodecil)amoni
tensioactius aniònics	sals d'amoni quaternàries
fenobarbital	sal de l'aliquat 336 amb fenofarbital
efedrina	tetrafenilborat d'efedrina
metadona	dinonilnaftalensulfonat de metadona

Dins dels elèctrodes compostos diferenciarem entre els elèctrodes sensibles a gasos i els de substrat enzimàtic.

Els **elèctrodes sensibles a gasos** són una sèrie de sensors compostos d'un elèctrode indicador i un de referència, i d'una membrana permeable a gasos o d'una cambra d'aire que separa la solució a assajar d'una pel·lícula de solució intermediària, la qual és mantinguda entre la membrana de separació i la de l'elèctrode sensible als ions o bé es col·locada sobre la superfície de l'elèctrode mitjançant un agent humectant (com en els elèctrodes de capa d'aire). Aquesta solució intermediària interacciona amb l'espècie gasosa de forma tal que se li



produeix un canvi en algun paràmetre mesurable (per exemple, pH). Aquest canvi, recollit per l'elèctrode selectiu d'ions, és proporcional a la pressió parcial de l'espècie gasosa en la mostra. La taula 10 mostra alguns dels elèctrodes sensibles a gasos més coneguts.

**Taula 10**

Elèctrodes sensibles a gasos.

Gas determinat	Solució interna	Reacció d'equilibri	Membrana sensora
CO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	pH - vidre
SO <sub>2</sub>	NaHSO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	pH - vidre
NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	pH - vidre
NO <sub>x</sub>	NaNO <sub>2</sub>	2 NO + H <sub>2</sub> O → NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup>	pH - vidre, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HF	H <sup>+</sup>	HF → H <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> - LaF <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> S	tampó pH = 5	H <sub>2</sub> S → HS <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> HS <sup>-</sup> → S <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>	S <sup>2-</sup> - Ag <sub>2</sub> S
HCN	KAg(CN) <sub>2</sub>	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> → Ag <sup>+</sup> + 2 CN <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup> - Ag

Finalment, en els **elèctrodes de substrat enzimàtic**, un elèctrode selectiu d'ions és cobert amb una capa que conté un enzim, el qual causa una reacció amb una substància orgànica o inorgànica (substrat) i produeix una espècie a la qual respon l'elèctrode. Alternativament, el sensor pot ser cobert amb una capa de substrat, que reacciona amb l'enzim, cofactor o inhibidor a assajar. Alguns d'aquests sensors es presenten a la taula 11.

**Taula 11**

Biosensors basats en enzims.

Analit	Enzim	Reacció	Sensor
urea	ureasa	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
glucosa	glucosa oxidasa	glucosa + O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + àcid glucònic	H <sup>+</sup>
L-aminoàcid	L-AA oxidasa	RCHNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> COO <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → RCOCOO <sup>-</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
penicil·lina	penicil·linasa	penicil·lina + H <sub>2</sub> O → àcid penicil·lòic	H <sup>+</sup>

Aquesta classificació no és del tot coincident amb l'exposada per la mateixa IUPAC en les Regles Definitives de 1977 [47], encara que manté els mateixos principis generals. En qualsevol cas, aquestes classificacions resulten una mica allunyades de les exposades en textos habituals d'anàlisi química [5, 62], que contempen, fonamentalment, els dispositius més coneguts.

Alternativament, des d'un punt de vista més experimental, una altra ordenació dels elèctrodes selectius és possible si atenem a llur configuració.

Ammann [121] presenta una segona classificació basada en la grandària i forma del cos de l'elèctrode (figura 18). En aquest cas, cada arranjamnt prové del desenvolupament específic d'una aplicació analítica, per exemple, els elèctrodes de flux per a monitorització *on-line* i les anàlisis clíniques o els elèctrodes en forma de catèter per a mesures intravasculars en continu. Quant a les dimensions, un microelèctrode de cos capil·lar, acabat en punxa, pot presentar una superfície de mesurament de diàmetre entre 100 nm i 1 µm, mentre un macroelèctrode, com ara un elèctrode de vidre per mesurar el pH, presenta una superfície activa de 1 cm de diàmetre. Yañez-Sedeño i Pingarrón han revisat recentment les possibilitats d'aquests dispositius [175].

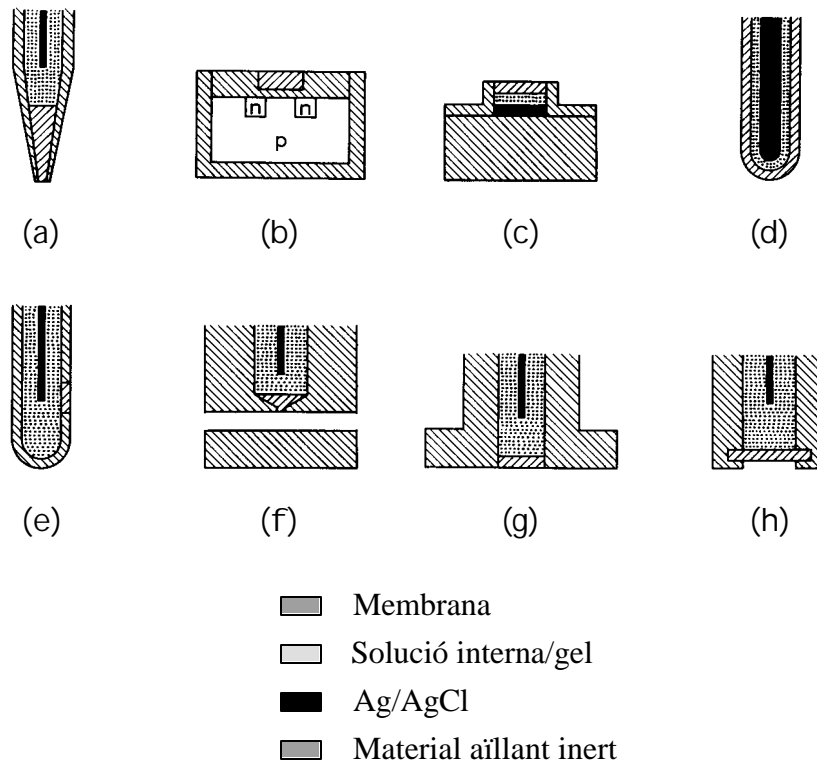
Sovint, però, és convenient reduir les dimensions del cos de l'elèctrode tant com sigui possible per tal de poder accedir a l'estudi de micro sistemes o afavorir la integració de múltiples sensors. Aquest procés de miniaturització comporta, en contrapartida, algunes dificultats que incideixen en la reducció del temps de vida dels dispositius: (a) en el cas dels microsensors, en disposar d'un volum de membrana més petit, s'accentua l'efecte de la pèrdua de components que, en canvi, en el cas dels ISEs convencionals no és detectable sinó a més llarg termini i (b) la disminució de la superfície de la membrana ocasiona una adherència més feble sobre els materials sòlids, com a conseqüència de la feble interacció física que habitualment es produeix entre els diferents materials.

Dins dels anteriors, resulten particularment interessants els elèctrodes d'estat sòlid que no incorporen una solució interna de referència, atès la simplificació resultant en el seu procés de fabricació. Encara es manté una certa controvèrsia sobre la generació de la resposta en aquests elèctrodes, mancats del tradicional elèctrode de referència interna [176], però s'accepta la possible existència d'un parell redox en la interfície substrat conductor/membrana polimèrica [177].

Quant als ISFETs, degut a l'existència de certes diferències (sistema de transducció, tecnologia quant a la preparació i metodologies de treball experimental), certs autors prefereixen considerar-los com a sensors electroquímics diferenciats dels elèctrodes selectius [178].

No s'inclouen en les configuracions anteriors altres dissenys menys convencionals, àmpliament estudiats en el Grup de Sensors i Biosensors. En particular podrien considerar-se: els elèctrodes *all-solid-state* basats en materials compostos conductors com l'epoxi-grafit [179-181], particularment versàtils quant a la forma i grandària [166]; els sensors híbrids [182], a mig camí entre els anteriors i els ISFETs, desenvolupats inicialment en un intent de millorar el temps de vida útil de les membranes i els problemes de fotosensibilitat en aquests dispositius i, finalment, els elèctrodes obtinguts amb tecnologia serigràfica (*screen-printing*) mitjançant el dipòsit de diferents capes, tant de materials conductors com de membranes selectives [49-50].

Finalment, una tercera classificació dels elèctrodes selectius estaria fonamentada en el mode de funcionament i el tipus de reacció de detecció emprada. En aquest sentit, Pungor i col·laboradors [183] discriminen entre un primer grup d'ISEs *fonamentals* (que responen mitjançant equilibris de solubilitat, àcid-base i complexació) i un segon grup d'elèctrodes *sensibilitzats*, incloent els elèctrodes sensibles a gasos i els biosensors.



**Figura 18**

Representació esquemàtica de diverses configuracions per a elèctrodes, d'acord a Ammann [121]: (a) microelèctrode ; (b) ISFET ; (c) elèctrode de capa prima ; (d) elèctrode de fil recobert ; (e) elèctrode catèter ; (f) elèctrode de flux ; (g) elèctrode de superfície i (h) macroelèctrode.

### 1.3.4. Aplicacions dels elèctrodes selectius d'ions

L'aplicació dels elèctrodes com a sensors per a la mesura de paràmetres o concentracions d'ions és molt coneguda. Així, per exemple, l'elèctrode de membrana de vidre per a la mesura del pH el podem trobar en les plantes de tractament d'aigua i en activitats productives dels sectors alimentari, paper, químic, farmacèutic, tractament de superfícies, etc.

Posteriorment, tota una sèrie d'elèctrodes selectius s'han anat incorporant progressivament dins de l'anàlisi química, en particular per a la determinació d'ions en diverses matrius aquoses [184-185] (aigües de beguda, naturals, residuals, de mar, de pluja, d'alimentació de calderes, de circuits de refrigeració, etc.). Entre els mètodes més comunament utilitzats cal destacar els indicats a la taula 12.

**Taula 12**

Determinacions més comuns amb elèctrodes selectius d'ions en l'anàlisi d'aigües.

Tipus d'aigua	Analits
residual	pH, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> , CN <sup>-</sup> , CNO <sup>-</sup> , Hg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup>
potable	pH, F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , duresa, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
natural	pH, Br <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , S <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (CO <sub>2</sub> )
de mar	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , pH
de calderes	NH <sub>3</sub> , duresa, Cl <sup>-</sup> , pH

En aquest cas, les noves metodologies potenciomètriques que empren ISEs han passat a ser mètodes reconeguts i normalitzats per organismes com EPA, ASTM, DIN<sup>29</sup>, etc. Podem destacar, entre d'altres, les normes ASTM D1426 i EPA 600/479-020 per a NH<sub>3</sub>, la ASTM D2036 per a CN<sup>-</sup> o la ASTM D1179 per a F<sup>-</sup> [186].

Dins de l'analítica biomèdica, molts fàrmacs i substàncies biològicament actives poden ser determinats mitjançant els elèctrodes selectius d'ions [187-188]. En concret, els ISEs, juntament amb d'altres sensors electroquímics, presenten l'avantatge de mesurar directament els analits sobre mostres de sang, plasma i sèrum. Aquests analits són majoritàriament electròlits, gasos dissolts i alguns metabòlits i són responsables de diverses funcions crítiques biològiques. La taula 13 mostra les espècies que poden ser determinades mitjançant dispositius ISEs (la majoria de les vegades) amb els sensors electroquímics corresponents. En tots aquests casos, la possibilitat de disposar en poc temps dels paràmetres bàsics dels subjectes sota control, suposa un ajut important en la realització de la diagnòsi [189].

Finalment, cal destacar les metodologies desenvolupades per al control de qualitat dels aliments [190] i dins de l'àmbit dels processos industrials (taula 14).

El grau de maduresa que han adquirit els elèctrodes selectius d'ions permet, a l'actualitat, disposar d'un ampli ventall de dispositius comercials i aplicacions analítiques. Per visualitzar les possibilitats existents, la taula 15, presenta una

<sup>29</sup> EPA (*Environmental Protection Agency*), ASTM (*American Society for Testing and Materials*), DIN (*Deutsches Institut für Normung*)

relació de diversos ISEs que es poden trobar en el mercat<sup>30</sup>, així com d'altres que han estat més directament preparats per a estudis més fonamentals i de recerca [121, 192-194].

### Taula 13

Analits o paràmetres mesurables amb ISEs o altres sensors electroquímics, responsables de determinades funcions crítiques biològiques.

Funció crítica	Analit o paràmetre
conducció	$K^+$ , $Ca^{2+}$
contracció	$Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$
nivell d'energia	glucosa, $O_2$ , lactat, hematòcrit <sup>31</sup>
ventilació	$O_2$ , $CO_2$
perfusió <sup>32</sup>	lactat, $SO_2$ , hematòcrit
àcid-base	pH, $CO_2$ , $HCO_3^-$
osmolalitat	$Na^+$ , glucosa
balanç electrolític	$Na^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$
funció renal	BUN <sup>33</sup> , creatinina

### Taula 14

Relació d'algunes aplicacions dels elèctrodes selectius en aplicacions industrials [191].

ISE	Ús industrial
pH	ús generalitzat
amoníac	contaminació
cadmi	recobriments, residus
clorur	desalinització, control farmacèutic
cianur	recobriments, residus
coure	circuits impresos, mineria
fluoroborat	recobriments
argent	fotografia
sodi	aigua ultra pura, alimentació, bescanvi iònic
sulfur	polpa de paper, minerals

<sup>30</sup> Algunes de les principals companyies fabricants d'elèctrodes selectius d'ions són: *Orion* (*Thermo Orion*) (Massachusetts, EE.UU.), *Metrohm* (Herisau, Suïssa), *Radiometer* (Copenhague, Dinamarca), *Mettler Toledo* (Columbus, EE.UU.), *Beckman Instruments* (California, EE.UU.), *Corning Glass* (Nova York, EE.UU.), *Electronic Instruments Ltd.* (Surrey, Anglaterra), *Ingold* (Zurich, Suïssa), *Philips* (Eindhoven, Holanda) i *Tacussel* (Villeurbanne, França) [184].

<sup>31</sup> **Hematòcrit:** volum dels eritròcits (cèl·lula sanguínia dels animals de sang vermella) en relació a la sang total.

<sup>32</sup> **Perfusió:** circulació artificial en un òrgan d'un líquid de composició apropiada per tal de mantenir les funcions de dit òrgan.

<sup>33</sup> **BUN** (*blood urea nitrogen*), nitrogen urèic en sang.

**Taula 15**

Principals elèctrodes selectius a ions disponibles a l'actualitat. S'inclou l'oferta comercial de tres de les més importants companyies fabricants d'elèctrodes: *Orion* (actualment *Thermo Orion*), *Metrohm* i *Radiometer*.

Tipus d'elèctrode	<i>Orion</i>	<i>Metrohm</i>	<i>Radiometer</i>	Altres
Cristal·lí	CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	Hg <sup>2+</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Polimèric	K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , duresa, tensioactius iònics	K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , tensioactius iònics, tensioactius no iònics	K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PdCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , NR <sub>4</sub> <sup>+</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , histamina, fàrmacs
Vidre	H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>
Gasos <sup>34</sup>	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>		SO <sub>2</sub> , HCN, HF, H <sub>2</sub> S
Enzimàtic				urea, glucosa

Una ràpida lectura de la taula anterior ens proporciona una idea sobre quines determinacions resulten més atractives mitjançant la utilització dels elèctrodes selectius. La presència d'una oferta comercial relativament important, en especial sobre determinats ISEs, així ho corrobora. Cal destacar, finalment, com l'àrea de desenvolupament més prometedora és la que implica el disseny d'elèctrodes selectius basats en matrius polimèriques plastificades (de portador mòbil), per la possibilitat que contemplen d'emprar nous materials de reconeixement selectiu. De fet, la darrera aparició d'elèctrodes selectius està originada per la introducció d'un gran nombre d'ionòfors sintètics, estant a l'actualitat descrits sensors potenciomètrics per a uns 60 analits [105], tot i que l'ús de tècniques potenciomètriques directes o indirectes, permet pràcticament la determinació de la major part dels elements de la taula periòdica [183].

<sup>34</sup> Hi ha un recent interès en la determinació de NO emprant sensors, una vegada que ha estat mostrat com aquesta molècula és responsable de certs mecanismes bioquímics (entre ells la dilatació dels vasos sanguinis), participant en el control o l'activació de certs enzims, i de com certs fàrmacs, com el citrat de sildenafil (Viagra<sup>TM</sup>), potencien la seva acció [178].

## 1.4. Els ISFETs

---

### 1.4.1. Els sensors d'estat sòlid

En aquests darrers anys, la introducció de la tecnologia microelectrònica en el camp de la transducció i la mesura ha proporcionat diversos sensors d'estat sòlid. Alguns d'ells, desenvolupats per a la mesura de paràmetres físics com la pressió, l'alçada o la temperatura, han tingut un cert èxit comercial.

En un segon grup, amb sensors més lligats a l'analítica química, s'han presentat més dificultats. Entre aquests, cal destacar: (a) els sensors basats en semiconductors, en els quals els analits (adsorbts o absorbits) modifiquen la conductivitat del semiconductor; (b) els dispositius d'electròlit sòlid per a ús en gasos o líquids, on les espècies a ser detectades modifiquen el potencial o la intensitat elèctrica del sòlid i, finalment, (c) els CHEMFETs, on les espècies objectiu afecten el potencial de la porta d'un transistor d'efecte de camp [71].

Malgrat els avantatges que *a priori* poden ser esperats dels sensors d'estat sòlid, tot un conjunt de dificultats (taula 16) han limitat la seva aplicació pràctica.

#### Taula 16

Avantatges i inconvenients generals que presenten els sensors d'estat sòlid.

Avantatges	Inconvenients
-simplicitat	-manca d'estabilitat
-petites dimensions	-baixa reproductibilitat
-possible baix cost	-inadequada selectivitat
-robustesa	-baixa sensibilitat per a algunes aplicacions

La comprensió bàsica d'aquests sensors, i en especial dels ISFETs (un tipus de CHEMFETs), passa per un estudi previ dels processos associats als materials semiconductors, les estructures metall-òxid-semiconductor i el comportament d'un tipus concret de transistors, els anomenats d'efecte de camp.

### 1.4.2. Els transistors d'efecte de camp

Un **semiconductor** és un material amb una resistivitat elèctrica<sup>35</sup> intermèdia entre la corresponent als conductors ( $\sim 10^{-8} \Omega \cdot m$ ) i als aïllants ( $10^{12}$  a  $10^{20} \Omega \cdot m$ ). Dins

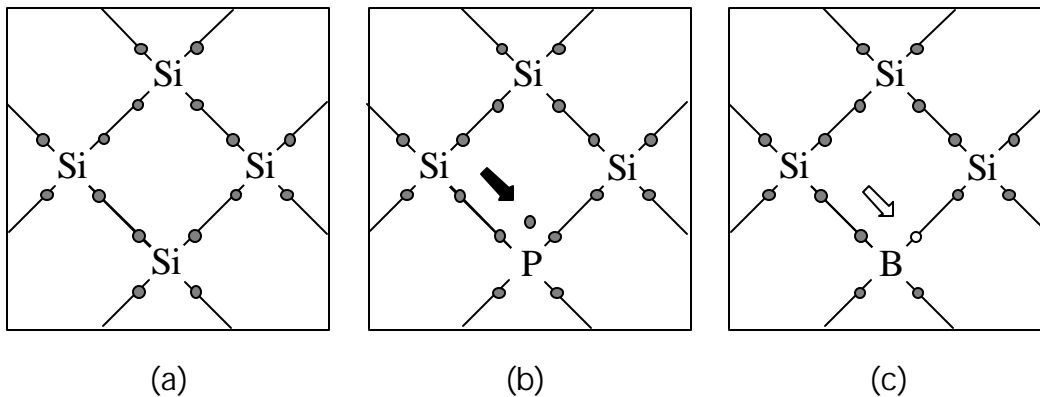
---

<sup>35</sup> La **resistivitat**,  $\rho$ , és una mesura del grau en què una substància impedeix el pas d'un corrent elèctric quan s'aplica un camp elèctric. Aquest paràmetre és característic de cada material i no

d'aquest ampli marge, els semiconductors amb utilitat en els components electrònics són sòlids cristal·lins (com el Si, Ge o GaAs). La característica que presenten en comú aquests materials és que tots els electrons de valència participen en una xarxa d'enllaços sigma, sense electrons  $\pi$  o no enllaçants.

Si en una xarxa tipus, per exemple de Si (amb 4 electrons de valència), s'introdueix una impuresa com el P o As (amb 5 electrons de valència), apareix un electró addicional als necessaris per formar els enllaços sigma. Aquest electró extra pot desplaçar-se amb certa llibertat dins de l'estructura cristal·lina i és anomenat **electró de conducció**. Si, pel contrari, la substitució d'un àtom de Si en la xarxa és efectuada per un element del grup 13, com ara B o Al, la situació que a la que dona lloc és totalment diferent. En aquest cas l'element anterior, amb només tres electrons de valència, introdueix la manca d'un electró d'enllaç per completar la totalitat dels enllaços sigma. Aquesta deficiència s'anomena **forat electrònic** (vacant electrònica) i provoca un altre tipus de conducció: un electró d'un enllaç veí pot desplaçar-se i omplir el forat electrònic, el que comporta la formació d'un nou forat en la posició que ocupava l'electró desplaçat. En aquest darrer cas, els forats actuen també com a portadors de càrrega i es mouen dins de la xarxa d'un àtom cap a un altre. En qualsevol de les dues possibilitats comentades, la introducció controlada d'impureses en el Si primitiu s'anomena **dopatge** (*dopping*) i determinarà la resistivitat del material.

En el cas que un material semiconductor presenti un excés d'electrons de conducció se'n diu que és de **tipus n**; si, en canvi, l'excés que presenta és de forats, el semiconductor resultant es diu que és de **tipus p** [62] (figura 19).



**Figura 19**

Estructura de diversos materials semiconductors: (a) xarxa de Si; (b) Si amb impureses de P (tipus n); (c) Si amb impureses de B (tipus p).

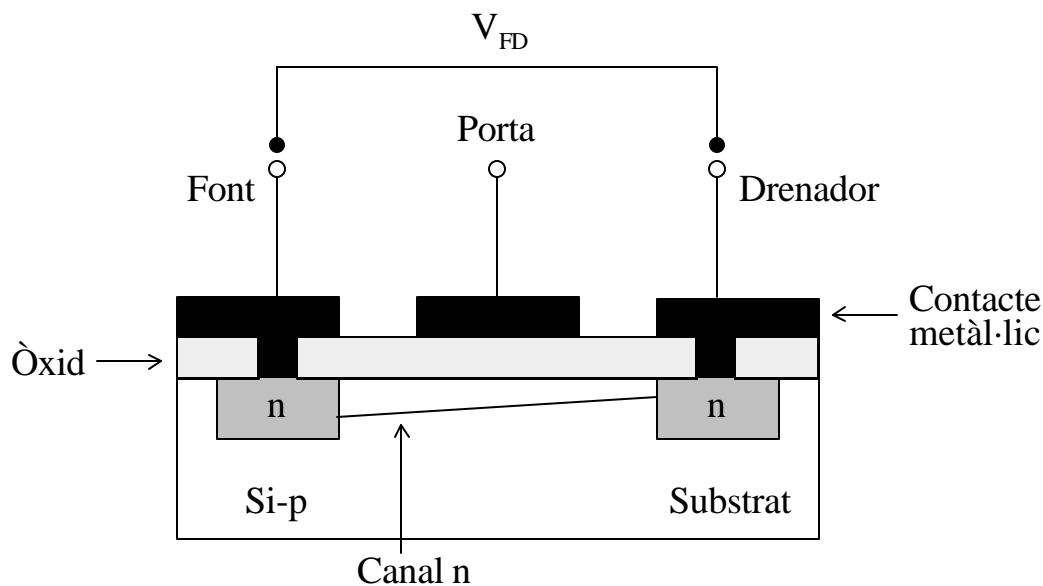
---

depèn de les seves dimensions. És expressat habitualment en unitats de  $\Omega \cdot m$ . De forma contrària als metalls, els semiconductors disminueixen la seva resistivitat en augmentar la temperatura.



Són d'especial importància les unions p-n dels semiconductors (Si-p | Si-n) ja que limiten el sentit de la conducció elèctrica.

Combinant regions d'aquesta naturalesa es desenvolupen certs dispositius electrònics, entre ells el **transistor d'efecte de camp** (FET, *field effect transistor*). Un FET està basat habitualment en un semiconductor tipus p que actua com a **substrat** o base (*bulk*), en el qual han estat creades dues regions de naturalesa diferent a la del substrat (tipus n) per processos d'implantació o difusió, anomenades **font** (*source*) i **drenador** (*drain*). Sobre la superfície del semiconductor es diposita una capa d'òxid aïllant ( $\text{SiO}_2$ ). Finalment, en la zona de la **porta** o comporta (*gate*), situada entre la font i el drenador, i damunt d'aquestes es diposita una capa de metall, que actua com a contacte elèctric. L'estructura final resultant, en aquest cas, s'anomena **MOSFET** (*metal-oxide-semiconductor FET*) i es mostra a la figura 20.



**Figura 20**  
Estructura d'un MOSFET.

La font i el substrat es mantenen al mateix potencial mitjançant un conductor que els connecta. Quan s'aplica una diferència de potencial entre el substrat i el drenador circula poc corrent. La interfície drenador | substrat és una unió p-n en polarització inversa i fa que al voltant del drenador aparegui una regió d'esgotament de càrregues, amb alta resistència.

Ara bé, si la porta es torna positiva respecte al substrat (per aplicació d'un potencial de porta positiu, superior a un valor llindar), els electrons d'aquest són atrets cap a la porta i té lloc la formació d'un **canal n**, estret però ric en electrons.

Aplicant ara un determinat potencial entre la font i el drenador ( $V_{FD}$ ) es crea un corrent entre aquestes dues zones mitjançant el canal n.

S'ha establert, així, la conducció entre les dues regions de Si-n, fent possible la conducció elèctrica entre la font i el drenador. La intensitat d'aquest corrent augmenta a mesura que el potencial de la porta es fa més positiu, és a dir, el potencial de la porta regula la intensitat del corrent entre la font i el drenador. Aquest fenomen s'anomena **efecte de camp** i dóna lloc a la denominació d'aquesta mena de dispositius.

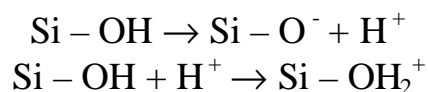
### 1.4.3. Els CHEMFETs

Els **CHEMFETs** (*Chemical sensitive FET*) neixen als anys setanta com a conseqüència de la integració de dues tecnologies diferenciades, la microelectrònica, amb l'elaboració de circuits integrats d'estat sòlid, i la dels elèctrodes selectius a ions [196-197].

Un CHEMFET ha de ser considerat com l'evolució d'un dispositiu MOSFET en el qual ha estat substituït el metall de la porta per una membrana sensora, conduït a que el dispositiu mostri una determinada selectivitat per una espècie química [198-199]. Respecte als ISEs convencionals, la diferència més significativa entre ambdós sensors potenciomètrics rau en la situació de la membrana: en un ISE la membrana se situa simètricament entre dues solucions, mentre en els ISFETs (i també en els elèctrodes de fil recobert), la membrana se situa entre la solució de la mostra i un sòlid [200].

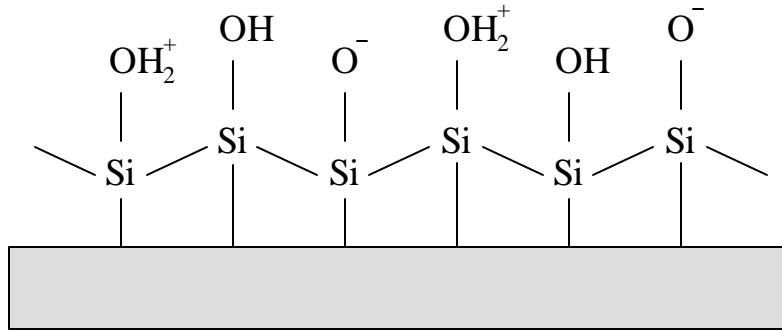
En funció del tipus de membrana, poden ser considerats diferents FETs. Així, la bibliografia diferencia entre els **ISFETs** (*ion selective FETs*) quan la membrana mesura espècies iòniques i **ENFETs** (*Enzyme FETs*) o **ImFETs** (*Immunological FETs*) quan la membrana incorpora un element biològic de reconeixement molecular basat, respectivament, en la interacció enzim-substrat i antigen-anticòs.

Els primers CHEMFETs desenvolupats mostraven selectivitat cap al protó. És el cas en el que la membrana està constituïda per un òxid com ara  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  o bé per  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , on la resposta cap als ions  $\text{H}^+$  és conseqüència de la possibilitat que mostren els grups Si-OH (presents<sup>36</sup> a la interfície  $\text{SiO}_2$  | electròlit) de carregar-se positivament, guanyant un  $\text{H}^+$ , negativament, perdent-lo o restar neutres (figura 21):



<sup>36</sup> D'acord a Moody i col·laboradors [201], el diòxid de silici pur, en hidratar-se, presenta uns vuit grups hidròxi per  $\text{nm}^2$ .

El model que explica la interacció de l'electròlit amb l'òxid de la porta s'anomena **Teoria dels Centres Actius** (*site-binding theory*) [202] i assumeix que la interfície anterior és idealment polaritzable, caracteritzada per un equilibri electrostàtic entre les dues fases.



**Figura 21**

Estructura de la interfície òxid de porta | electròlit, d'acord a la teoria dels centres actius.

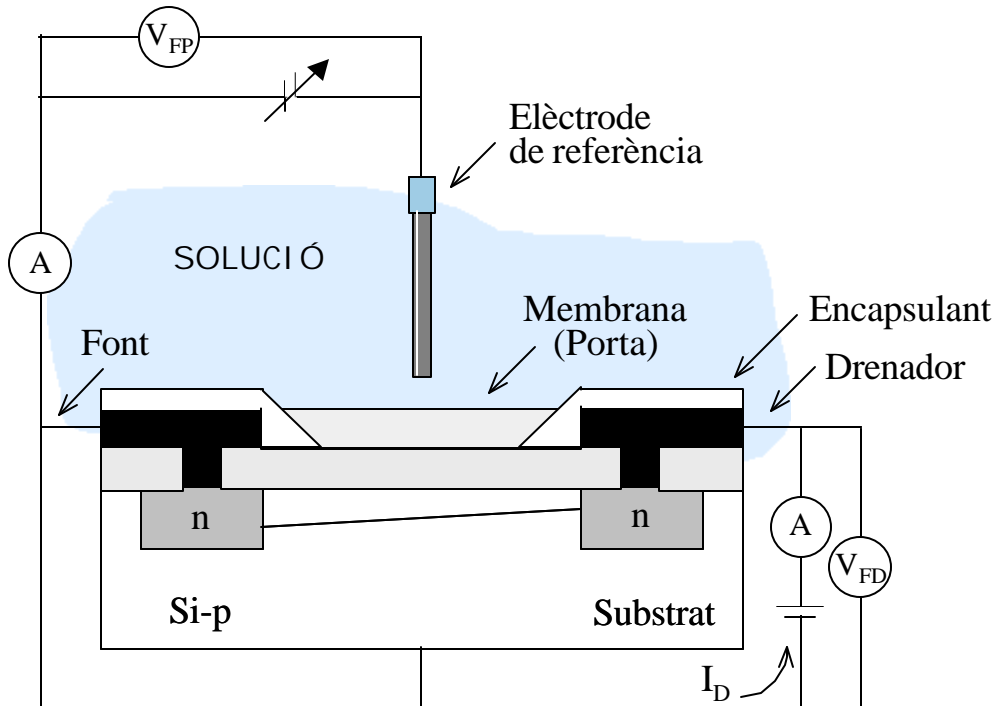
Aquesta teoria permet arribar a una expressió, que relaciona el potencial de la membrana i el pH de la solució (una explicació més detallada es pot trobar a la referència [71]),

$$\Psi_0 = 2.303 \frac{KT}{z} \frac{\beta}{\beta+1} (\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH})$$

i postula que el potencial de la interfície òxid | electròlit ( $\Psi_0$ ) depèn de la temperatura (T), la càrrega de l'ió (z) i el pH de la solució (pH); K és una constant (la relació entre la constant dels gasos i la de Faraday),  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  és el valor de pH en el que la càrrega neta dels centres actius és zero i, finalment,  $\beta$  és una constant característica que depèn de la composició de l'òxid de la porta. En aquest cas, s'observa que valors grans de  $\beta$  faran que la resposta del dispositiu sigui gairebé nernstiana (cas de l'ús de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amb valors de  $\beta = 4.8$ ), mentre que en disminuir aquest valor, la sensibilitat també disminuirà ( $\beta = 0.14$ , en el cas de  $\text{SiO}_2$ ) [24] (aquest punt ha estat corroborat experimentalment sobre ISFETs de pH que empren diferents materials en la zona de porta).

Alternativament, si se superposa sobre la capa anterior una capa quimiosensible addicional que sigui selectiva a ions, les possibilitats de mesurament que s'obren amb els ISFETs augmenten de forma considerable [203]. Fins a l'actualitat, les membranes més dipositades han estat les de PVC, optimitzades prèviament sobre elèctrodes selectius a ions, així com les basades en silicó.

D'igual forma que en els elèctrodes selectius, per tancar el circuit elèctric i establir un sistema de referència de potencial constant, un muntatge experimental típic amb ISFETs inclourà la presència d'un elèctrode de referència estàndard. La figura 22 mostra alguns detalls addicionals sobre l'ISFET i un procediment per efectuar mesuraments elèctrics (concretament a intensitat de drenador constant).



**Figura 22**  
Esquema del funcionament d'un ISFET en mode  $I_D$  constant.

La font de corrent situada a la dreta és la responsable de mantenir una diferència de potencial constant entre el drenador i la font. L'amperímetre situat al seu costat indica la intensitat del corrent ( $I_D$ ) que circula entre la font i el drenador (cap corrent circula a partir del substrat). El substrat es manté al mateix potencial que la font, mentre tots dos estan connectats a un elèctrode de referència que es manté en contacte amb la solució problema.

Per a exemplificar el funcionament d'un ISFET, suposem que aquest conté una membrana selectiva a un ió com  $Ag^+$ . Mantindrem una diferència de potencial constant entre la font i el drenador i una intensitat de corrent entre tots dos de, diguem,  $100 \mu A$ . Si afegim més  $Ag^+$  a la solució, la porta es tornarà més positiva i circularà més corrent. Si l'alimentació de la tensió (situada en la part superior) és variable, podrà ajustar-se per fer que el substrat es torni més positiu fins que l'increment de potencial anul·li, exactament, l'increment de potencial de la porta i la intensitat de corrent que circuli torni a ser de nou de  $100 \mu A$ . Aquesta variació de potencial, requerit per fer tornar la intensitat al seu nivell inicial, correspon a la

resposta del dispositiu a l'ió  $\text{Ag}^+$  [62]. En aquest cas, la seva magnitud ve determinada pel model nernstià, però amb el signe canviat per tractar-se del potencial que s'oposa al sistema per anul·lar el canvi en  $I_D$ .

Quant als circuits de mesura emprats, aquests no són compatibles amb els que fan ús altres dispositius potenciomètrics [191] i resulta comú la utilització dels ISFETs amb amplificadors emprant realimentació (mode *feed-back*) [204]. Aquest disseny consisteix bàsicament en compensar la variació del potencial de porta de l'ISFET mitjançant un corrent de retroalimentació aplicat a l'elèctrode de referència per tal de mantenir uns valors de  $I_D$  i  $V_{FD}$  a uns valors prefixats. El potencial de sortida serà el necessari per compensar la resistència del canal  $n_i$ , per tant, serà proporcional a la concentració d'ions de l'electròlit. Amb aquest sistema de mesura la resistència del circuit és molt baixa i es poden utilitzar connexions llargues sense tenir problemes d'interferències paràsites degudes a camps elèctrics [24].

En resum, aquests dispositius són de naturalesa capacitativa, per constar d'un cos central aïllant (de  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , per exemple) entre una membrana i un transistor [166] i el seu funcionament bàsic és semblant al genèricament expressat per als transistors d'efecte de camp: com a conseqüència del comportament selectiu de la membrana, és generat un potencial en la seva superfície (potencial de porta) que fa variar la intensitat del corrent entre la font i el drenador. És així com es correlaciona l'activitat (concentració) de l'ió amb la magnitud del potencial de la porta, mitjançant les expressions comunment emprades per als ISEs (equació de Nikolski-Eisenman) [4]. De fet, certs estudis mostren que la resposta és similar, quant a selectivitat i sensibilitat, entre ambdós dispositius quan es dipositen les mateixes membranes polimèriques [205].

#### 1.4.4. Avantatges i dificultats en l'ús dels ISFETs

Malgrat aquestes semblances, entre els dispositius ISFETs i els ISEs hi ha importants diferències. Comparativament, els principals avantatges que presenten els ISFETs són [71]:

**U** el senyal de sortida d'un ISFET és de baixa impedància, al contrari del que passa amb un elèctrode selectiu d'ions, el que fa que la relació senyal/soroll no depengui tant de la longitud i l'aïllament de les connexions elèctriques.

**U** la resposta d'un ISFET és molt més ràpida com a conseqüència del fenomen implicat (l'efecte de camp, en l'escala dels ns) [206] i de la baixa dependència dels processos de difusió dels ions per la membrana (les membranes dels ISFETs són, comparativament, molt més primes).

**U** és viable el tractament *in situ* del senyal, integrant en el mateix xip circuits específics de processament, obrint la possibilitat a l'obtenció de sensors intel·ligents [71].

U els ISFETs, com a sensors d'estat sòlid, resulten més robusts i rígids si els comparem amb els elèctrodes selectius convencionals que incorporen solució interna de referència.

U les seves reduïdes dimensions (sovint la superfície sensible d'un transistor és inferior a  $1 \text{ mm}^2$ ) [4], permeten tot un seguit de potencials aplicacions, que van des de l'estudi de sistemes vius a la possibilitat d'integrar en un sol xip diversos sistemes sensors (integració *in-vivo*) [121, 146].

U l'obtenció dels dispositius per tècniques microelectròniques, ha de permetre la producció a gran escala i l'abaratiment consegüent dels costos per unitat. Aquest aspecte és particularment interessant en les aplicacions biomèdiques [178], on cal tenir en compte, per exemple, l'esterilització del material i la biocompatibilitat.

Tot i aquests avantatges, la utilització dels ISFETs no ha assolit encara la seva maduresa, restant per solucionar diversos problemes [24]. En una primera categoria, podem considerar a aquells problemes inherents al propi transistor, determinats per la composició dels materials emprats. Particularment,

U sensibilitat a la temperatura, controlable parcialment si el dispositiu treballa en l'anomenat punt isotèrmic, en el qual a un determinat valor de  $I_D$  el potencial de la porta no varia amb la temperatura [204].

U sensibilitat a la llum, que provoca un petit corrent en el canal n, el que obliga a treballar sota foscor o amb il·luminació constant.

U deriva, important en el  $\text{SiO}_2$  (8-20 mV/h) i més reduïda en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 i 0.1 mV/h, respectivament)

Un segon grup de dificultats, més relacionades amb qüestions tecnològiques, incideixen sobre el temps de vida dels dispositius<sup>37</sup> [208]. En aquest apartat s'inclouen,

U problemes d'encapsulació, que poden degradar el sensor si permeten l'entrada de la solució electrolítica entre la interfície del xip i la capa d'encapsulant, curtcircuitant el dispositiu. El procés d'encapsulació és un dels més crítics en la fabricació dels ISFETs i d'ell depèn un bon aïllament elèctric. Consisteix en cobrir tot el xip (tret de la porta sensora) amb materials, com les resines termocurables epoxi, que en particular presenten tot un seguit de característiques desitjables: són bons aïllants elèctrics, inerts químicament, no permeables a l'aigua i presenten, a més, una bona adhesivitat sobre la superfície del xip. No obstant, aquest material no és compatible amb la tecnologia microelectrònica i obliga a realitzar el procés

---

<sup>37</sup> No hi ha un límit pràctic en el temps de vida del suport xip (important des del punt de vista de la fabricació i emmagatzematge dels dispositius inacabats). El temps de vida útil dels CHEMFETs depèn del tipus de membrana aplicada: pot ser d'anys per als ISFETs de pH de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de mesos per a ISFETs de membrana polimèrica i de dies per a ENFETs [190].

d'encapsulació manualment. És per això que una de les línies de recerca actuals passa per l'estudi de materials fotopolimeritzables que permetin la integració d'aquesta etapa en un procés completament automatitzat per produir ISFETs.

Una altra problemàtica és la baixa adhesivitat de la membrana, habitualment de PVC, sobre el material de la porta. La formació de la membrana té lloc, habitualment, per un procés manual de *casting* i condueix a l'obtenció de dispositius sensors poc reproduïbles en els que la membrana pot desenganxar-se fàcilment.

Una altra problemàtica és la pèrdua de components de la membrana cap a la solució, crític per les reduïdes dimensions d'aquesta

La superació d'aquestes dificultats passa per

- (a) un previ tractament superficial del material de la porta, per tal de facilitar la unió posterior de la membrana (silanització) [209] i,
- (b) el desenvolupament de noves formulacions selectives fotocurables, que condueixin a membranes més durables, compatibles amb el procés microelectrònic [149].

Finalment, cal considerar la inexistència d'un sistema de referència eficaç, dins de l'escala de treball dels ISFETs, el que obliga a mantenir dins dels circuits de mesurament els elèctrodes de referència convencionals. Aquest és un punt que ha estat prou investigat, encara que no ha conduït a l'obtenció d'un veritable dispositiu **REFET** (*Reference ISFET*) [210].

#### 1.4.5. Evolució i possibilitats actuals dels ISFETs

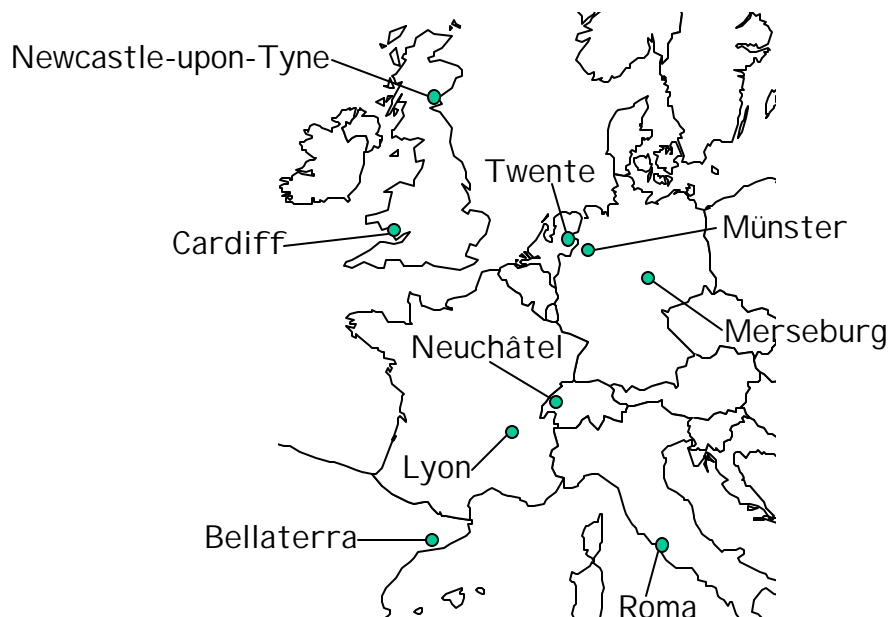
L'ISFET va ser introduït per Bergveld en 1970, quan va estudiar el comportament de dispositius MOSFET als que se'ls havia eliminat el metall de la porta. Exposant l'aïllant de la porta (una capa de SiO<sub>2</sub> d'uns 100 nm) a una solució aquosa, aquest investigador va trobar que el dispositiu era sensible al pH i a d'altres ions com el Na<sup>+</sup> i el K<sup>+</sup> [196].

El primer ISFET que apareix a la bibliografia amb un revestiment selectiu de PVC, va ser obra de Janata i col·laboradors [197]. En aquest cas, el fet que el transistor operés satisfactòriament en presència de molècules de proteïna, va permetre l'avaluació del contingut en ió K<sup>+</sup> en mostres biològiques.

Tres anys després, al 1978, Comte i Janata presenten el disseny d'un primer REFET, integrant en el mateix xip de treball un sistema de referència mitjançant un compartiment reblert d'un medi d'agarosa tamponada [211]. En aquesta primera etapa de desenvolupament, van ser preparats diversos ISFETs per a Na<sup>+</sup> i pH [212], K<sup>+</sup> i Ca<sup>2+</sup> [208].

Durant els anys vuitanta, diverses universitats exploren les possibilitats que ofereixen aquests dispositius. Stanford i Pensilvània (Estats Units), Tohoku (Japó) i Newcastle-upon-Tyne (Regne Unit) en són algunes d'elles. Voldríem remarcar, però, la producció científica d'altres grups universitaris: el grup de Janata, a la Universitat de Utah (Estats Units), el de Moody i Thomas a la Universitat de Wales (Cardiff, Regne Unit) i el de Bergveld a Twente (Holanda). Del primer grup, destaquem el disseny d'un ISFET que inclou una malla interposada entre la membrana de PVC i la porta (*suspended mesh ISFET*), preparat amb la intenció de millorar el problema de la baixa adhesivitat de la membrana [213]. Del segon, l'inici de l'aplicació de membranes fotocurables sobre la porta de l'ISFET, per tal de superar la mateixa limitació dels dispositius [201, 214]. Finalment, del grup de Twente, l'aparició d'un interessant treball en el que s'exposa la construcció d'un possible dispositiu REFET [215]. Una altra aportació a destacar és la presentada per Sibbald *et al.* (del centre de recerca de Thorn-EMI, Regne Unit) amb l'aparició d'un dispositiu ISFET amb configuració tubular per a treballs en flux. El dispositiu, dissenyat per tal que les seves parets interiors constitueixin la regió de la porta del transistor, presenta, d'acord als autors, bones característiques hidrodinàmiques [216].

A partir dels anys noranta, més grups d'investigació (pràcticament tots europeus) s'han incorporat al desenvolupament d'aplicacions amb ISFETs. En aquest sentit, cal considerar l'aportació dels nous grups de Lyon (França), Neuchâtel (Suïssa), Münster i Merseburg (Alemanya), Roma (Itàlia) i Bellaterra (figura 23).



**Figura 23**

Principals grups de recerca europeus en ISFETs en les dècades dels vuitanta i noranta.



És a començaments d'aquesta dècada que algunes companyies es van estrenar amb la comercialització de diversos ISFETs per a la determinació de pH, després de desenvolupar una tecnologia adequada per tal d'encapsular els dispositius amb la finalitat de crear un producte que no presentés deriva i inestabilitat [5].

A nivell de recerca, les línies d'actuació han estat diverses:

**U** Dipòsit de membranes de PVC (desenvolupades per a elèctrodes selectius) sobre ISFETs, per tal de posar a punt diferents dispositius sensors. Com a exemples poden ser citats els preparats per a  $K^+$  [205],  $NO_3^-$  [206, 217],  $NH_4^+$  i  $Ca^{2+}$  [218], o tensioactius [219-220].

**U** Disseny de noves configuracions dels sensors per a:

- (a) treballar en sistemes d'injecció en flux (on el senyal obtingut és relatiu a la línia base), amb l'objectiu de minimitzar els problemes relacionats amb la deriva del dispositiu [221-223],
- (b) facilitar l'encapsulament i protegir les connexions elèctriques amb un disseny de contactes posteriors (*back-side contact ISFETs*) [218],
- (c) reduir la fotosensibilitat i augmentar l'adhesivitat de la membrana en sensors químics de naturalesa híbrida, mitjançant l'aplicació prèvia sobre la porta de l'ISFET de materials composts (*composites*) conductors [182],
- (d) realitzar la mesura sobre un volum reduït de mostra (fins a 1 gota) o en mostres de textura diversa (pastes, carn) [224].

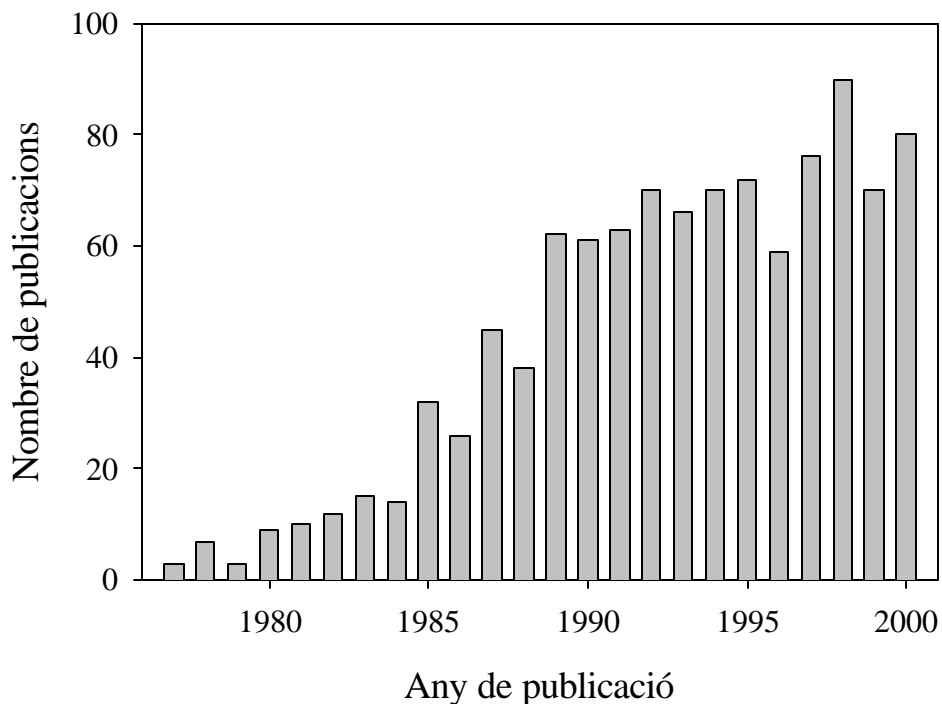
**U** Formulació de membranes fotocurables, en un intent d'automatitzar tot el procés de fabricació dels ISFETs [148], millorar l'adhesió de les membranes [225] i augmentar, així, el temps de vida dels dispositius. Les matrius polimèriques més estudiades han estat les corresponents a:

- (a) **poliacrilat**, per a la preparació de membranes selectives a  $NO_3^-$  i  $BF_4^-$ , desenvolupades en Merseburg [135-136],
- (b) **polisiloxà**, amb la possibilitat de posar a punt membranes fotocurables que no requereixin la presència de plastificants, el que podria simplificar el procés de preparació i augmentar la vida útil de la membrana (en eliminar-se la possible pèrdua d'aquests components cap a la solució). Molts grups estan interessats en l'aplicació d'aquestes membranes de silicona sobre ISFETs, particularment els de Neuchâtel [226] (per a  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  i  $NO_3^-$ ), Münster [227] (per a  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ) i Twente [133] (per a  $Ca^{2+}$ ).
- (c) **poliuretà-acrilat**, possiblement els que han presentat una més gran diversificació de dispositius. Aquests materials han estat àmpliament experimentats i optimitzats en el nostre Grup de Sensors i Biosensors amb la

presència d'investigadors del Centre Nacional de Microelectrònica (UAB, Bellaterra) [228]. S'han dut a terme treballs per a la preparació d'ISFETs a  $K^+$  [138],  $NH_4^+$  [53],  $H^+$  [156],  $NO_3^-$  [147],  $Ca^{2+}$  [159] i tensioactius aniònics [161].

L'evolució que han sofert aquests sensors, en només tres dècades d'existència, ha estat molt significativa. Una de les raons podria ser que a l'actualitat molts més grups de recerca tenen a l'abast les possibilitats de treballar amb tecnologia microelectrònica i d'incorporar, al mateix temps, l'experiència assolida en el desenvolupament d'altres tipus de sensors. És per això, que no és d'estranyar que molts grups de recerca en el camp dels ISFETs participin també en el desenvolupament d'altres sensors químics i que al mateix temps els grups consolidats proporcionin els materials a altres investigadors.

*SciFinder*, com ja ha estat mostrat, proporciona la possibilitat d'efectuar una anàlisi bibliomètrica de les publicacions aparegudes durant aquests darrers anys (figura 24). Després dels primers inicis, al començament de la dècada del setanta, la consolidació de la recerca en aquest camp, tant pel nombre de publicacions com de grups d'investigació estables, és innegable.



**Figura 24**

Evolució del nombre de publicacions anuals contenint informació sobre els descriptors <ISFET or ion-selective field effect transistor> al llarg dels darrers anys.

Malgrat aquest esforç investigador, el fet que alguns dels problemes comentats no hagin estat del tot resolt, incideix en la baixa presència comercial d'aquests

dispositius [185]. Els únics instruments d'aquestes característiques que es troben en el mercat de gran consum són els ISFETs de pH. Una comparació de les característiques tècniques entre l'elèctrode de vidre i els pH-ISFETs (taula 17), mostra certs avantatges intrínsecs cap al segon sensor [24].

### Taula 17

Comparació de les característiques entre els elèctrodes de vidre i els ISFETs per a la mesura de pH.

Característica	ISE	ISFET
superfície sensora	en forma de bulb	forma plana
dimensions	> 100 mm <sup>2</sup>	< 1 mm <sup>2</sup>
impedància	molt elevada	molt baixa
sensibilitat, mV/pH	59	55-59
deriva	< 1 mV/setmana	0.1 – 1 mV/h
multisensor	individual	integrat
producció	individual	a gran escala
temps de resposta	segons	mil·lisegons
condicionament	24 h	no necessari
encapsulació	no problemàtica	crítica

A la xarxa d'internet poden trobar-se al voltant d'una dotzena d'empreses que els comercialitzen (dels Estats Units, Europa i Japó), habitualment en forma d'instrument portàtil de butxaca, de senzill ús i a un preu assequible<sup>38</sup>. Les estratègies comercials més agressives d'aquestes empreses passarien per la potenciació del producte per a aplicacions domèstiques i personals.

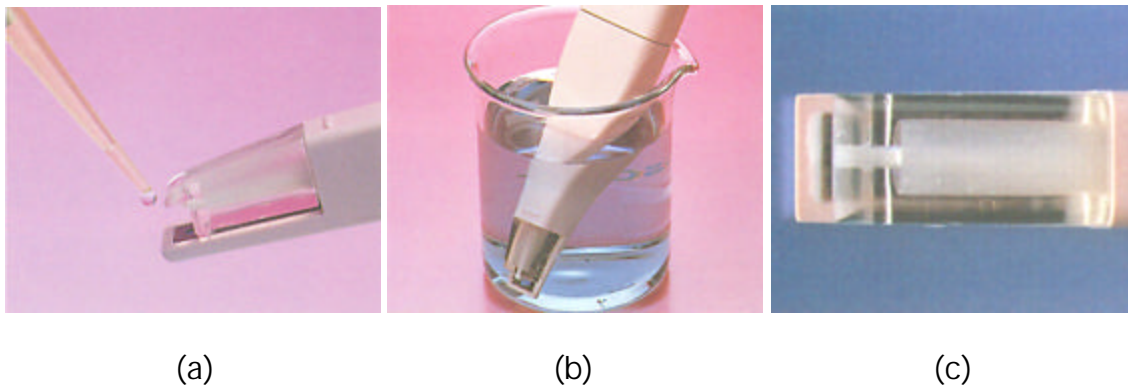
Adicionalment, els fabricants d'ISFETs per a pH, ressalten algunes característiques avantatjoses:

- (a) són més robusts, en no contenir parts de vidre, presenten compensació automàtica de la temperatura i un elèctrode de referència reemplaçable [230],
- (b) no requereixen d'un manteniment rutinari, podent ser guardats en estat humit o sec, es netegen fàcilment amb un raspall de dents i detergent, poden ser desinfectats amb etanol o lleixiu diluït [231],
- (c) l'error degut al Na<sup>+</sup> es redueix, respecte al valor de pH la lectura pot ser estable 0.01 unitats/hora, poden ser calibrats emprant de 1 a 5 solucions de referència [232],

<sup>38</sup> Per exemple, la configuració estàndard d'un pH-ISFET es comercialitza per FORUM a la xarxa a partir de 159 \$ la unitat (setembre 2001) [229].

(d) són més adequats per a certes aplicacions rutinàries, amb metodologies reconegudes<sup>39</sup> en entorns menys nets o agressius (sòls, sediments, residus etc.), en mostres semisòlides o viscoses (massa de pa, mantega, tensioactius, etc.) i en aplicacions domèstiques [233] (piscines, aquaris, productes de neteja personal, pH en aliments, etc.)

Un exemple d'un dels ISFETs de pH comercialitzats [234] es presenta en la figura 25.



**Figura 25**

pH-ISFET model KS 501 (*Sanwa Tsusho Co. Ltd*) ; (a) Lectura a partir d'una sola gota; (b) Dispositiu submergit en una solució de mesura; (c) Extrem del dispositiu mostrant la part sensora (xip) i l'elèctrode de referència ( $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{\text{aq}}$ ).

És de preveure que la propera generació de dispositius ISFET estarà fonamentada en l'optimització de nous materials sensors, inserits dins de matrius polimèriques fotocurables i possiblement units químicament a la porta, amb el que es completarà l'automatització del procés de preparació i s'assegurarà, per a aplicacions de rutina, un temps de vida superior dels sensors.

<sup>39</sup> EPA ha aprovat els mètodes de determinació de pH amb ISFETs, alhora que alguns fabricants presenten aquests sensors sota compliment de les Bones Pràctiques de Laboratori (*GLP, Good Laboratory Practices*) [224].

## 1.5. Metodologies potenciomètriques

---

### 1.5.1. Les mesures potenciomètriques

La realització experimental de mesures de potencial requereix d'un sistema bàsic integrat per un elèctrode indicador, un elèctrode de referència, el potenciómetre, la solució a mesurar i els cables que connecten els elèctrodes a l'instrument mesurador. Aquest muntatge és genèric per als sensors potenciomètrics i és utilitzat tant per dispositius tipus ISE o ISFET després d'adaptar alguns dels elements.

Habitualment és diu que aquesta tècnica potenciomètrica té lloc en condicions de corrent nul però, en la pràctica, d'acord a la llei d'Ohm, una petita intensitat ha de fluir per poder establir les condicions de mesura<sup>40</sup>.

En qualsevol cas, en submergir els dos elèctrodes a la solució problema s'estableix un flux momentani d'ions en la interfície existent entre la membrana selectiva i la solució, assolint-se seguidament una determinada diferència de potencial. La magnitud d'aquesta variable depèn de quant analit és detectat per la membrana sensora.

La determinació correcta del potencial experimental requereix que l'elèctrode de referència presenti certes característiques [236], en particular: (a) ha de proporcionar un potencial estable i reproduïble<sup>41</sup> sota una àmplia varietat de condicions de la mostra; (b) ha de contenir una solució de rebliment que no interfereixi amb l'elèctrode selectiu o la mostra i (c) ha de permetre un flux constant i lliure des de la solució de rebliment a la mostra<sup>42</sup>.

Els requisits que ha de complir l'elèctrode indicador són més amplis i és comú avaluar la seva eficàcia a partir de diversos paràmetres. Voldríem destacar ara

---

<sup>40</sup> El corrent elèctric generat, depenent del disseny de l'aparellatge de mesura i de l'elèctrode emprat, pot estar situat entre  $10^{-6}$  i  $10^{-15}$  A. Amb valors d'intensitat tan petits, no es modifica apreciablement el potencial en equilibri a la interfície de la membrana, ni la composició de la solució com a conseqüència de possibles reaccions electrolítiques [235]. L'assumpció, per tant, de que el mesurament del potencial té lloc en condicions de corrent nul és raonablement acceptable [4].

<sup>41</sup> La **reproductibilitat** és una mesura del grau de dispersió d'una sèrie de dades, obtingudes sobre les mateixes mostres emprant els mateixos mètodes, però en diferents laboratoris, fent ús de diferents tècnics i equipaments. Cal diferenciar la reproductibilitat de la **repetitivitat**, on es mantenen constants totes les condicions dels mesuraments [30].

<sup>42</sup> En un elèctrode de simple unió, típicament de l'ordre de 1 mL/dia [185].

algunes qüestions experimentals que incideixen en els mesuraments potenciomètrics.

a) Aspectes metodològics.

L'anàlisi de la **corba de calibratge** és una important eina per conèixer les possibilitats del dispositiu. Per a tots els elèctrodes selectius se'n pot disposar fàcilment d'una corba de calibratge típica<sup>43</sup>, representant en ordenades el potencial experimental (senyal analític) enfront al logaritme de la concentració (o activitat), tot seguint criteris d'uniformitat de resultats [47].

El calibratge de l'elèctrode selectiu pot, en teoria, ser realitzat amb un mínim de punts si es pot afirmar que la resposta de l'elèctrode està situada, en les condicions de la mesura, dins del rang lineal de treball del dispositiu. En el cas de la mesura de pH per mitjà d'un elèctrode de vidre, l'habitual és emprar dues solucions de concentració coneguda (solucions tampó certificades), encara que en algun cas s'amplien a tres (per incrementar la zona de treball) o es redueix a una<sup>44</sup> (amb la incertesa que això suposa). En canvi, per a la major part de les aplicacions analítiques amb els altres ISEs, és recomanable incrementar, tant com sigui possible, el nombre de patrons a emprar i així poder conèixer àmpliament el comportament de l'elèctrode.

El rang lineal de concentracions (o activitats) dels elèctrodes selectius, indicat a partir de les funcions de calibratge, sol estar comprès entre  $10^{-5}$  i  $10^{-1}$  M, el que situa l'escala de treball entre els mg/L i els g/L, i fa ideals a aquests sensors en certes aplicacions mediambientals i biomèdiques. Per sota del límit inferior de resposta lineal, apareix una curvatura, normalment com a conseqüència de la progressiva pèrdua de sensibilitat del dispositiu o també de la presència d'algun ió interferent que modifica el potencial de membrana.

Tradicionalment, la regió lineal de resposta dels ISEs és l'emprada en les determinacions analítiques. Algunes propostes, però, han estat presentades per tal d'aprofitar la zona no lineal tant a partir de mètodes gràfics com del tractament automàtic de les dades [237]. Darrerament, alguns equips potenciomètrics comercials ja incorporen la possibilitat de modelitzar la resposta dins d'aquesta zona corba, a partir de la correcció automàtica d'un blanc i la utilització d'algorismes propis [186].

Per portar a terme el calibratge de l'elèctrode selectiu és essencial tenir en compte algunes qüestions experimentals, com ara el condicionament de les membranes,

---

<sup>43</sup> EURACHEM Guide (1998) recull la definició de corba de calibratge com aquella 'representació gràfica del senyal mesurat com a funció de la quantitat d'analit' [30].

<sup>44</sup> En el cas d'un elèctrode de vidre comercial és habitual que la solució interna de referència sigui de pH = 7 (punt d'isopotencial respecte a la temperatura), el que condueix, en absència de potencial d'asimetria, a un potencial de lectura de 0 mV. En teoria, amb només un altre patró de pH diferent a 7, seria possible calibrar l'elèctrode.

l'ordre en què són mesurats els patrons, l'agitació de les solucions i, a més, disposar d'un criteri sobre quan han de ser preses les mesures.

#### U Condicionament

L'experiència en el treball amb elèctrodes selectius mostra que és recomanable que els elèctrodes, prèviament a la seva utilització, siguin condicionats en una solució que contingui l'ió principal en una baixa concentració (per exemple 0.01 M) durant una o dues hores i després repetir el procés però, en aquest cas, sobre aigua desionitzada durant alguns minuts (15-30 min).

#### U Agitació

És important, també, fixar durant totes les mesures un adequat grau d'agitació a les solucions. El grau d'agitació condiona el gruix de la capa de difusió sobre la superfície del sensor, de forma que en augmentar aquest es redueix el temps necessari per obtenir valors del senyal analític en equilibri. Una agitació excessivament vigorosa, però, pot incidir negativament sobre la unió líquida existent entre la solució i l'elèctrode de referència i conduir a l'obtenció de valors anòmals o deriva<sup>45</sup> en les lectures.

#### U Ordre dels patrons

Durant la construcció de la corba de resposta, és necessari treballar amb les solucions patró començant des de la solució més diluïda i anant, successivament, cap a les més concentrades. Aquest procés pot tenir lloc de dues formes diferents, tant submergint els elèctrodes en les noves solucions a mesurar (assecant-los convenientment entre mesuraments), com efectuant addicions calculades d'una solució patró concentrada, de forma que es vagin assolint progressivament valors superiors de concentració de l'espècie principal. En el cas de fer treballar l'elèctrode selectiu en el sentit contrari de l'indicat, és convenient esbandir-lo amb aigua desionitzada abans d'introduir-lo en una solució més diluïda [4].

#### U Presa de les mesures

Finalment, resulta imprescindible aplicar un criteri pràctic per considerar suficientment estables les lectures, de forma que es puguin assignar valors de potencial experimentals als successius estats estacionaris assolits. Diversos són els criteris experimentals emprats. En la caracterització de nous elèctrodes selectius és habitual la presa de mesures una vegada que no se supera un determinat valor de variació de potencial amb el temps (per exemple,  $\pm 0.1$  mV cada 60 segons) o, alternativament, una vegada que es coneix el comportament en la deriva del sensor, a un temps determinat (per exemple, als 60-120 segons d'efectuar una modificació en la concentració de la solució a mesurar). En el cas, però, dels elèctrodes selectius comercials, la mesura del potencial sol estar decidida, de forma automàtica, per criteris menys rigorosos que redueixen el temps d'anàlisi.

---

<sup>45</sup> La **deriva**, d'acord a les recomanacions per a la nomenclatura dels elèctrodes selectius d'ions de la IUPAC [47], està definida com el "canvi lent, no aleatori, en funció del temps, del potencial d'una cel·la selectiva d'ions mantinguda en una solució de composició i temperatura constants".

Una vegada preses les mesures de potencial, amb les recomanacions indicades, estarem en disposició de modelitzar la resposta de l'elèctrode selectiu. La forma més comú suposa el tractament de les dades situades dins de l'interval lineal i l'obtenció dels paràmetres bàsics de l'ajust

$$E = \text{constant} + s \log c_i$$

és a dir, el valor de l'ordenada a l'origen i el pendent, el qual, en la corba de resposta del dispositiu, correspon al valor de la seva **sensibilitat** (variació de la resposta de l'instrument respecte a una variació de concentració de l'analit [30]). Cal, a més, d'un paràmetre que determini la bondat de l'ajust<sup>46</sup>.

Segons l'equació mostrada, és d'esperar que la relació entre el senyal analític i el logaritme de la concentració (o activitat) sigui lineal. El pendent resulta positiu per als cations i negatiu per als anions i el seu valor absolut hauria de restar proper a  $59.16/z$  (mV/dècada de concentració), on  $z$  correspon a la càrrega de l'ió, si la temperatura és de 25 °C. Això significa, per tant, que el sensor és més sensible i apte per a la mesura d'ions monovalents.

D'acord a Cattrall [4], es considera que un elèctrode respon de forma nernstiana si el pendent de calibratge està situat en  $\pm 1-2$  mV/dècada respecte del valor teòric previsible. Per sota d'aquest valor l'elèctrode es considera subnernstià, per sobre supernernstià. Encara que un elèctrode no presenti un comportament nernstià, aquest pot resultar igualment útil des d'un punt de vista analític. L'aparició de valors de pendent inferiors als teòrics és habitual i, de vegades, aquest fet només indica que l'elèctrode ha de ser prèviament condicionat en una solució que contingui l'ió a mesurar per un espai d'algunes hores per tal de restablir la seva resposta.

De forma alternativa, és possible el càlcul dels paràmetres d'ajust mitjançant l'ús de mètodes matemàtics d'optimització, en particular el mètode Simplex, quan el clàssic mètode d'ajust per mínims quadrats no pot ser aplicat degut a la no linealitat de les dades o a la no adequació de les funcions teòriques de resposta [239]. Finalment, una recent possibilitat ha aparegut de la mà del programari científic (per exemple, *Sigma-Plot* de SPSS Inc.), en facilitar eines senzilles d'ajust basades en la utilització d'algorismes integrats en el producte (Levenberg-Marquardt [240]). D'aquesta forma és possible l'extracció de més informació a partir de les dades experimentals originals, per exemple, l'avaluació dels

---

<sup>46</sup> És pràctica habitual mostrar com a paràmetre de la bondat d'ajust el valor del coeficient de correlació de Pearson, expressat com a  $r$  o  $r^2$ , tot i ser conscients que aquest paràmetre només mesura el grau d'associació entre les variables estudiades [238]. Més rigurosament, la qualitat de l'ajust hauria d'establir-se mitjançant la suma dels quadrats residuals o una anàlisi de la variància (ANOVA) [237]. Finalment, la presentació dels intervals d'incertesa corresponents a l'ordenada a l'origen i al pendent en una recta de calibratge poden proporcionar informació útil sobre la validesa del mètode emprat.



coeficients de selectivitat potenciomètrics durant l'estudi de la selectivitat de la membrana, mitjançant un modelatge adequat.

La **selectivitat** de l'ISE és un altre paràmetre bàsic a considerar en la seva utilització. Els coeficients de selectivitat proporcionen una idea del grau en què la membrana discrimina entre l'ió primari i la resta d'ions presents a la solució. Els mètodes d'avaluació d'aquests coeficients i la seva importància ja han estat mostrats al punt 1.2.1.

Altres característiques a considerar, a part de la sensibilitat i la selectivitat, són el límit de detecció, el temps de resposta, el temps de vida i, en relació a la qualitat de les dades subministrades, la precisió, exactitud i reproductibilitat.

La IUPAC és cautelosa en l'ús del terme **límit de detecció** i prefereix el terme de valor mínim detectable amb certesa (*minimum detectable (true) value*). La quantificació d'aquest paràmetre, pel general, té en compte un estudi del senyal corresponent al blanc i la seva corresponent desviació estàndard [241].

En l'estudi particular dels elèctrodes selectius, sol resultar més convenient i operatiu definir el valor del límit de detecció com aquell valor de concentració que resulta gràficament de la intersecció de dues línies rectes deduïbles de la corba de calibratge [47]: la zona plana, a baixes concentracions on el sensor ha perdut la seva sensibilitat, i la zona lineal on es verifica el model nernstià (veure figura 8). Una definició alternativa, recollida per Morf [242], situa el límit de detecció en el punt on l'activitat de l'ió primari equival al terme que inclou el sumatori de les aportacions de les espècies interferents. En aquest supòsit, de l'expressió de Nikolski-Eisenman,

$$a_A = \sum K_{B,A}^{\text{pot}} a_B^{z_A/z_B}$$

comparant ara la diferència en la resposta respecte de l'ió principal, podem obtenir

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

$$\Delta E = s \log \frac{2 a_A}{a_A} = s \log 2$$

per tant, el límit de detecció pot ser considerat (per a un ió monovalent) com el nivell d'activitat en el que la resposta de la solució que conté l'interferent es desvia de la resposta de la solució de l'ió primari en un valor de 17.8 mV (17.8/z per a un ió de càrrega z).

Els factors que determinen el límit de detecció venen determinats pel tipus de membrana i certes consideracions pràctiques [185]. En el cas d'elèctrodes de

membrana sòlida o líquida, el límit de detecció ve donat per la solubilitat del material de la membrana, el que fa que en una solució de concentració zero (blanc) aquests elèctrodes exhibeixin un potencial d'acord amb els nivells d'ions alliberats per les membranes. Per exemple, el AgCl, amb un producte de solubilitat igual a  $1.6 \times 10^{-10}$  (a 25 °C), present a la membrana d'un possible elèctrode selectiu a clorurs, es dissocia per tal de produir una concentració d'ions clorur i ions plata de l'ordre de  $10^{-5}$  M. Aquesta concentració aparent és el que s'anomena en anglès *mud level*. Com que la solubilitat de la membrana determina el límit de detecció, de vegades es recorre a estratègies per minimitzar el valor de la solubilitat, per exemple disminuint la temperatura de la solució o treballant en mescles de dissolvents com metanol, dioxà o àcid acètic.

En el cas dels elèctrodes selectius a gasos el límit de detecció ve imposat per criteris experimentals. Particularment, en solucions diluïdes, el temps de resposta limita la seva utilització ja que el límit inferior de detecció correspon a la concentració més baixa que pot mesurar-se en un període raonable de temps.

El **temps de resposta** correspon al temps necessari per tal d'obtenir un valor de potencial estable quan un elèctrode selectiu és exposat a una nova solució de concentració diferent. Les diferents avaluacions depenen de com és establert l'instant en què s'assoleix aquest principi, en termes absoluts o relatius, respecte al valor final de potencial (per exemple a 1 mV o al 90 % de la resposta final estacionaria) [243]. Ja que la determinació del temps de resposta depèn del protocol experimental emprat, ha estat també proposada la mesura d'aquest paràmetre a partir del quocient diferencial de la variació del potencial amb el temps [244].

Aquest paràmetre depèn de diversos factors, en particular de la temperatura, el grau d'agitació, la magnitud i direcció del canvi de concentracions, la proximitat al límit de detecció i el tipus de membrana. L'experiència mostra que la resposta de l'elèctrode s'accelera en augmentar la temperatura i l'agitació, que el temps de resposta és sempre més ràpid quan es va des de la solució més diluïda a la més concentrada i que en els elèctrodes de membrana sòlida la resposta sol ser pràcticament immediata, a diferència dels elèctrodes basats en membranes líquides on aquesta augmenta de forma considerable [246]. En la major part d'aquests casos, un elèctrode assolirà el 95 % de la resposta del valor final en un minut o menys, encara que prop del límit de detecció pot incrementar-se a alguns minuts<sup>47</sup>. Cal tenir en compte, però, certs detalls experimentals durant l'avaluació del temps de resposta, per tal de poder separar l'efecte del temps d'homogeneïtzació necessari després de l'addició d'una nova solució [247].

És possible ajustar una funció exponencial per tal de descriure l'evolució del potencial mesurat amb el temps [248], sovint emprant el model de cinètiques de primer ordre [249]. Certs instruments mesuradors observen i modelitzen l'evolució

---

<sup>47</sup> A. Shatkey [245] descriu exemples per a diversos elèctrodes on el temps de resposta varia des de les centèsimes de segons fins a algunes hores.

de la resposta en aquesta zona i extrapolen el resultat final, reduint considerablement el temps de lectura.

Altres factors que poden afectar la velocitat de resposta dels dispositius són l'estat de les membranes, la composició de les solucions i la qualitat de l'elèctrode de referència emprat en les mesures.

El **temps de vida** d'un elèctrode selectiu pot resultar molt variable, des de dies fins a mesos o anys. Aquest paràmetre depèn de multitud de variables, entre elles la metodologia experimental emprada, la matriu de les mostres analitzades, la composició de la membrana i el seu envelliment. En funció de la lipofilicitat dels components d'aquestes, podria ser previsible una contínua i progressiva pèrdua dels components de la membrana cap a les solucions aquoses (*leaching out*), en particular del plastificant. Amb el temps de vida dels ISEs, es va produint una disminució del pendent de l'elèctrode, un increment de la deriva i un augment del límit de detecció de l'ió principal, que pot arribar a ocasionar una resposta nul·la del dispositiu [185]. En el cas dels elèctrodes selectius comercials, els fabricants mantenen una garantia que sol oscil·lar entre els 6 mesos i l'any de treball.

Quant a la qualitat de les dades analítiques obtingudes, l'**exactitud** en l'aplicació de les tècniques amb ISEs sol situar-se entre l'1 i el 2 %, en funció, bàsicament, de la qualitat de les solucions estàndards de referència, de la metodologia analítica, el tractament de les dades i la composició de les mostres problemes. La **precisió** de les mesures està determinada tant pels tres components bàsics del sistema de mesura (és a dir, l'elèctrode selectiu, l'elèctrode de referència i l'instrument mesurador) com pel valor del pendent de calibratge, el control de les variacions de temperatura i del potencial d'unió líquida, i, en general, pels possibles canvis en les característiques de l'elèctrode durant els mesuraments [120]. En condicions idònies, la precisió pot ser situada al voltant del 0.1 %. Finalment, quant a la **reproductibilitat** de les mesures, aquest paràmetre depèn fortament de les possibles variacions de la temperatura, la deriva i el soroll. Dins del rang de treball dels elèctrodes, la reproductibilitat és independent del valor de la concentració i pot ser situada al voltant del  $\pm 2$  % en el cas de mesuraments directes amb l'elèctrode, si aquest és calibrat amb freqüència.

#### b) Variables que afecten als mesuraments

Moltes són les variables que cal controlar durant els mesuraments potenciomètrics per tal d'assegurar un nivell adequat de fiabilitat en els resultats.

#### U La temperatura

Aquest paràmetre incideix directament sobre el valor de la sensibilitat de l'elèctrode selectiu, ja que en la corba de calibratge el valor del pendent teòric és directament proporcional al valor de la temperatura absoluta. Durant el treball rutinari, sovint poden menysprear-se les petites oscil·lacions de la temperatura ambiental i no sol ser necessari mantenir les dissolucions a la mateixa

temperatura<sup>48</sup>. Certs elèctrodes, com ara els de pH, sodi, amoníac o fluorurs, presenten, a més, durant l'estudi de les corbes de calibratge a diferents temperatures, l'anomenat **punt d'isopotencial**. Aquest punt és comú als diferents calibratges realitzats i correspon a un determinat valor d'activitat de l'ió per al que el potencial de la cel·la és independent de la temperatura. Això permet, en teoria, poder efectuar una correcció adequada respecte a la temperatura, com és força habitual en el treball amb elèctrodes comercials de pH. Dissortadament, per a la majoria dels elèctrodes selectius el punt d'isopotencial és desconegut o bé cau fora del rang de calibratge.

Adicionalment, la temperatura incideix sobre el valor del potencial proporcionat per l'elèctrode de referència (Ag|AgCl o calomelans), el qual ve determinat per la solubilitat d'una sal insoluble, que depèn fortament de la temperatura. Per totes aquestes raons, és recomanable que, durant el treball amb els elèctrodes selectius, els patrons i les mostres estiguin a una mateixa temperatura, particularment quan la tècnica potenciomètrica a emprar sigui la comparació directa.

### U La força iònica

La força iònica és una mesura de la concentració total d'ions presents a la dissolució de forma que l'aportació de cada espècie iònica ve regida per la seva càrrega [64]. Amb aquest concepte s'intenta superar el comportament no ideal de les solucions i establir la diferència entre les anomenades concentracions analítiques i concentracions efectives (activitat).

Matemàticament, la força iònica d'una dissolució (**I**) ja va ser definida per Lewis [250], al voltant de 1918, com

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots c_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

on  $c_i$  representa la concentració analítica de cada ió i  $z_i$  la seva càrrega.

Posteriorment, una vegada avaluat el valor de la força iònica de la dissolució, serà possible determinar els corresponents coeficients d'activitat  $f_i$  a partir dels diferents models presentats a la bibliografia<sup>49</sup>. És habitual utilitzar l'equació estesa

<sup>48</sup> El valor del pendent  $s$ , varia notablement amb la temperatura només si aquesta es modifica apreciablement. Per exemple, per a valors de temperatura (°C) de 0, 50 i 100 corresponen valors teòrics de pendent per a un ió monovalent (mV/dècada de concentració) de 54, 64 i 74.

<sup>49</sup> Molts models matemàtics han estat desenvolupats per calcular el valor del coeficient d'activitat d'un ió particular, sent els més emprats els corresponents a les equacions de Debye-Hückel (senzill i extès) i de Davies. El mètode de càlcul ha de ser convenient triat en funció del valor de la força iònica de la solució i la precisió requerida [250].

de Debye-Hückel, vàlida fins a solucions aquoses amb una força iònica de l'ordre de 0.1 M [4], segons la qual

$$\log f_i = \frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{1 + aBI^{1/2}}$$

Aquesta equació contempla les constants A i B, que depenen de constants físiques fonamentals, la constant dielèctrica del dissolvent i la temperatura (per a solucions aquoses a 25 °C, A = 0.512 i B = 0.328) i la grandària de l'ió a (en àngstrom).

Finalment, l'activitat d'un ió pot ser determinada mitjançant

$$a_i = f_i c_i$$

En solucions molt diluïdes, el coeficient d'activitat tendeix a la unitat de forma que els valors de concentració i activitat poden ser similars. A mesura que augmenta la concentració iònica de les espècies (i per tant de I), el coeficient d'activitat disminueix progressivament<sup>50</sup>.

Experimentalment és més convenient el treball amb concentracions que amb activitats. Per tal d'obtenir iguals coeficients d'activitat en patrons i mostres, és pràctica freqüent afegir a totes les solucions una sal concentrada no interferent, per tal que fixi i iguali la força iònica de totes elles. Aquest també d'ajust de força iònica és conegut com ISA (*Ionic Strength Adjustor*) i la seva composició ha de ser establerta en funció de les propietats químiques i la concentració de l'espècie a mesurar, la forma en què serà determinada i les condicions de treball més òptimes de l'elèctrode selectiu [251].

Mitjançant l'ajust de la força iònica, pot obtenir-se una descripció de la resposta de l'elèctrode en un ampli rang de concentracions,

$$E = \text{constant} + s \log a_i$$

$$E = \text{constant}' + s \log c_i$$

el que permet efectuar els calibratges, alternativament, sobre concentracions i no sobre activitats.

<sup>50</sup> En solucions iòniques molt concentrades, la tendència de disminució del coeficient d'activitat amb la força iònica s'inverteix, de forma que aquest pot ser superior a la unitat [64].

### U El pH

El valor del pH de la solució a mesurar ha de ser convenientment controlat per tal de minimitzar errors. D'una banda, els ions  $H^+$  o  $OH^-$  poden combinar-se amb l'analit i disminuir la concentració dels ions lliures en el medi. D'un altra, els propis ions de l'aigua poden resultar interferents per a l'elèctrode selectiu de treball, com succeeix, per exemple en la determinació de  $F^-$  en aigües a pH bàsics o de  $Na^+$  a pH àcids.

Altres vegades, és convenient fixar el pH de la solució per tal d'assegurar la conversió quantitativa d'ions o gasos en formes mesurables per l'elèctrode (com ocorre, per exemple, en la determinació de carbonats totals, on cal fixar un medi àcid per assegurar la total conversió a  $CO_2$ ).

En l'establiment de la zona de pH útil per a la mesura d'un determinat ió, resulta convenient realitzar l'estudi de la variació del potencial respecte a la variació de pH en solucions de concentració constant. El treball original on es recull aquest estudi data de 1958 [252] i els gràfics resultants, on es determinen les zones planes on la resposta de l'elèctrode no varia amb el pH, reben el nom del seu autor (gràfics de Reilley). Aquest comportament ha de ser conegut amb anterioritat a la utilització de l'ISE i, és per això que, per al cas d'elèctrodes selectius comercials, constitueix una de les dades que ha de proporcionar el fabricant.

En sistemes més complexos, on a més d'establir la força iònica calgui fixar el valor del pH i de possibles agents complexants, s'empren les solucions TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*). Moltes d'elles són conegudes des de l'aparició dels primers elèctrodes selectius i poden ser adquirides comercialment. Una relació de les més habituals i una descripció de llur composició, pot trobar-se en les recomanacions per al calibratge dels elèctrodes selectius efectuades per la IUPAC [251].

### U La contaminació

La utilització rutinària dels elèctrodes selectius en medis poc *nets*, per exemple durant la mesura de certes mostres reals de matriu complexa, pot conduir a la formació de dipòsits de diversa naturalesa sobre la membrana sensora. Aquest dipòsit pot incidir tant en la manca del necessari contacte entre la membrana i les solucions, com en la pèrdua gradual de la sensibilitat del dispositiu. Depenent del tipus de contaminació i la seva extensió, la resposta de l'elèctrode pot esdevenir inestable o inexistent.

Hi ha disponibles tota una sèrie d'actuacions experimentals per resoldre aquests problemes. Els dipòsits d'origen proteic poden ser eliminats per immersió de l'elèctrode en una dissolució de pepsina (1% p/v en HCl 0.1 M, 15 min). La presència de pel·lícules de greix es resol amb una dissolució detergent calenta o bé de metanol (en aquest cas avaluant la possibilitat de dissolució parcial de les membranes si aquestes són líquides). Finalment, si els dipòsits són d'origen inorgànic, és recomanable la utilització de solucions de  $Na_4EDTA$  (0.1 M, 15 min). En qualsevol cas, després de l'operació de rentat, ha de ser restablerta la possible

solució interna de referència i un preconditionament de les membranes abans de la seva utilització [253].

#### U El potencial de l'elèctrode de referència

El valor del potencial constant que ha de proporcionar l'elèctrode de referència està inclòs dins del terme constant de l'equació lineal que descriu el sistema potenciomètric. Per tal d'assegurar la seva constància, és imprescindible efectuar una correcta selecció de la solució interna de referència (solució de rebliment de l'elèctrode), en relació a l'aplicació analítica. Entre d'altres funcions, aquesta solució ha d'haver estat dissenyada per tal que les mobilitats iòniques dels seus ions minimitzin, dins del possible, el potencial d'unió líquida alhora que evitin les possibles interferències o contaminacions cap a la mostra. No hi ha una composició ideal per a aquesta solució però, en canvi, la utilització d'elèctrodes de referència de doble unió ofereix una àmplia llibertat de selecció a l'analista.

#### U El grau de complexació de l'analit

Els elèctrodes selectius responen a la concentració de l'ió lliure i cal tenir en compte la possible presència d'analit en forma complexada, el que pot conduir a un important error en la determinació de la concentració total d'aquest. Una de les formes d'alliberar l'analit és controlar el pH i així dissociar els possibles complexos amb protons o ions hidroxil. Per a un cas més genèric, cal preveure l'addició d'un agent descomplexant. Un conegut exemple és la determinació de l'anió fluorur en presència de certs cations, com ara  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ , que formen complexos amb aquest analit. En aquest cas, és recomanable l'addició de CDTA (àcid ciclohexilendiamintetracètic) que segrestarà l'ió interferent i permetrà alliberar l'analit.

#### c) Avantatges i inconvenients dels mesuraments potenciomètrics

Les tècniques potenciomètriques constitueixen tot un seguit de tècniques perfectament establertes i consolidades que competeixen amb avantatges sobre altres tècniques instrumentals, particularment dins del camp de l'anàlisi iònica.

En èpoques anteriors es considerava que la determinació de paràmetres generals en aigües com ara la conductivitat, el pH i la demanda biològica d'oxigen era suficient per assegurar un mínim nivell de qualitat. Actualment, les regulacions existents, tant respecte a les condicions d'abocaments com a la potabilitat de les aigües<sup>51</sup> fan necessària la determinació específica de moltes espècies químiques. En el cas de l'anàlisi dels compostos inorgànics en aigües, hi ha moltes metodologies desenvolupades per a espectroscòpia d'absorció atòmica i espectroscòpia d'absorció visible però, en ambdós casos, el treball experimental pot resultar complicat, lent i difícil d'automatitzar.

<sup>51</sup> A l'Estat espanyol, la qualitat de les aigües per al consum públic està regulada per la *Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público [90BOE]*, una vegada harmonitzada la legislació a les disposicions comunitàries. L'ordre de l'1 de juliol de 1987 va establir els mètodes oficials per a les anàlisis fisicoquímiques, i l'ordre del 27 de juliol de 1983 les normes per a les anàlisis microbiològiques.

Les tècniques potenciomètriques presenten tota una sèrie d'avantatges [62, 184]. Podríem destacar:

**U** els límits de detecció assolits són comparables als aconseguits amb d'altres tècniques espectroscòpiques, situant-se sovint dins de l'escala dels ppm o ppb,

**U** el procediment analític no es veu afectat pel color o la turbolesa de la mostra (circumstància crítica en altres metodologies),

**U** els resultats són prou ràpids (de segons a minuts),

**U** responen de manera lineal a la major part dels analits dins d'un ampli interval de concentracions (de 4 a 6 ordres de magnitud),

**U** les mesures són independents del volum de la mostra,

**U** la quantitat de mostra necessària pot arribar a ser molt petita (fins i tot 300  $\mu\text{L}$ )

**U** un tractament previ de la mostra és innecessari o resulta poc complex, podent-se efectuar mesuraments directes d'anions i cations molt habituals, tals com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , així com de gasos dissolts com  $\text{NH}_3$  o  $\text{CO}_2$ ,

**U** no es destrueix la mostra, ni s'introdueix una contaminació apreciable,

**U** mitjançant dissenys especials, poden efectuar-se mesuraments en medis habitualment inaccessibles (com ara a l'interior de les cèl·lules vives),

**U** la manipulació de la instrumentació és relativament senzilla i, per a certs controls rutinaris, no requereix de personal tècnic especialitzat,

**U** les tècniques presenten un cost relativament reduït,

**U** s'obtenen resultats fàcilment reproduïbles,

**U** hi ha una gran varietat de mètodes analítics disponibles, amb la possibilitat de triar entre diferents metodologies de treball,

**U** en determinats casos, és possible el treball de camp amb els elèctrodes selectius, atès que la instrumentació pot ser portàtil, el que elimina possibles fonts d'error degudes a la possible inestabilitat dels analits o al transport i posterior emmagatzematge de la mostra,

**U** l'estabilitat dels senyals i la rapidesa en la resposta permeten la mesura de certs paràmetres en continu (habitualment pH).

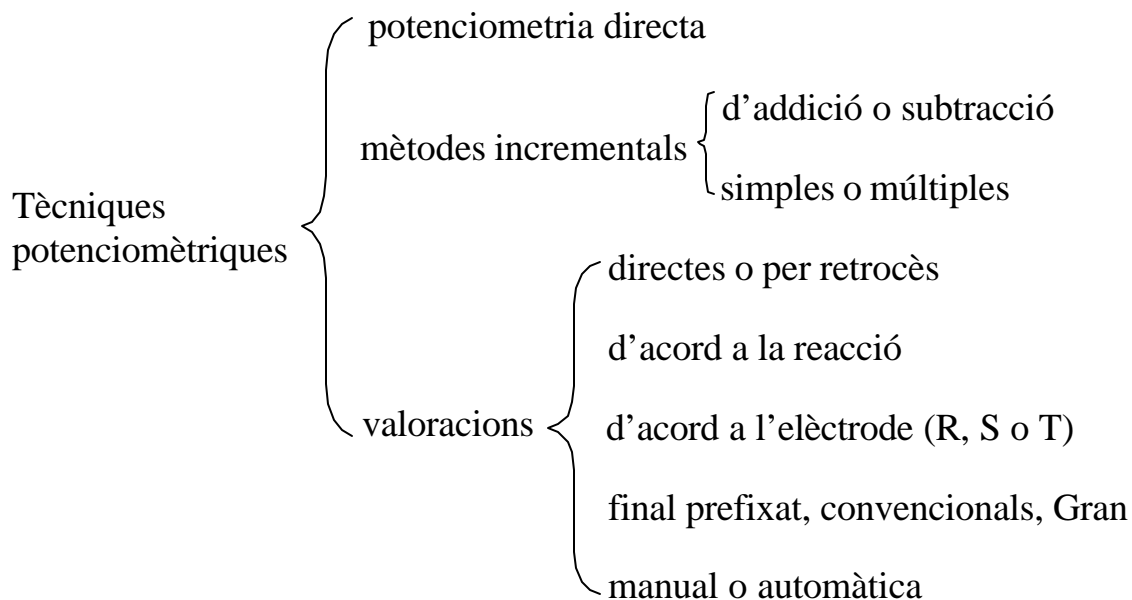
Els principals problemes derivats de l'ús dels elèctrodes selectius es poden concretar en: (a) la contaminació de la membrana amb proteïnes o d'altres



substàncies orgàniques o inorgàniques; (b) la possibilitat que certes espècies iòniques interfereixin; (c) la fragilitat d'alguns elèctrodes, i (d) la durada d'emmagatzematge limitada.

#### d) Classificació de les tècniques potenciomètriques

El treball amb els elèctrodes selectius permet la utilització de diverses estratègies. La figura 26 mostra una possible classificació de les tècniques de mesuraments potenciomètrics.



#### Figura 26

Classificació de les tècniques potenciomètriques.

La potenciometria directa i les valoracions convencionals varen ser les primeres tècniques emprades. Ha estat, a partir dels anys 70, que han estat posades a punt les altres metodologies. Els diferents mètodes difereixen, bàsicament, en el grau de precisió, exactitud i el temps requerit per a l'anàlisi. Generalment, el temps esmerçat es compensa amb l'obtenció d'una millor precisió [255].

L'elecció d'una o una altra tècnica vindrà en funció de variables com el tipus de mostra a analitzar, els requeriments de qualitat analítica exigits, la velocitat d'anàlisi o la possibilitat d'automatització de les mesures. Si hem de realitzar un gran nombre de determinacions de mostres de la mateixa espècie, el més convenient podria ser realitzar la mesura directa ja que, una vegada disposem de la corba de calibratge, la determinació de cada concentració serà molt ràpida. Si, en canvi, disposem només d'una mostra a analitzar o aquestes presenten una matriu complexa, la realització de la corba de calibratge no és adequada i els

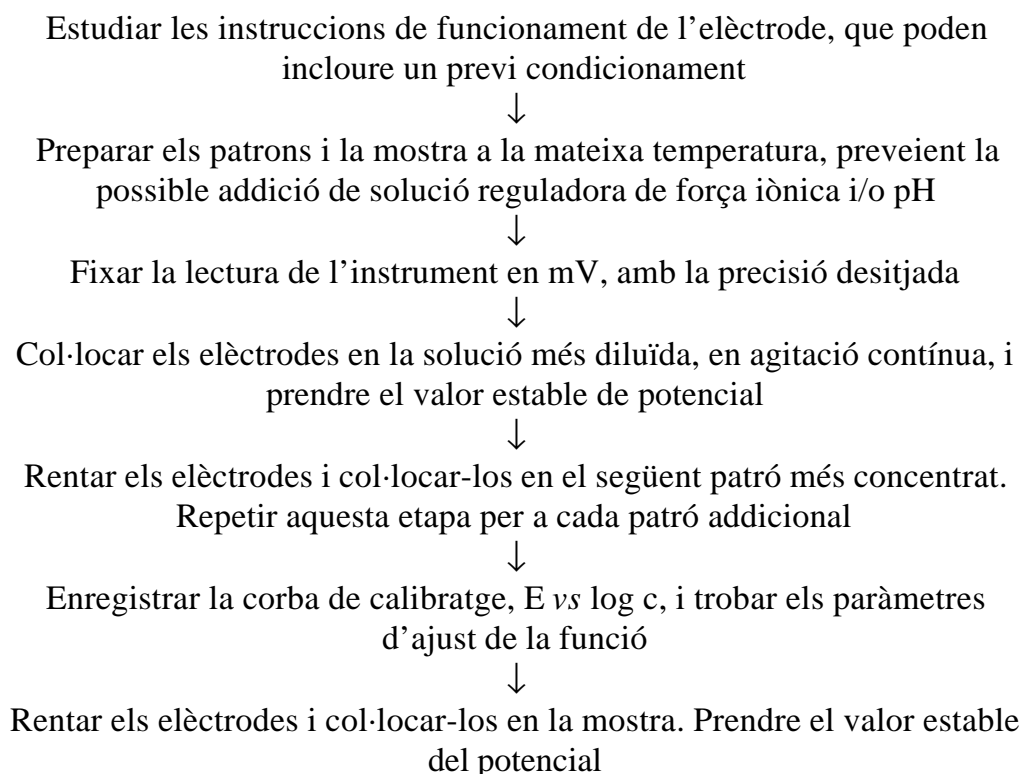
mètodes incrementals presenten clars avantatges. Finalment, si exigim una alta precisió, disposem de valoradors automàtics o bé no podem emprar un elèctrode selectiu a l'ió a determinar, les valoracions potenciomètriques són les ideals [185].

### 1.5.2. Potenciometria directa

La potenciometria directa (*standard calibration, direct measurement* per a d'altres autors) és un mètode que consisteix bàsicament en la comparació del potencial subministrat per les mostres a estudiar respecte al proporcionat, en igualtat de condicions, per patrons de concentració coneguda [236]. En essència, aquesta metodologia pressuposa l'absència de possibles interferents i el treball en la zona nernstiana de la corba de calibratge. Per tractar-se d'una tècnica de comparació, és crític que les mostres i els patrons de referència hagin estat tractats convenientment, de forma que s'asseguri el manteniment de la força iònica, la temperatura i les condicions de mesurament.

Experimentalment, la potenciometria directa pot dur-se a terme de dues formes diferents, bé preparant prèviament una corba de calibratge o bé, si el comportament del sistema de mesura és reproduïble, per comparació amb la resposta potenciomètrica proporcionada per un sol patró, de concentració propera a la de l'analit a la mostra.

En el primer cas, el protocol experimental segueix una sèrie d'etapes habituals [256]:





A partir de la corba traçada (mètode gràfic) o de l'equació ajustada (mètode analític), determinar la concentració de l'analit a la mostra

Una variació sobre el mètode estàndard indicat suposa la generació de la corba de calibratge emprant únicament un recipient de treball. En aquest cas, sobre un fons d'aigua destil·lada a la que ha estat afegida una possible solució reguladora, s'addicionen, progressivament i amb precisió, volums previstos de solucions patrons concentrades, de forma que s'assoleixi el rang de treball desitjat de l'elèctrode. Aquest procediment és conegut com a calibratge seriat (*serial calibration*). L'obtenció de la corba de calibratge presenta una sèrie d'avantatges complementaris, permetent un ampli estudi de la resposta de l'elèctrode, l'obtenció d'alguns dels seus paràmetres intrínsecs i l'estudi de les solucions fora de la zona lineal de treball.

Si, en canvi, pot assumir-se una resposta reproduïble de l'elèctrode indicador i que el valor de la concentració de la mostra ( $c_m$ ) està situat dins de l'interval lineal de treball de l'ISE, el procediment analític se simplifica notablement si es disposa d'una aproximació al valor del pendent de calibratge. En aquest cas, només serà necessari comparar la resposta de la nostra solució de mostra problema ( $E_m$ ) amb la generada per un patró ( $E_p$ ) que tingui una concentració ( $c_p$ ) propera a la de la mostra, suposant un determinat valor de la sensibilitat de l'elèctrode ( $s$ ). En concret,

$$E_p = \text{constant} + s \log c_p$$

$$E_m = \text{constant} + s \log c_m$$

$$\Delta E = E_p - E_m = s \log \left( \frac{c_p}{c_m} \right)$$

$$c_m = c_p 10^{\frac{\Delta E}{s}}$$

La potenciometria directa està especialment indicada per a aquelles mostres en les que l'ió a mesurar es troba en un estat no complexat o bé pot ser, per mitjà d'un tractament adequat, descomplexat<sup>52</sup>. També ho està quan calgui treballar amb moltes mostres en un temps limitat i la concentració d'aquestes estigui situada dins d'un rang ampli de valors o en la zona corba de la funció de calibratge, a nivells baixos de concentració (*low-level measurements*).

<sup>52</sup> En certes ocasions, però, pot ser emprada igualment la tècnica si hom pot assegurar que una fracció constant de l'analit es manté constant en les mostres i patrons [255].

La major dels elèctrodes selectius han estat emprats seguint aquesta tècnica. El mètode de mesurament és atractiu i proporciona suficient grau de precisió en moltes aplicacions de control rutinari.

El principal avantatge d'aquesta metodologia rau en la simplicitat d'operació i el reduït temps d'anàlisi necessari (de dos a tres minuts), sent particularment adequat en sistemes de mesura en flux continu, on poden ser monitoritzades fins i tot més de 100 mostres per hora. Com a inconvenient, la precisió pot ser inferior al d'altres tècniques potenciomètriques, encara que se sol mantenir al llarg de tota la zona lineal de treball. Els resultats, però, poden millorar-se de forma apreciable si es procedeix a un manteniment controlat de certes variables experimentals, com ara la temperatura, el grau d'agitació i el potencial d'unió de l'elèctrode de referència [255]. També ha estat recomanat l'ús de les tècniques quimiomètriques de tractament de dades, per tal d'augmentar les possibilitats del tractament estadístic de la corba de calibratge obtinguda [237].

### 1.5.3. Mètodes incrementals

Els mètodes incrementals agrupen a tota una sèrie de metodologies desenvolupades amb la intenció de reduir els errors ocasionats per les possibles variacions de temperatura, força iònica, matrius complexes i grau de complexació de l'analit, quan es comparen les respostes entre els patrons i les mostres.

Aquests mètodes han estat àmpliament aplicats dins de l'anàlisi instrumental [250], particularment en les tècniques electroanalítiques i espectroscòpiques, admetent tota una sèrie de variacions en la seva implementació [257].

A diferència de la potencimetria directa, on per a cada valor de la mesura de potencial pot assignar-se un valor de concentració, en aquests mètodes es requereix d'un mínim de dues lectures de potencial per avaluar la concentració de la mostra. Un altre inconvenient addicional és que cal saber la concentració aproximada de la mostra per tal de dissenyar convenientment l'increment a efectuar.

De forma general, aquests mètodes consisteixen en la determinació dels diferents potencials ocasionats quan es modifica la concentració de l'espècie mesurada en una solució (mostra o patró) per addició d'un o més volums d'una altra solució (patró o mostra). En funció del disseny de les addicions, les possibilitats generades per l'esquema mostrat són diverses (taula 18), provocant un augment de l'analit a determinar (tècniques additives) o bé una disminució si té lloc una reacció específica (tècniques subtractives).

**Taula 18**

Classificació dels mètodes incrementals.

Mètode incremental	Solució inicial	Solució afegida	Reacció
Addició de patró	mostra	patró	no
Addició de mostra	patró	mostra	no
Subtracció de patró	mostra	reactiu patró	si
Subtracció de mostra	reactiu patró	mostra	si

Una altra classificació, basada en un criteri independent a l'exposat, considera aquests mètodes com simples o múltiples, d'acord al nombre d'addicions efectuades (dues o més). Per això, és fàcil trobar-se a la bibliografia la denominació de certes tècniques com a "addició simple de patró" o "subtracció múltiple de mostra", per exemple.

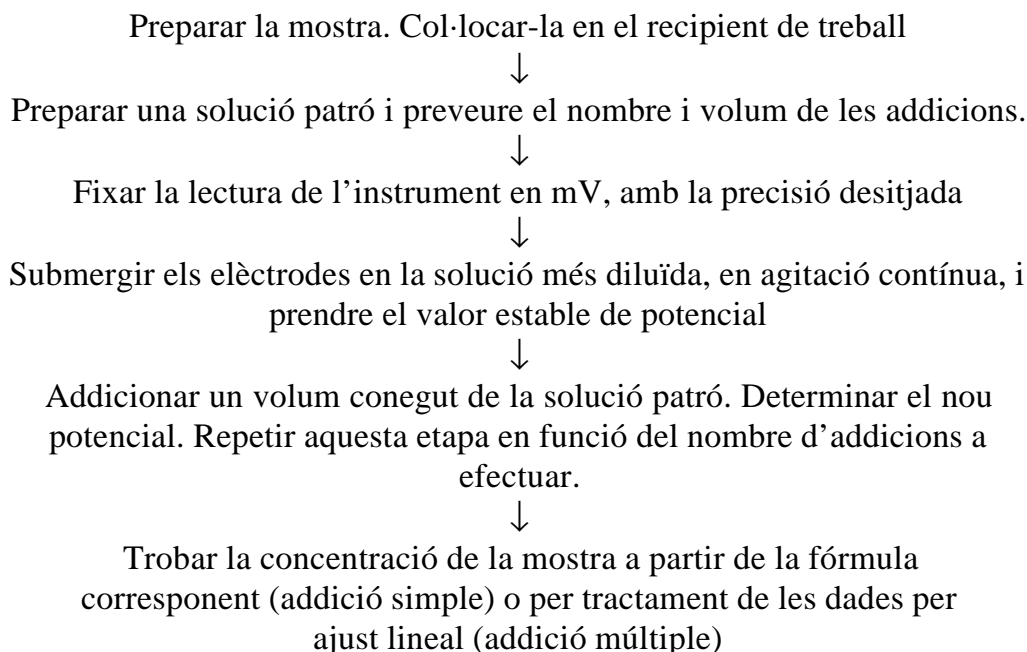
L'elecció del procediment analític depèn de variables com el temps d'anàlisi i la precisió requerida, però també de les característiques pròpies de la mostra i la disponibilitat d'elèctrodes selectius. En concret,

- (a) l'addició de patró (*standard addition, known addition*) és comunament emprada en la mesura rutinària de mostres, en mostres que contenen un excés d'agents complexants o matrius molt diferents a la dels patrons de treball o, finalment, quan es determinen espècies que presenten dificultats en ser valorades com, per exemple,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{NH}_3$ ,
- (b) l'addició de mostra (*sample addition, analyte addition*) és suggerida per minimitzar els efectes de matrius complexes en mostres reals, en mostres que tenen una diferència de temperatura important amb els patrons o en mostres que presenten alta concentració o viscositat (per exemple, la determinació de clorurs en concentrats alimentaris de tomàquet),
- (c) la subtracció de patró (*standard subtraction, known subtraction*) s'aplica quan és difícil disposar de solucions patrons de l'ió d'interès estables (per exemple la determinació de  $\text{S}^{2-}$  per addició de patrons de  $\text{Ag}^+$ ),
- (d) la subtracció de mostra (*sample subtraction, analyte subtraction*) és recomanable quan no es disposa d'un elèctrode selectiu a l'espècie a determinar, però sí d'un altre que respon a un reactiu que interacciona amb ella. Aquest és el cas de la determinació de  $\text{Th}^{4+}$ , addicionant una mostra que el conté sobre una solució patró de fluorur en la que ha estat submergit un ISE a  $\text{F}^-$ .

En qualsevol d'aquests mètodes és d'esperar una precisió (en forma de reproductibilitat) entre l'1-2 %, consums de reactiu o patró de l'ordre de 2-5 ml/mostra i temps d'anàlisi de 20-40 segons (increment simple) o 1-3 minuts

(increment múltiple) emprant instrumentació comercial. Un avantatge addicional d'aquests equips és que faciliten l'obtenció del resultat final de forma traçable<sup>53</sup>, sota compliment de les bones pràctiques de laboratori [259].

Dels mètodes relacionats, l'addició de patró constitueix el mètode més comunament emprat. En aquest cas, una o més addicions d'una solució patró que conté l'anàlit a determinar a la mostra, són efectuades sobre la solució problema. Els volums de patró afegits solen ser petits, per tal de minimitzar els efectes de dilució [6]. Un esquema de treball molt freqüent és el següent:



En el cas d'una addició simple de patró, la determinació de la concentració de la mostra problema ( $c_m$ ) requerirà del valor de dos potencials (el corresponent a la solució inicial  $E_1$  i el corresponent a la solució final  $E_2$ ), els volums de mostra inicial ( $V_m$ ) i de patró afegit ( $V_p$ ), el valor de la sensibilitat de l'elèctrode selectiu ( $s$ ) i la concentració del patró ( $c_p$ ):

$$E_1 = \text{constant} + s \log c_m$$

$$E_2 = \text{constant} + s \log \left[ \frac{c_m V_m + c_p V_p}{V_m + V_p} \right]$$

<sup>53</sup> S'entén per **traçabilitat** la propietat per la qual és possible relacionar el resultat d'un mesurament, amb una incertesa establerta, amb els patrons corresponents a través d'una cadena ininterrompuda de comparacions [258].

considerant la relació de volums entre el patró i la mostra com  $\rho$ ,

$$\rho = \frac{V_p}{V_m}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = s \log \left[ \frac{c_m + \rho V_p}{(1 + \rho) c_m} \right]$$

Finalment,

$$c_m = \frac{\rho c_p}{(1 + \rho) 10^{\Delta E/s} - 1}$$

Una simplificació de la darrera equació és emprada en anàlisis de rutina si el volum de patró afegit és fixa, per exemple, al 10 % del volum de mostra. Assumint aquesta situació,  $\rho$  passa a ser una constant experimental i podem definir una proporcionalitat entre la concentració de la mostra i la del patró,

$$k = \frac{\rho}{(1 + \rho) 10^{\Delta E/s} - 1}$$

per tant,

$$c_m = k c_p$$

Aquesta darrera expressió resulta molt pràctica si es disposa de taules adequades per als diferents casos (ions monovalents, divalents). Aleshores, a partir de la diferència entre les lectures de potencial experimentals  $\Delta E$ , si assumim els corresponents valors de  $s$  teòrics, es podrà determinar  $k$  i, d'aquí el valor de  $c_m$  [185].

Si, en canvi, el mètode emprat ha estat l'addició múltiple de patró, podem considerar l'equació corresponent al potencial de la solució inicial i les corresponents a les successives addicions de patró:

$$E_1 = \text{constant} + s \log c_m$$

$$E_i = \text{constant} + s \log \left[ \frac{c_m V_m + c_p V_p}{V_m + V_p} \right]$$

$$\Delta E = E_i - E_1 = s \log \left[ \frac{c_m V_m + c_p V_p}{V_m + V_p} \cdot \frac{1}{c_m} \right]$$

$$10^{\Delta E/s} = \frac{c_m V_m + c_p V_p}{V_m + V_p} \cdot \frac{1}{c_m}$$

considerant ara, com a volum total del sistema  $V_t$

$$V_t = V_m + V_p$$

$$V_t 10^{\Delta E/s} = \frac{c_m V_m + c_p V_p}{c_m}$$

$$V_t 10^{\Delta E/s} = V_m + \frac{c_p}{c_m} \cdot V_p$$

Aquesta funció representa una recta d'ordenada  $V_m$  i pendent  $c_p/c_m$ . Quan la funció val zero (intersecció amb l'eix d'abscisses),

$$V_m c_m = -V_p c_p$$

aleshores, el volum de patró afegit, corresponent a l'equació anterior i determinat per regressió lineal, llegit amb el signe canviat, conté exactament la mateixa quantitat d'analític que hi ha present a la mostra. La concentració de la mostra problema serà, per tant,

$$c_m = -\frac{V_p c_p}{V_m}$$

L'addició múltiple permet poder realitzar una estimació del valor del pendent de calibratge a partir de les dades experimentals obtingudes, en poder disposar d'un nombre d'equacions  $E_i$  vs  $c_m$  suficients. Aquest procediment, encara que estalvia la necessitat de realitzar prèviament una corba de calibratge per determinar el valor de  $s$ , pot conduir a una pèrdua de la precisió [120]. Velinov [260] ha presentat una nova metodologia experimental en la que, en un únic experiment, realitza un procés de calibratge de l'elèctrode i determina la concentració de la mostra per addició múltiple del patró. Aquest mètode híbrid (*hybrid multiple standard additions*) inclou un tractament posterior de les dades en les que, mitjançant un procés iteratiu de càlcul, modelitza per mínims quadrats els valors experimentals a l'equació de Nernst.



Un darrer avantatge consisteix en la possibilitat de determinar dos o més analits simultàniament, si estan disponibles els corresponents elèctrodes selectius i els ions no interfereixen mútuament (per exemple  $F^-$  i  $Cl^-$ ). En aquest cas, les solucions estàndards han de contenir les dues espècies i pot aconseguir-se una alta velocitat d'anàlisi (15 mostres/hora) [261].

Quant a la precisió dels mètodes d'addició coneguda, Mascini va publicar un estudi basat en la propagació de la incertesa en relació al valor del pendent de calibratge i les variables de l'addició (volums, concentracions). D'acord a aquestes consideracions conclou una regla pràctica per minimitzar els errors, segons la qual en el mètode d'addició de patró la variació de potencial hauria d'estar comprès entre 10 i 30 mV per a ions monovalents i entre 5 i 15 mV per a ions divalents [255]. Un segon estudi de Longhi i col·laboradors [262], mostra com determinar les condicions particulars d'un esquema d'addició per tal de minimitzar l'error experimental.

El tractament matemàtic a emprar en l'elecció de les altres tècniques incrementals és semblant a l'exposat per als casos més habituals. Una relació de les equacions particulars a aplicar pot trobar-se en textos especialitzats [185, 236].

#### 1.5.4. Valoracions

Les valoracions són conegudes en el camp de la química analítica des de fa segles. Decroizilles, ja en 1791, va emprar per primera vegada un tub de vidre calibrat per determinar el contingut del colorant anyil a partir de la reacció amb aigua clorada. Posteriorment, Gay Lussac, Liebig i Mohr van posar a punt diverses tècniques analítiques, algunes de les quals són encara d'ús freqüent. Darrerament, l'aparició d'instrumentació que permet efectuar el procés analític de forma automàtica i amb un tractament de dades incorporat, ha revolucionat l'ús de les tècniques de valoració en el camp industrial, biomèdic i ambiental [186, 263-264].

Una valoració (*titration*) consisteix en la determinació quantitativa d'una substància mitjançant la seva reacció amb una altra substància estàndard. Es tracta, per tant, d'un mètode estequiomètric. En funció de quin sigui el senyal analític emprat en l'avaluació del punt final de la reacció, convencionalment es diferencia entre els diferents tipus de valoració, com ara les conductimètriques, columbimètriques o potenciomètriques entre d'altres. En aquest sentit, respecte a la volumetria clàssica que empra indicadors visuals, les valoracions potenciomètriques utilitzen els elèctrodes per determinar el punt final de la reacció.

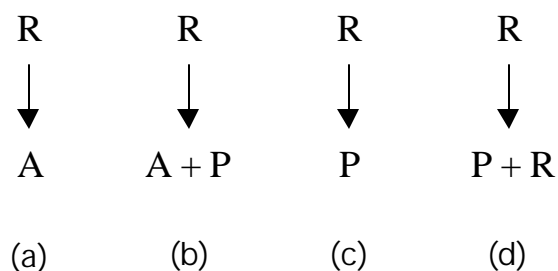
En el cas de les valoracions potenciomètriques, la metodologia habitual consisteix en col·locar una solució patró de concentració perfectament coneguda ( $R$ , reactiu) en una bureta i en afegir volums creixents i controlats d'aquesta solució sobre el

recipient de valoració que conté l'analit (A)<sup>54</sup>. La reacció conduirà a la formació d'un producte de la reacció (P) i la seva evolució serà estudiada a partir dels potencials experimentals enregistrats enfront al volum afegit, els quals hauran de permetre la localització del punt final de la valoració.

La reacció bàsica, per tant, pot ser descrita com:



i, en relació al grau de desenvolupament d'aquesta, podem diferenciar quatre situacions diferents comparant el valor del volum afegit (V) respecte al d'equivalència ( $V_{eq}$ ) previst (figura 27).



**Figura 27**

Evolució d'un procés de valoració potenciomètrica: (a) situació inicial,  $V = 0$ ; (b) abans del punt d'equivalència,  $V < V_{eq}$ ; (c) en el punt d'equivalència,  $V = V_{eq}$ ; (d) passat el punt d'equivalència,  $V > V_{eq}$ .

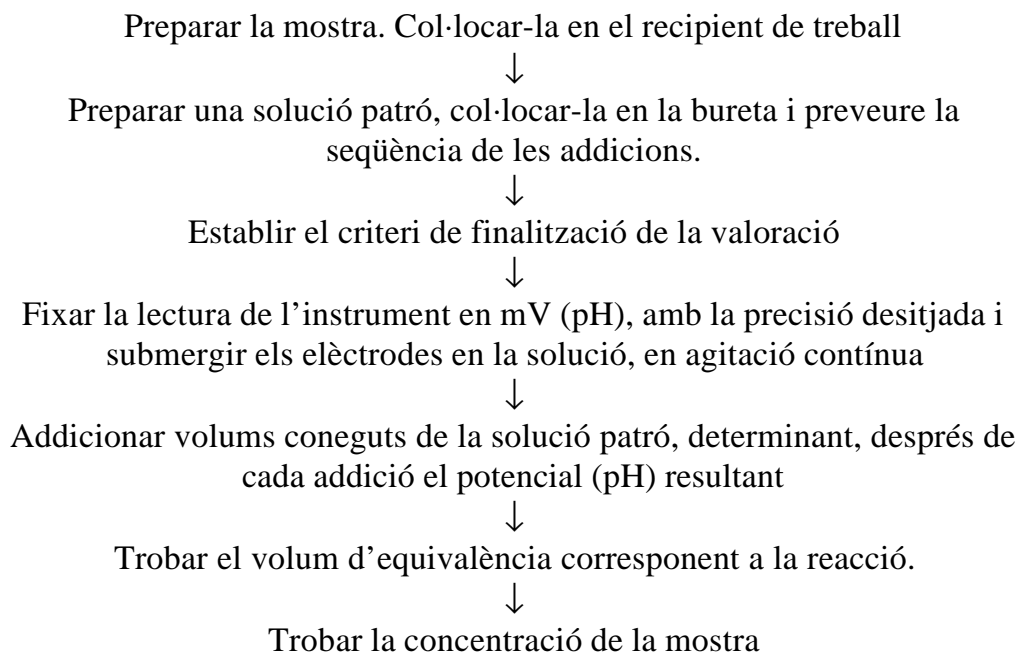
El potencial enregistrat (o pH)<sup>55</sup> evoluciona al llarg de la valoració com a conseqüència de la variació en la composició del sistema. Al començament de la valoració, el potencial varia de forma mínima, en la zona del punt d'equivalència té lloc una variació brusca del potencial i, finalment, després d'aquest, en presència d'un excés de la solució patró afegida, torna a estabilitzar-se el senyal analític.

Una vegada acabada la valoració, si és coneguda l'estequiometria de la reacció o, d'una altra manera, les quantitats relatives de R i A que reaccionen, podrà determinar-se la quantitat d'A present a la mostra.

El transcurs d'una valoració potenciomètrica sol seguir el mateix protocol experimental, que pot representar-se de la següent forma:

<sup>54</sup> El procés invers, és a dir, l'addició progressiva de la solució que conté l'analit sobre la solució de concentració coneguda, és rarament aplicat, excepte per a valoracions d'estandardització [47].

<sup>55</sup> Les lectures corresponents a la valoració s'efectuen en mV, tret del cas de sistemes àcid-base on el potenciòmetre pot presentar la mesura resultant en unitats de pH.



Dins d'aquestes etapes, per a mostres reals, pot ser crítica la preparació de la mostra per tal de condicionar-la a la reacció analítica. En aquest cas, els tractaments a utilitzar són els habituals en l'anàlisi quantitativa i dependran fonamentalment de l'estat en que es troba la mostra. Els tractaments comuns per a mostres líquides poden incloure etapes d'oxidació, de reducció, de formació de complexos, de descomposició, etc. Per a mostres sòlides són habituals les etapes de dissolució, extracció i digestió, principalment. Finalment, per a mostres gasoses, el més corrent és aconseguir la seva solubilització en un dissolvent adequat.

Una valoració potenciomètrica ha de reunir una sèrie de requisits per tal de poder ser implementada amb èxit [263, 265]. Aquests requeriments fan referència a l'analit present a la mostra, al reactiu de valoració, al dissolvent seleccionat, a la reacció implicada i a les condicions de mesurament (taula 19).

Les valoracions potenciomètriques presenten certs avantatges:

**U** en primer lloc, i respecte a les valoracions clàssiques, la determinació no requereix d'indicadors visuals per localitzar el punt final, de forma que les mostres poden presentar terbolesa o color,

**U** poden ser mesurades espècies iòniques de les que no es disposa d'un elèctrode selectiu si són seleccionades la reacció de determinació i l'elèctrode selectiu convenientment.

**Taula 19**

Requeriments exigibles a una valoració potenciomètrica.

Paràmetre	Requeriment
l'analit	- ha d'estar en forma "valorable" - ha de ser completament dissociable, transformable en la seva forma iònica
el reactiu	- la seva concentració ha de ser perfectament coneguda i determinable - ha de ser estable per tal de poder ser emprat durant un prolongat període
el dissolvent	- ha de dissoldre completament l'analit i el reactiu. - ha de poder incrementar la reactivitat de la mostra quan ho requereixi
la reacció	- ha de ser coneguda, amb una estequiometria definida - ha de tenir un nivell d'interferències baix per reaccions secundàries - ha de poder desenvolupar-se completament i amb rapidesa
la mesura	- ha de ser reproduïble, exacta i ràpida

**U** el seguiment de la reacció (monitorització) a partir del potencial (pH) experimental proporciona una valuosa informació sobre el sistema químic. Així, serà possible obtenir dades sobre la substància (avaluació del seu equivalent-gram, nombre de protons valorables), l'estequiometria de la valoració, o l'equilibri (constants d'equilibri, valors de  $pK_a$ ) a partir de la corba de valoració obtinguda [250] o mitjançant la utilització de programes informàtics desenvolupats a tal efecte [237],

**U** una adequada anàlisi de les dades experimentals generades pot permetre no solament la determinació quantitativa de la mostra sinó també l'avaluació dels paràmetres propis de l'elèctrode selectiu. Ivaska, ha desenvolupat un mètode computacional per a la determinació simultània del volum d'equivalència i la sensibilitat de l'elèctrode, podent determinar la concentració de les mostres problemes amb errades situades dins del 0.5 - 2% [266],

**U** és un dels processos de mesura amb ISEs més fàcilment automatitzable i en aquest cas és d'esperar que la precisió de la tècnica sigui millor del 0.5 %. Aquesta és una de les característiques més apreciades d'aquesta metodologia ja que, per exemple, respecte a les determinacions per potenciomètria directa, les valoracions poden arribar a ser 10 vegades més precises [186],

**U** el disseny de la valoració, en relació al tractament de les dades posterior, és prou versàtil, sent possible la localització del punt final de la reacció per mitjà de diverses estratègies sense necessitat, com esdevé en determinades metodologies, d'arribar-hi.

L'ús de les valoracions està, però, limitat al possible coneixement d'una reacció útil que permeti la quantificació, als reactius disponibles i a l'existència d'un elèctrode selectiu adequat per seguir la valoració.

Molts són els criteris que, de forma independent, ajuden a classificar els diferents tipus de valoracions.

a) En relació al nombre d'etapes

Una primera classificació de les valoracions distingeix entre les valoracions *directes* i les anomenades *per retrocés*. En el primer cas, el reactiu addicionat des de la bureta reacciona directament amb l'analit de la mostra de forma que el procés de valoració té lloc en una única etapa. Si, en canvi, per tal d'assegurar la quantitat o altres condicionaments de la reacció, s'efectua prèviament l'addició d'un excés de reactiu i el que es valora no és l'analit present inicialment sinó l'excés resultant que no ha reaccionat amb la mostra, ens trobarem en el segon cas [267].

b) En relació a la reacció que té lloc

En relació al tipus de reacció que té lloc, també és freqüent diferenciar entre les valoracions àcid-base, d'oxidació-reducció (redox), de precipitació o de formació de complexos.

Les valoracions àcid-base són molt freqüents i estan basades en la utilització dels elèctrodes combinats de vidre que permeten, amb molta seguretat, la determinació de la puresa de substàncies àcides o bàsiques o la quantificació d'aquestes espècies en tot tipus de matrius, com ara aliments, aigües, fàrmacs, etc. Els baixos nivells de concentració de l'espècie a determinar i les constants d'equilibri molt petites dificultaran l'establiment del punt final de la valoració.

En les valoracions redox l'estat d'oxidació de certes espècies canvia com a conseqüència de l'addició incremental d'un reactiu oxidant o reductor. L'elèctrode utilitzat en aquests sistemes és el de platí combinant i, per la seva naturalesa, com ja ha estat indicat anteriorment, no hauria de ser considerat com a elèctrode selectiu.

Les valoracions de precipitació són aquelles que condueixen a la formació d'una substància insoluble per mitjà de la reacció entre el reactiu valorant i l'analit. En relació a la naturalesa d'aquest precipitat són emprats diferents tipus d'elèctrodes selectius, sent de destacar l'ampli d'ús dels elèctrodes de Ag i Cl<sup>-</sup> (en la determinació d'halogenurs) o de tensioactius<sup>56</sup>. L'èxit en aquestes determinacions

---

<sup>56</sup> Habitualment, en funció de les espècies que reaccionen i del medi de reacció (particularment aigua), els compostos formats per associació d'un anió surfactant i un catió surfactant són insolubles. En altres medis, com cloroform, aquesta associació comporta la formació de parells

depèn de factors com el baix límit de detecció de l'elèctrode, la solubilitat del precipitat, l'estequiometria de la reacció analítica que té lloc i la possible presència d'altres espècies que puguin ser precipitades simultàniament amb el reactiu de valoració.

El darrer grup de valoracions està constituït per les reaccions complexomètriques. En aquestes reaccions té lloc la formació d'un complex entre l'analit i el reactiu valorant. La idoneïtat d'aquestes està relacionada amb un baix límit de detecció de l'elèctrode selectiu, el valor de la constant de formació del complex i la possible presència d'altres ions que puguin competir amb l'agent complexant o interferir amb l'elèctrode. Adoptant un punt de vista més general, de vegades són incloses en aquesta categoria les anteriorment descrites reaccions àcid-base [236].

Alternativament, en ocasions les reaccions s'agrupen en relació al medi de reacció i s'especifica si la reacció ha tingut lloc en un medi aquós, parcialment aquós o orgànic.

#### c) En relació al tipus d'elèctrode emprat

Quant a l'elèctrode selectiu seleccionat, aquestes poden ser considerades com a valoracions S, T o R. Aquestes inicials corresponen a *sample* (mostra), *titrant* (solució valorant) o *reagent indicator* (reactiu indicador) i indiquen quina és l'espècie a la que respon l'elèctrode emprat en la determinació.

En les valoracions S l'elèctrode selectiu respon a l'analit present a la mostra. L'addició contínua del reactiu de valoració fa disminuir progressivament la concentració de l'analit lliure, el que d'acord a la l'equació de resposta de l'elèctrode suposa una progressiva variació del potencial mesurat. En la zona d'equivalència l'activitat de l'analit es redueix a un valor determinat, degut al valor de la constant d'equilibri corresponent (dissociació del complex, producte de solubilitat, etc.) i una variació de potencial significativa (habitualment de l'ordre alguns centenars de mV) assenyalarà la localització del volum d'equivalència de la valoració. Les substàncies que poden mesurar-se directament amb l'elèctrode són, per tant, potencialment determinables per valoració S, si hom disposa d'un adequat reactiu (complexant o precipitant) que interaccioni amb l'analit.

En les valoracions T, l'elèctrode respon a la presència del reactiu de valoració. Després de les primeres addicions, l'elèctrode proporcionarà un potencial determinat per la concentració de l'espècie lliure present a la dissolució, originada per la dissociació de l'agrupació formada amb l'analit. És just prop del punt d'equivalència on tindrà lloc una variació notable del potencial ja que l'espècie addicionada incrementarà la seva concentració de forma important. Les valoracions T permeten la determinació d'un gran nombre de substàncies que no

---

iónics solubles, propietat emprada en la quantificació de molts tipus de tensioactius (mètode d'Epton) [267].

poden ser llegides directament per l'ISE. Alguns exemples estan constituïts per la valoració de sulfats amb Pb (II) emprant un ISE a Pb<sup>2+</sup>, la d'Al (III) amb fluorurs emprant un ISE a F<sup>-</sup> o la determinació d'agents complexants com ara EDTA, NTA o TPP<sup>57</sup> amb una solució de Cu (II) i un ISE de Cu<sup>2+</sup>.

Un cas diferent és el constituït per les valoracions tipus R. Aquí l'estratègia consisteix en emprar un elèctrode selectiu que respon a un reactiu indicador, afegit prèviament a la valoració, en el medi de reacció. La solució valorant ha de poder interaccionar adequadament tant amb el reactiu indicador com amb la solució valorant, de forma que per anàlisi dels diferents punts d'equivalència aconseguits sigui possible determinar el consum de solució valorant relacionat amb l'anàlisi. Un exemple està constituït per la determinació de Ni (II) amb tetraetilenpentamina (TEPA) emprant com a reactiu indicador una solució de Cu (II) i com a sensor un ISE a Cu<sup>2+</sup> [236]. Aquestes valoracions són, de fet, les menys freqüents.

d) En relació al tractament de dades emprat per localitzar el punt final de la valoració

El disseny del sistema de valoració depèn, en gran mesura, del procediment experimental elegit per fer el tractament posterior de les dades. Podem distingir els següents casos:

#### U Punt final prefixat

Consisteix en la valoració, habitualment duta de forma automàtica, on el reactiu és addicionat fins a assolir un valor programat de lectura (pH, mV) al qual se li considera, a efectes de càlcul, com a punt final de la reacció.

És escassament emprat, excepte en els casos on: (a) les normes oficials d'anàlisi indiquen clarament les condicions de treball d'aquesta forma i la seva obligatorietat; (b) els protocols de control de qualitat industrial ho especifiquen, o (c) el punt final de la valoració no estigui clarament establert i sigui prefixat. En general és aplicable si la lectura és suficientment reproduïble en el punt final considerat i ve acompanyada per un gran salt previ de potencial. Alguns mètodes oficials recullen algunes d'aquestes metodologies, per exemple en la determinació de clorurs a un potencial prefixat de punt final o en la determinació de l'acidesa total fins a pH neutre en vins [268] i, també, en la determinació de l'alcalinitat en aigües o residus [254].

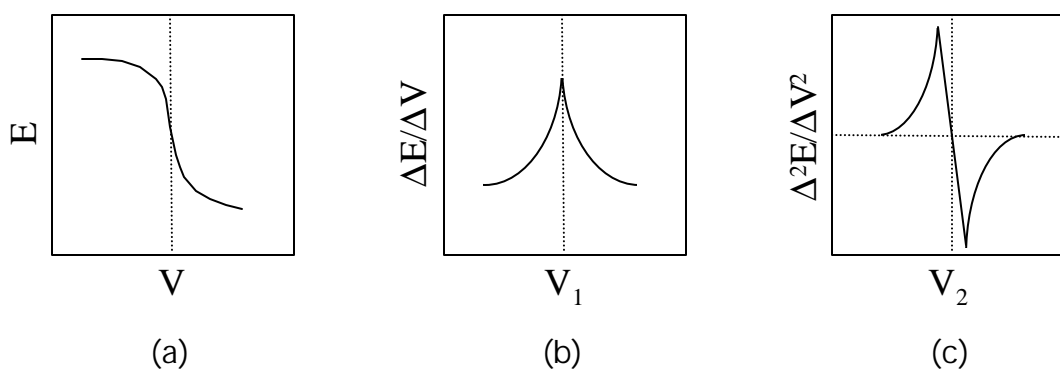
#### U Convencional

Actualment, és emprada poques vegades la localització del punt final d'una valoració potenciomètrica per mètodes gràfics manuals. En el cas de la presa

<sup>57</sup> EDTA, NTA i TPP són els acrònims corresponents a àcid etilendiamintetracètic, àcid nitrilotriacètic i tripolifosfat, respectivament.

discreta i manual de parells de valors  $E$  (pH) vs volum, la representació gràfica és realitzada únicament per tal de localitzar *a grosso modo* el volum d'equivalència i comprovar si la forma de la corba de valoració és l'esperada. En el cas de sistemes automàtics que enregistren la corba de valoració, el més habitual és que els mateixos equips incorporin instruccions per tal d'establir, amb algorismes propis de càlcul, el valor corresponent al punt d'equivalència.

En aquest apartat, per *convencional* s'entén la realització de la valoració potenciomètrica de forma manual, mitjançant un recull suficient de dades i el tractament matemàtic per primera i segona derivada, que permetin la localització del punt final d'una forma precisa i objectiva. La figura 28 mostra les representacions gràfiques de les funcions obtingudes a partir de les dades originals i el tractament successiu indicat.



**Figura 28**

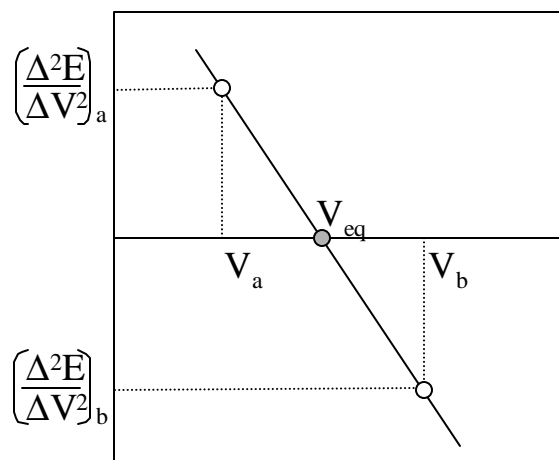
Diferents gràfics resultants del tractament de les dades per derivades: (a) Funció original experimental; (b) primera derivada; (c) segona derivada.

És força conegut el tractament matemàtic que condueix a l'obtenció d'aquestes corbes [64, 235], i no hi serà desenvolupat. El volum d'equivalència de la funció original està situat en el seu punt d'inflexió, on coincideix la màxima variació de pendent. Aquest punt correspon al màxim de la primera derivada i al valor nul de segona derivada (canvi de concavitat-convexitat a la funció inicial). Donat que habitualment solament es disposa d'un nombre limitat de parells de dades, és poc probable que pugui disposar-se del valor màxim corresponent a la primera derivada i s'hagi de recórrer, per tant, a la interpolació de la funció de la segona derivada a valor zero com aproximació al valor del volum d'equivalència buscat. En aquest cas, únicament dos punts de la funció original situats per sobre i dos per sota del valor del punt d'equivalència seran imprescindibles per calcular aquest volum. Finalment, a partir de la funció corresponent a la segona derivada, si  $a$  i  $b$  són els punts situats just abans i després del canvi de signe de la segona derivada



(figura 29), el volum d'equivalència ( $V_{eq}$ ) es trobarà a partir de l'equació següent, corresponent a la interpolació amb l'ordenada zero:

$$V_{eq} = V_a + \frac{\left| \left( \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_a \right|}{\left| \left( \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_a \right| + \left| \left( \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_b \right|} (V_b - V_a)$$



**Figura 29**

Càlcul del punt d'equivalència a partir de la segona derivada.

## U Gran

En el cas anterior, la determinació del volum d'equivalència tenia en compte únicament la informació experimental situada a l'entorn d'aquest valor, zona justament on l'estabilització de les lectures pot presentar problemes. Els gràfics de Gran (*Gran's plot*) [269-270] estan basats en un tractament particular de les dades experimentals, de forma que és la informació que resideix en els punts relativament allunyats al volum d'equivalència la que determina el seu valor [270]. De fet, les valoracions dissenyades amb aquest tractament numèric (valoracions de Gran), poden ser considerades com a mètodes incrementals d'addició múltiple de subtracció de patró [256].

El mètode consisteix en la linealització de la corba de valoració mitjançant una senzilla funció que, per extrapolació posterior, permet determinar  $V_{eq}$ . Tal com ja ha estat mostrat, la concentració de l'anàlit  $c_m$  és proporcional a l'antilogaritme de la relació existent entre el potencial i el pendent de calibratge,

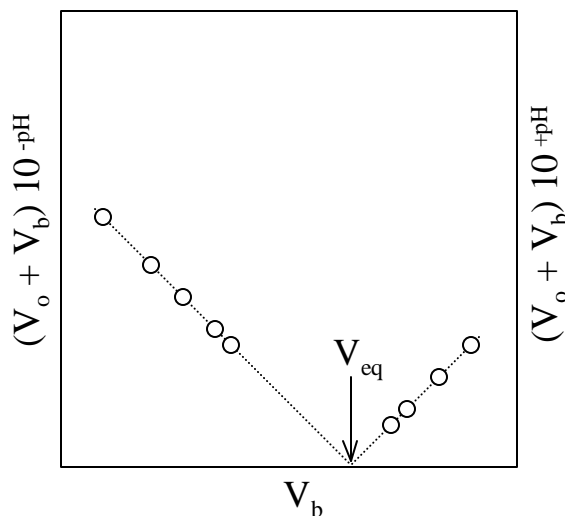
$$E_1 = \text{constant} + s \log c_m$$

$$c_m = k 10^{\frac{\Delta E}{s}}$$

És la representació d'aquest antilogaritme enfront al volum de solució valorant addicionada, el que defineix l'anomenat gràfic de Gran. La determinació del rang lineal de la funció a aplicar, per tal de disminuir els errors en l'extrapolació posterior, pot establir-se a partir de procediments i criteris relativament senzills, tal com ha estat mostrat per Maccà [271].

La funció de Gran és lineal ja que la disminució de la concentració d'analit depèn linealment del volum addicionat de valorant, de forma que en augmentar aquest disminueix la concentració d'analit lliure. Una de les característiques d'aquestes funcions és que l'extrapolació sobre l'eix d'abscisses proporciona el volum d'equivalència.

La deducció de l'expressió d'aquesta funció depèn del tipus de reacció de valoració implicada i de la constant d'equilibri associada [255]. Aquesta, potser, ha estat la dificultat que ha impedit la difusió dels gràfics de Gran i l'aprofitament dels seus avantatges. D'entre les diferents reaccions, les corresponents als sistemes àcid-base han estat les més estudiades (figura 30).



**Figura 30**

Gràfic de Gran corresponent a la valoració d'un àcid fort amb una base forta.  $V_o$  i  $V_b$  corresponent, respectivament, al volum inicial de la solució a valorar i al volum de base afegit. Pot observar-se com les funcions a aplicar són diferents per a abans i després del punt d'equivalència.

Un estudi rigorós, contemplant els possibles equilibris associats i els coeficients d'activitat de les espècies reaccionants millora considerablement la precisió dels

resultats i permet l'aplicació del mètode a la resolució de problemes més complexos, com ara la barreja d'àcids [272] i la quantificació d'àcids i bases moderadament febles i molt febles [273].

Cal destacar, igualment, l'aplicació a sistemes de precipitació, particularment quan hi són presents determinats interferents que dificulten la localització del volum d'equivalència pels mètodes convencionals. En aquest cas, la possibilitat d'emprar informació analítica corresponent a una zona allunyada del punt final proporciona més seguretat als resultats. Aquesta situació correspondria, per exemple, a la determinació de clorurs en presència de bromurs per valoració amb  $\text{Ag}^+$  [185].

En relació a altres tipus de reaccions, incloent la formació de complexos, oxidació-reducció o sistemes amb múltiples punts finals, pot ser d'interès la lectura d'un dels primers articles originals de Gran [274] sobre aquesta qüestió.

El tractament de les valoracions potenciomètriques mitjançant els gràfics de Gran presenta certs avantatges [255, 270], dels que podem destacar els següents:

**U** se simplifica el procés de presa de mesures, sense la necessitat de definir zones d'adquisició de dades properes al punt final,

**U** la resposta de l'elèctrode serà relativament més ràpida ja que els ions mesurats estaran en més concentració lluny del punt d'equivalència,

**U** augmenta la precisió respecte dels mètodes diferencials anteriors, especialment quan la corba de valoració no és simètrica o presenta una pobra inflexió en el punt d'equivalència,

**U** defineix amb seguretat els punts finals per a reaccions que no es completen satisfactòriament, si el producte de la reacció presenta una elevada solubilitat o una constant de formació petita, i

**U** permet el pronòstic del punt final sense necessitat d'arribar-hi, propietat particularment interessant quan s'estudien reaccions lentes o bé la mostra problema conté un nivell molt baix de concentració, amb l'avantatge addicional d'estalvi de temps i reactius corresponent.

Aquest tractament pot realitzar-se satisfactòriament amb l'ajut de programes desenvolupats per a ordinadors personals [275] o bé gràficament<sup>58</sup>, tot i que, a l'actualitat, certes companyies l'incorporen com a una eina d'anàlisi en els seus valoradors automàtics [259].

---

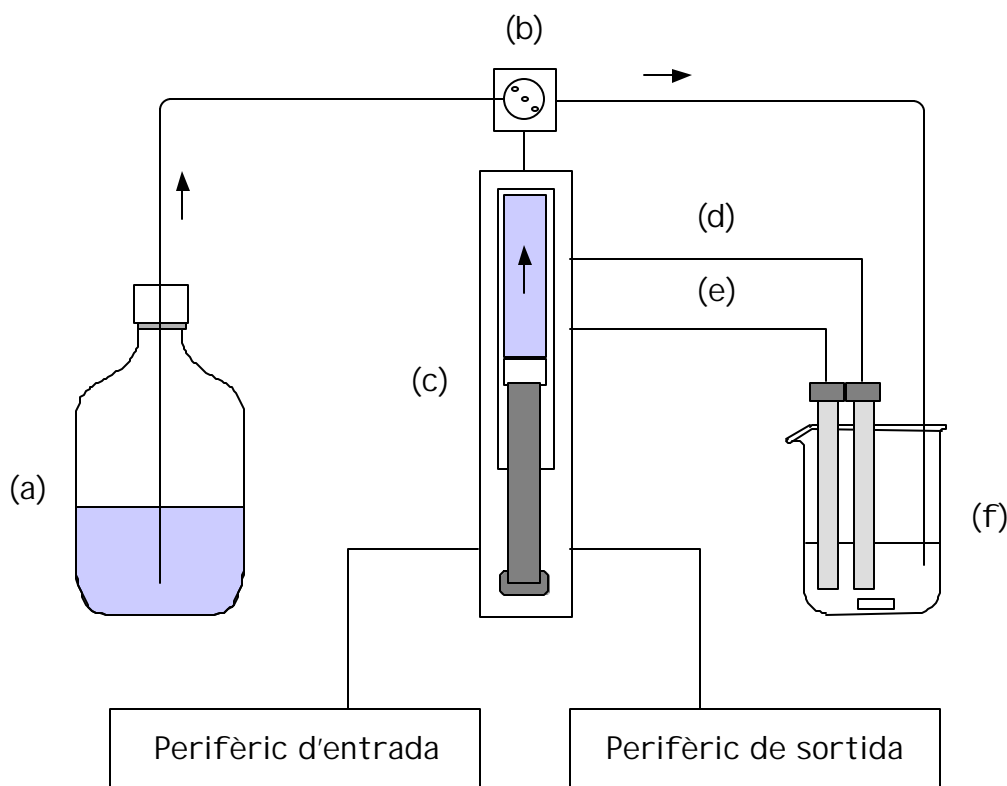
<sup>58</sup> Pot emprar-se un paper semiantilogarítmic especialment dissenyat per a aquest cas (*Orion Research Inc.*), que contempla la correcció del volum [236].

e) En relació a l'automatització del procés de valoració.

El procés de valoració pot tenir lloc de forma manual o bé emprant els valoradors automàtics, desenvolupats al laboratori o disponibles comercialment.

La valoració manual implica l'obtenció d'un nombre discret de punts de la corba de valoració amb la intervenció directa de l'analista i és emprada no solament quan les possibilitats instrumentals del laboratori són més reduïdes, sinó també quan hom vol tenir un control més directe sobre el procés de valoració. Es podrà definir, així, tant el nombre com la magnitud de les addicions o els criteris de presa de mesures.

La valoració automàtica, però, incrementa les possibilitats de la determinació potenciomètrica, una vegada han estat definides les variables del procés (figura 31).

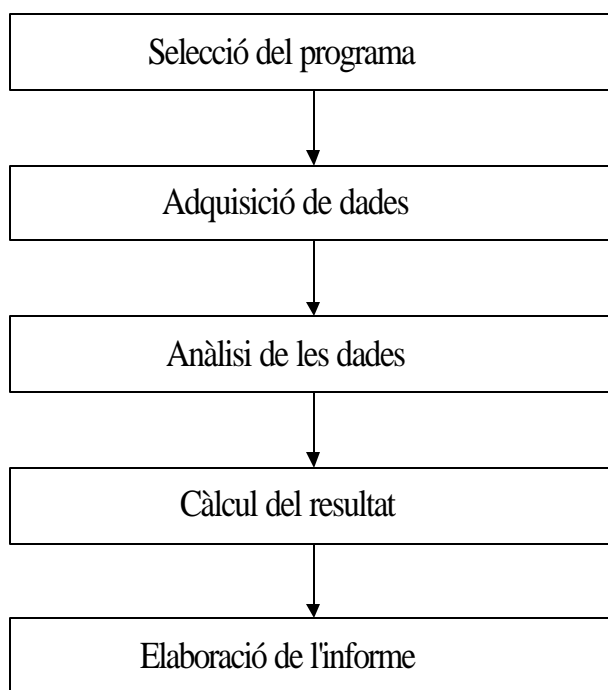


**Figura 31**

Esquema del funcionament d'un valorador automàtic: (1) S'introdueixen les variables del procés de valoració mitjançant el perifèric d'entrada (habitualment un teclat); (2) S'omple la bureta amb el reactiu valorant situat a l'ampolla (a), per mitjà de la bomba del valorador (b); (3) Es col·loquen els electrodos selectiu (d) i de referència (e) en el recipient de valoració (f) on està col·locada la solució de la mostra sotmesa a agitació; (4) Es procedeix a la valoració introduint, mitjançant la bureta automàtica, volums creixents del reactiu en el medi de reacció; (5) Els resultats de la valoració es recullen mitjançant un perifèric de sortida (habitualment una impressora o una pantalla d'ordinador).

Ha estat habitual, en laboratoris de recerca, la utilització de l'ordinador personal com a eina de control en les valoracions potenciomètriques. En aquest cas, és necessari establir prèviament els protocols de comunicació entre els diferents elements que integren l'equip de valoració (buretes, elèctrodes, etc.), per tal de regular tant els processos d'adquisició com de tractament posterior de les dades generades [276].

Quant als valoradors automàtics, tot i la possibilitat de disposar d'una variada oferta comercial [186, 263-264], la major part d'aquesta instrumentació presenta característiques tècniques semblants<sup>59</sup> i facilita el treball amb les Bones Pràctiques de Laboratori sota procediments normalitzats, mantenint els criteris de traçabilitat i els requeriments exigits en les actuals normatives de qualitat [30]. La seqüència del treball per a aquests casos es mostra a la figura 32



**Figura 32**

Etapes analítiques implicades en la valoració automàtica.

Cada programa té fixades les variables necessàries per a la seva execució, particularment la seqüència d'addició de volums (constants o variables i atenuades segons el valor de la primera derivada), els criteris d'acceptació de les lectures, la forma d'establir el punt final (prefixat, per derivades o per Gran) i la presentació del resultats en unitats clàssiques (ml, mol/l, % ...) o definides pel propi usuari.

<sup>59</sup> Els valoradors actuals permeten la connexió de múltiples perifèrics i elements (balança analítica, agitadors, sensors) i la programació de la comunicació a través de l'estàndard RS232 [265].

Com a exemple, una típica valoració amb instrumentació comercial [259] podria incloure les característiques incloses a la taula 20.

### Taula 20

Característiques de les valoracions potenciomètriques amb equips comercials.

Tècnica analítica	temps d'anàlisi	Reproductibilitat	Volum de mostra
Primera derivada			
Segona derivada	1 a 3 min per a cada punt final	0.03 a 1 %	1 a 5 ml
Punt prefixat			
Funció de Gran	2 a 4 minuts	0.05 a 2 %	1 a 5 ml
Predicció de Gran	30 a 60 segons		

#### 1.5.5. L'anàlisi per injecció en flux

Els mètodes automàtics d'anàlisi poden classificar-se, en una primera aproximació, en tres tipus ben diferenciats: robotitzats, discontinus i continus [277].

Els **mètodes robotitzats** estan basats en l'ús d'un mini-robot, controlat per un microprocessador, que mimetitza les funcions d'un operador durant el desenvolupament d'un mètode analític. Malgrat han estat emprats en àrees específiques (com la manipulació de materials radioactius), no han estat suficientment desenvolupats.

Els **mètodes discontinus** (mètodes discrets o *batch-injection analysis*) mantenen la mostra en un recipient separat on tenen lloc les diferents etapes analítiques mitjançant processos mecànics. Finalment la mostra és portada al detector, obtenint-se una sèrie puntual de senyals. Aquests mètodes tenen una certa semblança amb els procediments manuals.

Els **mètodes continus** són aquells processos analítics on la concentració de l'analit és mesurada sense interrompre un flux de líquid o gas. Les mostres s'introdueixen per un canal per on flueix un líquid en el que es troba normalment dissolt el reactiu, o bé, aquest és introduït posteriorment amb l'ajut de canals auxiliars. El flux passa a un sistema de detecció i finalment es rebutja. Cada mostra origina un senyal del que l'alçada màxima generalment es relaciona amb algun paràmetre de la mostra.

Hi ha dos tipus generals de mètodes continus: els segmentats i els no-segmentats.

**U** En els segmentats (*Segmented Continuous Flow Analysis*, SCFA) les mostres són aspirades seqüencialment, situant entre elles bombolles d'aire o nitrogen que separen (segmenten) el flux establert, amb la inclusió d'un cicle de rentat. Aquests mètodes són prou coneguts dins de l'anàlisi industrial, alimentària i clínica després d'haver estat introduïts en els **autoanalitzadors** de la companyia *Technicon* [278].

Malgrat el seu interès inicial, la metodologia emprada presenta una sèrie de limitacions importants:

- (a) la necessitat d'un dispositiu que elimini les bombolles abans del detector;
- (b) la formació d'irregularitats en el flux a causa de la compressió de l'aire que es fa servir per separar les mostres, amb l'inconvenient addicional de no poder controlar correctament ni la parada ni l'engegada instantània del flux;
- (c) l'aïllament elèctric originat per les bombolles, el que dificulta la utilització de detectors potenciomètrics, i
- (d) la necessitat de realitzar les mesures després que la reacció química hagi assolit l'estat estacionari, el que augmenta la complexitat dels muntatges.

**U** Els mètodes continus no segmentats van ser descrits per primera vegada al 1975 per Ruzicka i Hansen [279] i s'anomenen genèricament d'Anàlisi per Injecció en Flux (*Flow Injection Analysis*, FIA).

Aquesta modalitat d'anàlisi en flux continu va fer possible que els nous mètodes automàtics no fossin, necessàriament, adaptacions dels mètodes clàssics ja establerts. A diferència d'aquests, el flux no està segmentat per bombolles, la mostra és injectada en comptes de ser aspirada i, en el moment de la detecció, no s'assoleix ni l'equilibri físic (homogeneïtzació del flux) ni el químic (estat estacionari) [280].

En la FIA les mostres s'intercalen en un flux continu de líquid que les porta al detector. És en aquest transport on té lloc la dispersió de la mostra en el líquid portador i, depenent del sistema, una possible reacció química. Finalment, quan l'analit arriba al detector apareix un senyal transitori, relacionable amb la concentració de l'espècie a determinar [281]. Alguns paràmetres típics són: cabal 1 mL/min, volum de mostra 50 µL i freqüència de mostreig 2-4 mostres/min. Aquesta metodologia és, a més, perfectament compatible amb la possibilitat de realitzar control de processos *on-line* [282].

Una variació d'aquesta idea està constituïda per l'anomenada *Stopped Flow Injection* on, una vegada introduïda la mostra en el canal portador, s'atura el moviment del fluid fins al moment de la detecció. D'acord a Ruzicka [283] aquesta metodologia elimina la dilució i incrementa el temps de reacció i la concentració del producte a ser detectat, estalviant, així, reactius i mostra, alhora que permet

disminuir la distància entre injector i detector, situació ideal per a estudis basats en microfluxos.

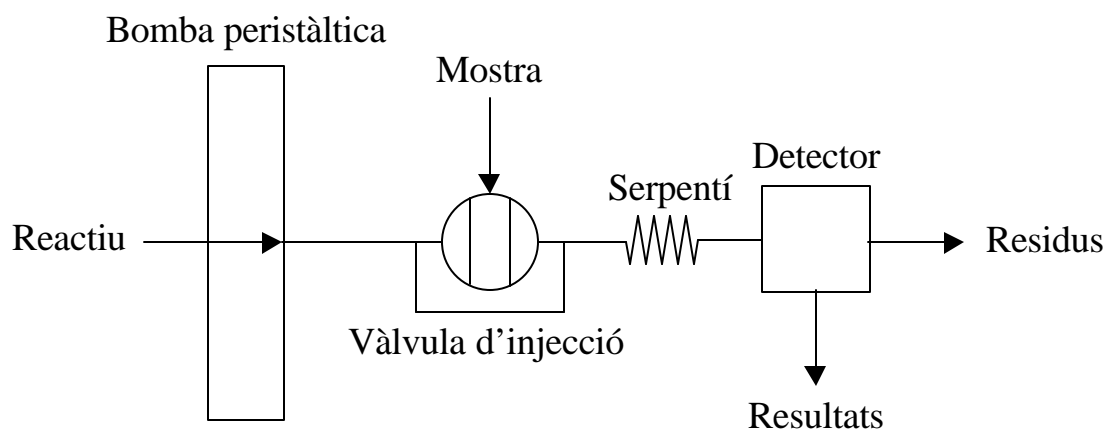
Tot i la diversitat de possibles muntatges experimentals basats en aquests principis, un sistema FIA consta de pocs elements essencials per tal de realitzar les funcions bàsiques analítiques (taula 21)

**Taula 21**

Funcions bàsiques i elements d'un sistema FIA genèric.

Funció	Element/s
Presa de mostra	Un sistema d'injecció
Transport	Una unitat de propulsió
Processament del fluid	Les conduccions necessàries, on poden tenir lloc etapes de dilució, mescla, preconcentració, extracció, bescanvi iònic, modificació de la matriu, reacció, etc.
Quantificació	Un sistema de detecció

Esquemàticament, aquesta seqüència és mostrada a la figura 33.



**Figura 33**

Elements bàsics que integren un sistema FIA.

Sota aquesta simplicitat de disseny apareixen diverses possibilitats [284], que varien en funció de les opcions instrumentals triades (taula 22).



**Taula 22**

Opcions instrumentals en un sistema FIA.

Component	Opcions	Descripció
Sistema de propulsió	Bomba peristàltica	Conjunt de cilindres que pressionen un tub flexible per a produir un flux constant i pulsatiu
	Bomba de flux sinusoidal	Pistó que produeix un flux variable sense pulsació
	Gas a pressió	Recipient de gas inert pressuritzat connectat mitjançant un regulador de flux a cada reactiu o solució transportadora, produint un flux no pulsatiu
Sistema d'injecció	Vàlvula rotatòria	Unitat de sis posicions unida a un bucle de mostra que opera en mode pneumàtic o electrònic
	Injecció hidrodinàmica	Aturada i encesa selectiva tant de les bombes corresponents a la mostra o reactius. La mostra entra en el flux del reactiu quan la bomba del reactiu està aturada i posteriorment és portada al detector en tornar-se a connectar
	Xeringa	Injecció d'un volum prefixat
Sistema de detecció	Òptic	Espectrofotometria UV-Visible, diode array i IR; fotometria d'estat sòlid (font de radiació LED, fotodiode detector); fluorimetria; quimioluminiscència; espectrometria atòmica
	Electroquímic	Potenciometria amb elèctrodes selectius, conductimetria, amperimetria, columbimetria, voltametria

Degut al gran nombre de reaccions que presenten color, el sistema de detecció més emprat a la FIA ha estat el fotomètric. En les darreres dècades, però, hi ha un important desenvolupament d'aplicacions basades en detectors electroquímics, en especial els potenciomètrics, degut a llur idoneïtat en permetre l'adaptació al sistema de flux en termes de materials de construcció, geometria i aplicacions [188, 285]. Aquesta modalitat específica de treball és coneguda habitualment com a Potenciometria per Injecció en Flux (*Flow Injection Potentiometry*, FIP) i presenta com a avantatges [6]:

- (a) un fàcil control de la deriva, a diferència de les tècniques convencionals en les que la deriva del potencial pot constituir un problema seriós que pot obligar a un continu recalibratge. En el cas de la FIA, el senyal de referència és contínuament proporcionat per la solució portadora entre els mesuraments, de forma que qualsevol fluctuació és compensada de forma immediata,

- (b) millor reproductibilitat, derivada del manteniment de les variables hidrodinàmiques que acompanyen al transport de la mostra, que incideix en l'obtenció d'un perfil de concentracions en la mostra amb poca variabilitat. Aquest bon comportament fa especialment adequada la tècnica FIA per a mesuraments cinètics, particularment quant la mostra presenta una adequada interacció amb la membrana sensora. Han estat així desenvolupades certes variants metodològiques (flux revers, doble injecció, *stopped-flow*, etc.),
- (c) alta velocitat d'anàlisi, comparada tant amb altres mètodes de flux (per exemple, segmentats per aire) o convencionals. En aquesta tècnica, els propis paràmetres d'operació (cabals, volums d'injecció, temps de resposta del detector, temps de retorn a la línia base) poden permetre la determinació de fins i tot 120 mostres/min. La FIA, automatitzada, resulta així una tècnica molt atractiva per a la monitorització en línia de processos industrials,
- (d) un baix consum de reactius, d'acord amb els volums de mostra injectats en la solució transportadora, típicament entre 25 i 200  $\mu\text{L}$ . Si la mostra està disponible en petites quantitats, serà aquesta la introduïda en el flux portador. En cas contrari, si la mostra està disponible en suficient quantitat, és possible injectar els patrons en el flux de mostra, minimitzant la quantitat de reactiu necessària per a l'anàlisi,
- (e) quant al sensor, la possibilitat de modificar el grau de selectivitat de la membrana, depenent de la naturalesa cinètica de la mesura i del curt temps de contacte que presenten l'ió principal i els possibles interferents amb la membrana sensora. Aquest aspecte incideix, simultàniament, en la millora de l'expectativa del temps de vida del sensor, que és successivament rentat per la solució condicionadora, limitant així la capacitat de danyar o reduir la resposta del detector per part de la matriu de la mostra.

És de valorar igualment en els detectors potenciomètrics el fet que puguin ser aplicats en un interval de concentracions molt ampli sense perdre sensibilitat, al mateix temps que el senyal analític que proporcionen no resta afectat ni pel color ni la possible terbolesa de la mostra. Addicionalment, l'absència de reacció analítica<sup>60</sup> fa que la mostra no resulti alterada o destruïda, sent possible, per tant, combinar els detectors potenciomètrics amb d'altres tipus [287], efectuar determinacions simultànies o seqüencials d'una mateixa mostra amb elèctrodes diversos [288], o bé, el treball amb una matriu de sensors (*electrode array*) [90].

La implementació específica dels sistemes sensors basats en elèctrodes selectius ha obligat al desenvolupament de dissenys específics que permetessin la seva integració en sistemes de flux continu amb fiabilitat.

---

<sup>60</sup> Aquest és el cas habitual. Hi ha, però, la possibilitat de realitzar **pseudo-valoracions**, de forma que l'analít determinat és el que resta lliure després d'una addició controlada de reactiu [24].

Ja en els orígens de la FIA, els seus iniciadors van proposar la utilització d'elèctrodes selectius convencionals per realitzar mesuraments mitjançant una disposició en *cascada* [289]. El gran avantatge d'aquesta opció era la seva simplicitat que, a més, no obligava a un redisseny dels propis elèctrodes. Malgrat això, la modificació de les condicions hidrodinàmiques del flux i la inestabilitat mecànica que suposava el manteniment de la posició relativa dels elèctrodes, van motivar l'estudi d'altres temptatives.

D'entre elles, els elèctrodes de configuració *flow-cap* [290], dissenyats inicialment per a l'estudi de propietats termodinàmiques i valoracions, tot i funcionar bé, presentaven una certa vulnerabilitat a les bombolles d'aire que podien generar-se en el sistema i originaven una disrupció en la resposta de potencial.

Més tard, de forma simultània al desenvolupament dels elèctrodes que incorporaven una referència interna sòlida (*all-solid-state*), van aparèixer dues configuracions específiques per a FIA: les anomenades tipus *sandwich* [291], que pel fet de ser desmuntables en dos cossos permeten aplicar sobre la membrana sensora una altra membrana, per exemple, permeable a gasos o amb enzim immobilitzat [282] i les més àmpliament desenvolupades posteriorment, constituïdes pels elèctrodes tubulars (*flow-through electrodes*) [179, 292]. Aquesta segona configuració presenta l'avantatge de no modificar les condicions hidrodinàmiques de flux i ser més factible per a les determinacions seqüencials.

Actualment la FIA és una tècnica sòlidament establerta a jutjar pel gran nombre d'articles publicats [293] i la possibilitat de disposar comercialment d'aquesta instrumentació [294-296]. D'acord a Lázaro i col·laboradors [297], les principals raons que justifiquen la recent expansió de la FIA podrien ser:

- (a) la gran simplicitat de les configuracions d'injecció en flux,
- (b) la versatilitat i flexibilitat per adaptar-se a necessitats concretes,
- (c) el baix cost dels diferents components,
- (d) la bona reproductibilitat de les mesures,
- (e) l'elevada freqüència de mostreig aconseguida,
- (f) l'augment de selectivitat resultant de la naturalesa cinètica de les mesures en flux,
- (g) la facilitat d'adaptació de les tècniques de separació convencionals en els muntatges FIA,
- (h) els avantatges que ofereix la FIA com a mitjà d'introducció de mostres en instrumentació espectroscòpica atòmica i per desenvolupar mètodes basats en quimioluminiscència,
- (i) la reducció en el consum de mostra i reactius, i, finalment,
- (j) l'adequació de les configuracions FIA per treballar amb enzims immobilitzats.

La tècnica FIA, tot i ser relativament nova, ha estat assajada en multituds de camps de forma satisfactòria i poden comptar-se ja per milers les aplicacions descrites. Molt recentment, Internet ha posat a l'abast dels investigadors dues poderoses eines de cerca d'informació, mitjançant la consulta amb lliure accés de

dues bases de dades relacionades amb la FIA i altres tècniques relacionades. La primera d'elles, *The FIA/SIA Database* [294] està mantinguda per un dels iniciadors de les tècniques FIA, E. H. Hansen, i presenta les publicacions sobre injecció en flux en ordre cronològic, tal com han aparegut en la literatura des de la primera publicació de 1975. La segona, *The Flow Analysis Database* [298], mantinguda per S. J. Chalk no està compilada en ordre cronològic, però permet una fàcil cerca a partir de l'ús de descriptors i una selecció dels temes. Aquesta base de dades és, a més, més àmplia en continguts i es remunta a publicacions des del 1956. Cadascuna d'elles presenta al voltant d'unes 10000 referències i, per tal d'assolir una màxima exhaustivitat en la cerca, és recomanable utilitzar-les conjuntament degut a la complementarietat que presenten.

Les tècniques d'injecció en flux han anat contínuament evolucionant des dels seus orígens, ara fa uns 25 anys.

Una variació de la ben establerta i coneguda FIA, l'anàlisi per injecció seqüencial (*Sequential Injection Analysis*, SIA), apareix a començament dels 90. Aquesta tècnica automatitza la manipulació de la mostra simplificant els muntatges experimentals i permet un fàcil control per ordinador del sistema [299]. A part de simplificar els requeriments instrumentals respecte a la FIA (una bomba, una vàlvula, un únic flux transportador), s'aconsegueix un ús eficient dels reactius i una minimització dels residus, alhora que s'estableix un disseny experimental simple i universal, adaptable a múltiples necessitats analítiques [300]. En essència, el sistema és inicialment reblert amb una solució transportadora, sobre la que seqüencialment i per aspiració són introduïdes les zones corresponents a la mostra i al possible reactiu. Les dues zones, amb un cert grau de solapament, permeten el decurs de la reacció. Aleshores, la posició de la vàlvula es modifica per tal de permetre la impulsió dels fluids cap al detector. L'aspecte més important de la SIA és que el consum de reactius és significativament menor que en la FIA, on el flux de reactius és continu.

Com a una adaptació de l'anterior, la injecció de micropartícules reactives (30-150  $\mu\text{m}$ ) en una solució portadora (*Bead Injection Analysis*, BIA) és una tècnica que emergeix amb força possibilitats. BIA empra la mateixa instrumentació que la SIA i similars protocols experimentals. Bàsicament, després de què una suspensió de micropartícules és introduïda en el sistema, s'injecta la solució de l'analít i els possibles reactius auxiliars. Hi ha una certa diversitat de micropartícules comercialment disponibles per a BIA, incloent la utilització de bescanviadors iònics, l'exclusió molecular i la unió superficial amb biolligands o cèl·lules vives [283].

Recentment, un equip d'investigadors japonesos ha desenvolupat una nova tècnica d'injecció en flux, l'anomenada *All Injection Analysis*, en la que totes les solucions de reactius s'injecten en un bucle de reacció i on totes les solucions hi circulen per un temps determinat. Mitjançant aquest procés en circulació, els autors afirmen que el consum dels reactius és molt més inferior a la de les altres tècniques, fins i tot per a mesuraments intermitents [301].

Amb d'altres objectius, una part de la recerca actual passa per la miniaturització del sistema d'injecció, integrant tot el procediment en una única unitat (*Microflow Injection*). D'aquesta forma certs equips permeten la gestió a escala dels nanolitres o la seva utilització com a analitzadors portàtils per monitoritzar la contaminació en l'aire i en l'aigua [302].

Una visió actualitzada de l'estat actual de la tècnica FIA i les seves variants, amb una descripció dels mètodes i la instrumentació necessària, ha estat presentada recentment per Trojanowicz [303].

Finalment, no seria just no dedicar una certa atenció a la recerca que, dins de les metodologies FIA, s'ha desenvolupat dins del nostre Grup de Sensors i Biosensors.

La tècnica FIA va ser introduïda en els nostres laboratoris l'any 1981 [278]. Des d'ençà, amb col·laboracions puntuals del grup de Porto, s'han realitzat moltes i variades aportacions de les que, a tall d'exemple, seleccionem les següents:

- (a) el disseny de components específics per a l'anàlisi en flux continu, en particular per a mesuraments potenciomètrics [304-306];
- (b) l'optimització i modelització dels sistemes FIA [307-309];
- (c) el desenvolupament de metodologies específiques en FIA, en microvaloracions [310-312] o l'anàlisi simultani d'ions [313-315];
- (d) la gestió de fluids i aplicacions analítiques per tècniques SIA [316];
- (e) la integració de sensors tipus ISFET en flux [218, 222, 317];
- (f) l'estudi de biosistemes analítics basats en reactors enzimàtics [318-319] o biosensors aptes per a la biomonitorització [320];
- (g) el disseny i l'avaluació d'analitzadors automàtics [27, 321], i, en major part,
- (h) la posada a punt de mètodes FIA per al control d'una àmplia diversitat d'espècies, en àrees com el medi ambient [321-323], el control de processos [324], els aliments [325-327], la biomedicina [328-330] i els productes farmacèutics [187] o industrials [331-332].

## 1.6. Els tensioactius

---

### 1.6.1. Definicions i funcions

El mot **detergent** defineix, en un sentit ampli, a qualsevol agent de neteja. Haurien de ser inclosos sota aquesta denominació, per tant, productes com el lleixiu, el popular **sabó**<sup>61</sup>, els compostos rentavaixelles alcalins i els netejadors per dissolució.

Durant les darreres dècades el consum del sabó ha estat superat àmpliament pels detergents sintètics (*syndet*, *synthetic detergent*). Actualment, es prefereix una definició més restringida que limita el concepte detergent a aquell conjunt d'agents netejadors que inclouen, com a part de la seva constitució química, agents modificadors de la tensió superficial d'origen petroquímic o d'altres obtinguts sintèticament [334]. Seran, a la fi, aquestes substàncies tensioactives les que conferiran gran part del poder netejador als productes detergents, tant si actuen soles o si ho fan dins d'una formulació complexa<sup>62</sup>. De forma genèrica, un producte amb activitat superficial és conegut tant com a *surfactant* (*surface-active agent*) [335] o *tenside* (terme usat particularment en Europa).

El terme **tensioactiu** abasta aquells productes orgànics sintètics usats per a finalitats comuns tals com la humectació, penetració, emulsió, dispersió, solubilització, formació d'escuma i rentat o neteja. Alguns usos, com la detergència o neteja, requereixen poder humectant i penetrant per mullar una superfície bruta, poder solubilitzant per dissoldre els olis i els greixos, poder dispersant i de suspensió per evitar el dipòsit de les partícules insolubles, i capacitat escumant per qüestió d'aspecte. Altres usos requereixen només d'una senzilla acció humectant o emulsionant i el producte és descrit més específicament com a "agent humectant" o "agent escumant". Tanmateix, el terme agent tensioactiu els inclou a tots ells.

Cal tenir present, també, altres aplicacions tècniques d'alguns compostos tensioactius, relacionats amb llur possible capacitat biocida, com a inhibidors de corrosió, en processos de flotació de partícules minerals [336] i en la producció d'aerosols [337].

---

<sup>61</sup> Els sabons habituals són les sals sòdiques (o potàssiques) dels àcids grassos de cadena llarga. Poden obtenir-se per simple neutralització dels àcids corresponents o, més habitualment, per saponificació d'un èster gras amb hidròxid de sodi. Tenen com a fórmula general  $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ , on R és una llarga cadena d'àtoms de carboni com  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10-16}$  [333].

<sup>62</sup> **detergent.** (a) Producte químic, que dissolt o dispers en aigua o uns altres dissolvents, es caracteritza per la propietat de modificar-ne profundament la tensió superficial, amb la qual cosa la solució o la dispersió adquireix la capacitat humectant i emulsionant necessària per a produir l'efecte netejador que confereix a aquell producte la principal aplicació pràctica. (b) Barreja o preparació comercial, d'aplicació en el rentament, que conté l'agent tensioactiu juntament amb uns altres productes, adjuvants o vigoritzants, uns altres additius i matèries de càrrega [7].

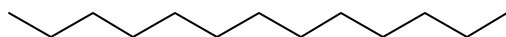
### L'estructura dels tensioactius

L'estructura dels tensioactius és amfipàtica. Una típica molècula de tensioactiu conté a la seva estructura dues parts prou diferenciades. Una part hidròfoba (no polar) fa que la molècula tingui afinitat pels olis, greixos, etc, mentre una altra part hidròfila (polar) fa que el compost tingui afinitat amb l'aigua. Aquesta dualitat d'afinitats, d'una mateixa molècula, en relació a substàncies diferents, és la que en conjunt li confereix propietats d'activitat superficial. Com a conseqüència, en una interfície aigua-aire el descens de tensió superficial facilitarà la formació d'escuma en agitar i si l'interfície és aigua-oli es produiran emulsions. Igualment aquest descens explica la facultat dels tensioactius per separar de la pell o la roba la brutícia.

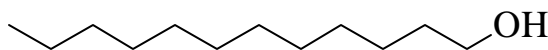
La part hidròfoba consisteix essencialment en una llarga cadena alquílica, més o menys ramificada, contenint o no un nucli aromàtic, amb o sense cadenes alifàtiques unides al mateix.

La part hidròfila pot consistir en un grup funcional carboxílic, que es presenta en general com a sal sòdica o potàssica, o en un polialcohol, una amida o un radical sulfonat o halogenat.

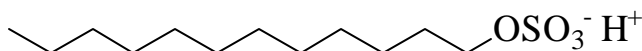
Mitjançant processos de síntesi, habitualment el grup hidrofílic és afegit al grup hidrofòbic, per tal de transformar-lo en soluble en aigua. La solubilització no produeix necessàriament un material detergent ja que aquest caràcter detergent depèn de la relació entre les masses moleculars d'ambdós grups. Per exemple,



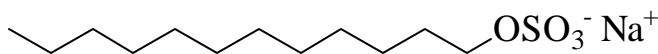
-és completament insoluble en aigua



-és pràcticament insoluble però la seva tendència a solubilitzar-se ha augmentat



-el producte és miscible en aigua en totes les proporcions



-és un compost completament soluble i un bon detergent

Pot observar-se com el balanç hidrofílic-lipofílic (índex conegut com a BHL) augmenta de forma proporcional a l'augment del grup polar de la molècula. El valor corresponent de BHL determina l'adequació de la molècula per a una determinada aplicació [338]. Alguns valors típics són mostrats a la taula 23.

### La formació de micel·les

Quan una petita quantitat de tensioactiu es dissol a l'aigua, la part hidrofílica s'acumula en el seu si mentre les cadenes lipofíliques tendeixen a romandre fora de l'aigua formant una prima i orientada monocapa molecular a la interfície. D'aquesta manera, la tensió superficial de l'aigua disminueix. A l'augmentar la

concentració de tensioactiu, el comportament de les seves molècules es modifica, de forma que els caps hidrofílics s'acosten en el medi líquid, al mateix temps que les cues hidrofòbiques de la molècula s'allunyen d'aquesta agrupació. Simultàniament, les molècules d'aigua tendeixen a envoltar les terminacions polars conduint la formació d'algunes agrupacions, anomenades **micel·les**, que poden contenir entre 40 i 100 molècules de tensioactiu (figura 34). La particular estructura de les micel·les té com a conseqüència la possibilitat de mantenir soluts no polars solubilitzats en el seu interior [64]. Tot i que les micel·les són les estructures organitzades més comuns dels tensioactius, depenent del tipus de molècula i del medi poden ser possibles, alternativament, altres categories d'agrupacions [339-340].

### Taula 23

Relació entre els valors de BHL i algunes aplicacions derivades.

Aplicació	Valors BHL característics
Anti-escumants	1.5 a 3
Emulsionants per aigua en oli	5 a 6
Mullants i humectants	7 a 9
Emulsionants per a oli en aigua	8 a 18
Detergents	13 a 15
Solubilitzants	12 a 18

Les micel·les es comporten com a partícules col·loïdals i quan la seva concentració és elevada en el medi, aquest presenta dispersió a la llum, proporcionant a les solucions tensioactives un aspecte tèrbol. Cada tensioactiu en solució presenta un valor determinat de concentració a partir del qual es formen les micel·les. Aquest valor, conegut com a **concentració micel·lar crítica (CMC)**, és un paràmetre característic d'aquestes substàncies i depèn de diversos factors com l'estructura pròpia de la molècula, la composició del medi dissolvent, la força iònica del medi, la concentració d'electròlits i no electròlits, la temperatura i la pressió [341].

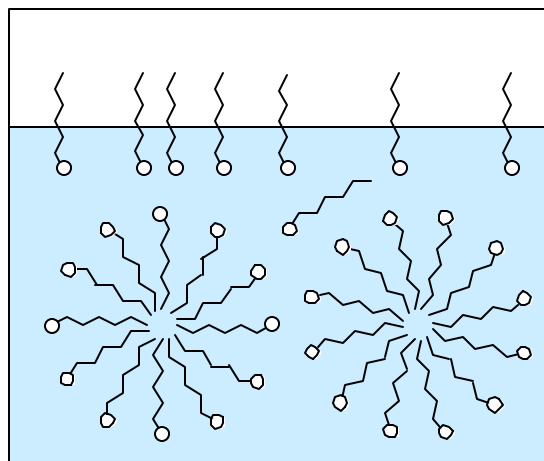
La conjunció de diverses propietats dels tensioactius com ara el seu poder humectant, dispersant, emulsionant i detergent té l'aplicació més habitual en els processos de rentat (figura 35). En contrast amb els sabons tradicionals, els tensioactius sintètics presenten estabilitat davant del  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , responsables de la duresa de l'aigua, i resten en la dissolució alhora que mantenen en suspensió components insolubles en aigua.

El valor de la concentració micel·lar crítica s'obté experimentalment observant el canvi d'alguna propietat fisicoquímica de la dissolució que varia amb la concentració del tensioactiu. Posteriorment, l'extrapolació de les respostes obtingudes a altes concentracions (per sobre de la CMC) i a baixes concentracions (per sota de la CMC) proporciona un valor d'intersecció al qual s'associa al valor del paràmetre.

La determinació de la CMC es realitza a partir de diverses tècniques analítiques, principalment per mesuraments de la tensió superficial, la conductància, l'índex

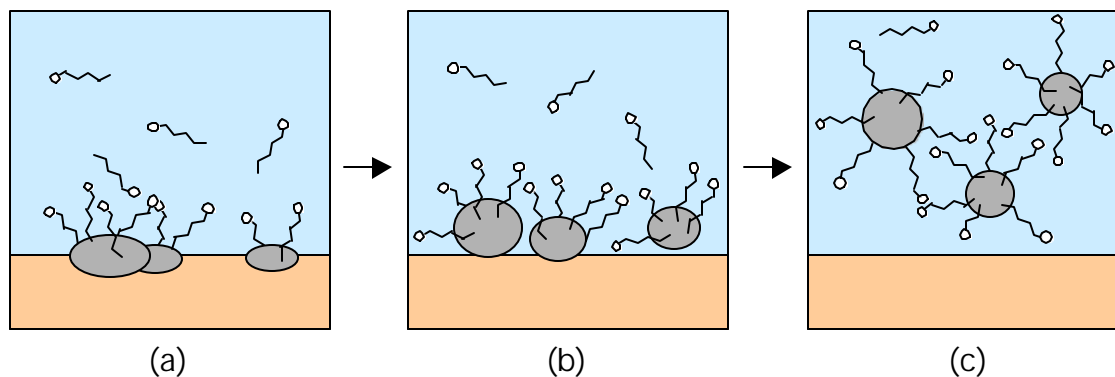


de refracció, la viscositat i les propietats espectrals [342]. Més recentment, han aparegut altres metodologies com la cromatografia electrocinètica [343] o la valoració calorimètrica isotèrmica [344], que també permeten l'estudi de les solucions situades dins de l'interval de concentracions en el que té lloc la formació de micel·les.



**Figura 34**

Comportament de les solucions tensioactives segons la seva concentració en el medi. A baixes concentracions tendeixen a acumular-se en la interfície aigua-aire. A partir d'un determinat valor de concentració comencen a formar-se les micel·les.



**Figura 35**

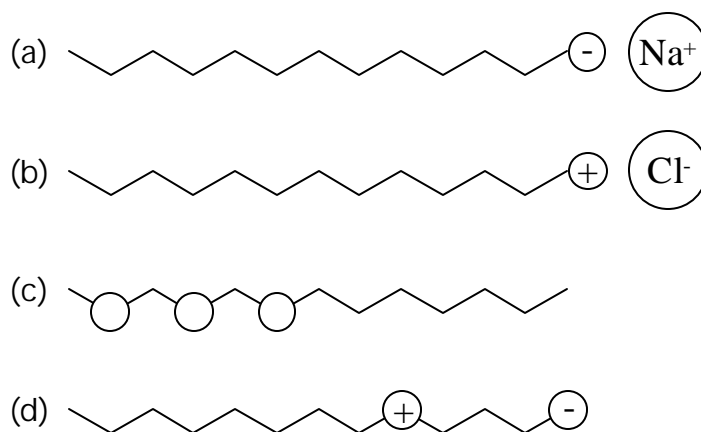
Procés d'eliminació de partícules de greix sobre superfícies sòlides mitjançant l'ús d'una dissolució detergent. (a) Les cucs no polars del tensioactiu s'adsorbeixen sobre la superfície del greix, mentre els caps polars formen una capa al seu voltant, proporcionant-los una superfície hidrofílica; (b) Amb l'agitació, l'aigua penetra entre el greix i la seva superfície inferior, causant la formació de microgotetes de greix; (c) Les partícules de greix es mantenen en solució, dins de l'entorn lipofílic proporcionat per les micel·les i atretes per molècules d'aigua mitjançant els caps polars de la seva superfície [351].

L'anàlisi de la resposta dels elèctrodes selectius a tensioactius, a partir de les seves corbes de calibratge, és una interessant eina per determinar aquest paràmetre, encara que menys emprada. En efecte, l'aparició de les micel·les ve

acompanyada per una disminució de la concentració del tensioactiu en la dissolució, el que queda reflectit com a una discontinuïtat en la funció de resposta  $E$  vs  $\log a$  [345-347]. Aquesta observació ha estat manifestada per múltiples autors durant l'estudi de diverses famílies de tensioactius iònics i no iònics [348-350] i condueix a l'obtenció de valors comparables amb els obtinguts pels mètodes de referència [342].

### 1.6.2. Classificació

Malgrat la seva formidable diversitat, els agents tensioactius poden classificar-se atenent la seva constitució i propietats fisicoquímiques. Es pren com a característica de cada grup la càrrega de l'ió tensioactiu en dissolució aquosa [352]. Per tant, els tensioactius es classifiquen en quatre grups<sup>63</sup>: aniònics, catiònics, no iònics i amfòters (Figura 36)



**Figura 36**

Representació esquemàtica dels diferents tipus de tensioactius: (a) aniònic; (b) catiònic; (c) no iònic i (d) amfòter. Els grups hidrofílics apareixen encerclats, mentre la part lipofílica està constituïda per una cadena d'àtoms de carboni.

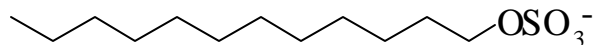
Cada grup de tensioactius presenta propietats tècniques i aplicacions particulars [333].

Els **tensioactius aniònics** contenen a la seva molècula grups sulfonat, sulfat, carboxilat o fosfat. Aquests grups tenen la propietat d'ionitzar-se en solució aquosa quan s'utilitzen com a sals sòdiques, potàssiques o amòniques, formant un anió orgànic d'elevada massa molecular, per la qual cosa són anomenats també agents d'anió actiu. Constitueixen els habituals tensioactius domèstics, incloent els sabons, pastes de dents, rentavaixelles i detergents per a la roba. També són emprats en aplicacions industrials gràcies a què actuen com a bons

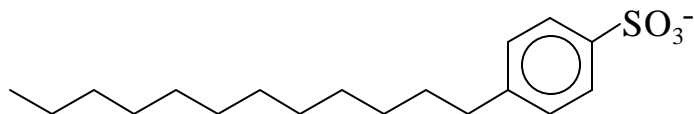
<sup>63</sup> La classificació dels tensioactius que es mostra és la més acceptada. Alguns autors, però, inclouen una darrera categoria de molècules, les anomenades *semipolars*, en les que les càrregues són induïdes [353].

netejadors, són fàcilment solubles en aigua i es poden adquirir a un baix preu. Els tensioactius aniònics més comuns són els alquilsulfats i els alquilbenzesulfonats. Alguns representants típics es mostren a continuació:

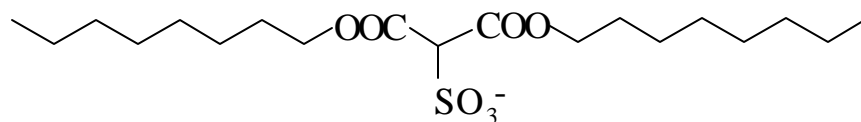
dodecilsulfat



dodecilbenzesulfonat

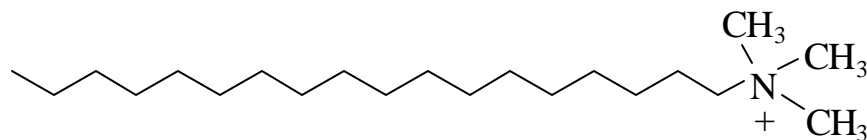


diocilsulfosuccinat

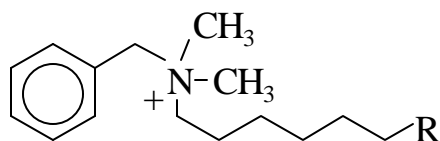


Els **tensioactius catiónics** són derivats d'amoni quaternari o amines, els quals, ionitzats en solució aquosa, donen lloc a cations que contenen les cadenes d'elevada massa molecular. També són anomenats, per aquesta raó, agents de catió actiu. No tenen ús com a agents humectants, però són vàlids en aplicacions particulars com a suavitzants (normalment diesterarildimetilamoni), emulsionants i germicides. Desinfecten a temperatura ambient materials que no poden ser escalfats i actuen sense la influència de la duresa de l'aigua. Malauradament, són incompatibles amb els tensioactius aniònics i no poden ser usats en processos posteriors on aquells hagin estat emprats. Són utilitzats en la neteja de superfícies plàstiques, però no en la del vidre, atès que aquest es carrega en la seva superfície negativament. Dos exemples típics són els següents:

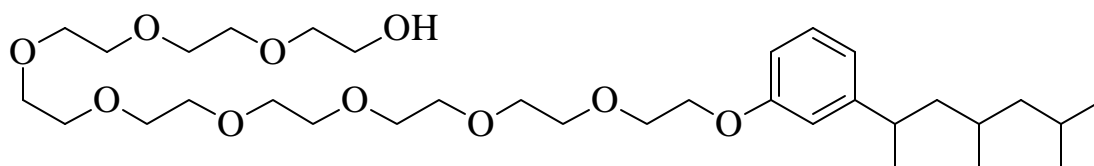
hexadeciltrimetilamoni



benzilalquildimetilamoni

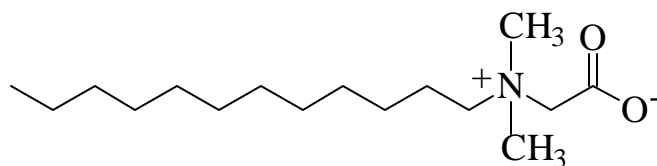


Els **tensioactius no iònics** contenen funcions tipus ester o èter, el que confereix solubilitat en aigua a aquestes molècules mitjançant enllaços tipus pont d'hidrogen. Són els condensats d'òxid d'etilè o propilè, les alquilolamides o els esters dels àcids grassos. Aquests productes tendeixen a formar menys escuma que altres tipus de tensioactius i són emprats en neteges suaus. Tenen bones propietats emulsionants però la seva lenta biodegradabilitat i la producció de residus fenòlics que generen els classifica com a tensioactius durs i restringeix el seu ús a aplicacions particulars. Un exemple d'aquest grup de compostos, que és mostrat a continuació, correspon a un alquilfenol etoxilat.



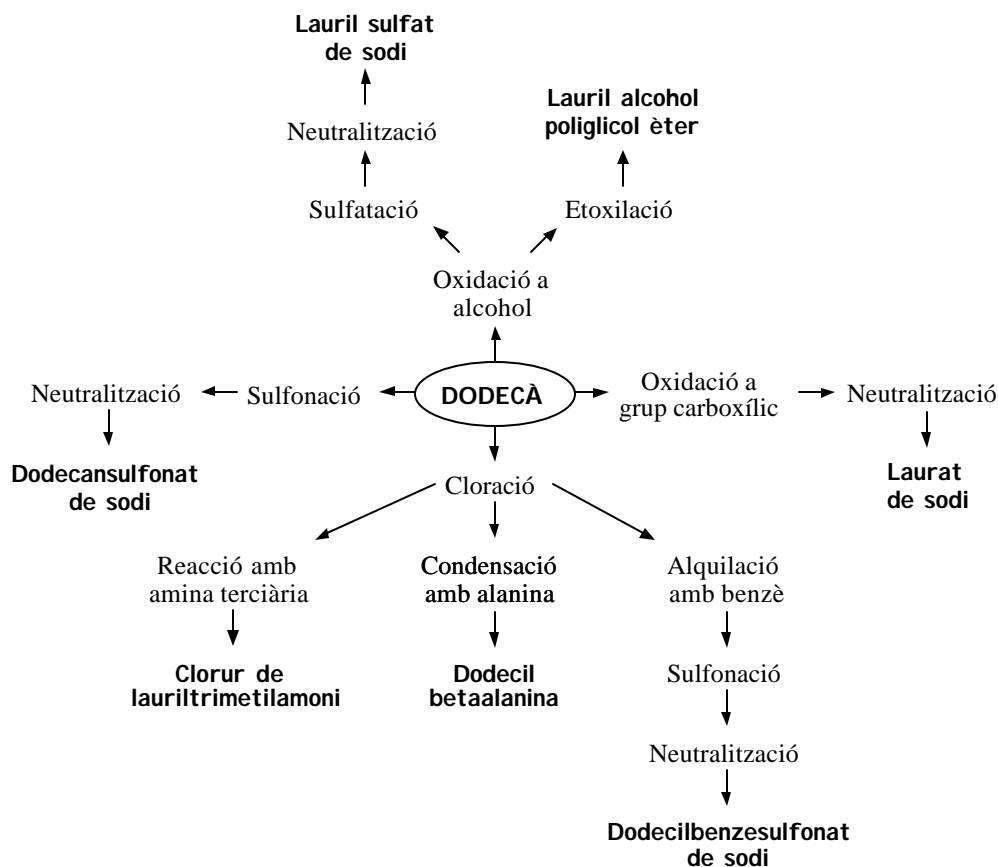
Finalment, els **tensioactius amfòters** són de recent desenvolupament. Contenen simultàniament grups aniónics i catiónics dins de la mateixa molècula, de forma que per la seva posició en ella no poden neutralitzar-se entre si. Es comporten com a cations o anions tot depenent del pH de la solució. En aquest grup s'inclouen les alquilbetaines, alquilamidobetaines, les imidazolines i determinats aminoàcids<sup>64</sup>. Presenten algunes interessants propietats: poden ser emprats en aplicacions molt especialitzades (per exemple, per la seva baixa irritabilitat sobre la pell i els ulls); actuen de forma sinèrgica potenciant l'efecte dels altres tensioactius; exhibeixen bones propietats detergents en un ampli interval de pH i, finalment, són compatibles en les formulacions tant amb els tensioactius aniónics com els catiónics.

Com a representant d'aquest grup s'indica l'estructura d'una carboxibetaina (carboxilat de dodecildimetilamonimetà):



Molts d'aquests compostos tensioactius poden ser obtinguts a partir dels hidrocarburs corresponents, mitjançant l'elecció de processos particulars (figura 37).

<sup>64</sup> Les betaines corresponen a les diferents sals internes de l'hidròxid de carboximetiltrimetilamoni. Les imidazolines provenen de certs derivats de l'imidazol, un heterocicle pentagonal amb dos àtoms de nitrogen. Els aminoàcids contenen a la mateixa molècula un grup amino i un d'àcid, com ara NH<sub>2</sub>-CR-COOH, sent R = H, CH<sub>3</sub>, etc.



**Figura 37**

A tall d'exemple, síntesi de diferents grups de tensioactius partint del dodecà i seguint diferents rutes.

### 1.6.3. Producció i consum

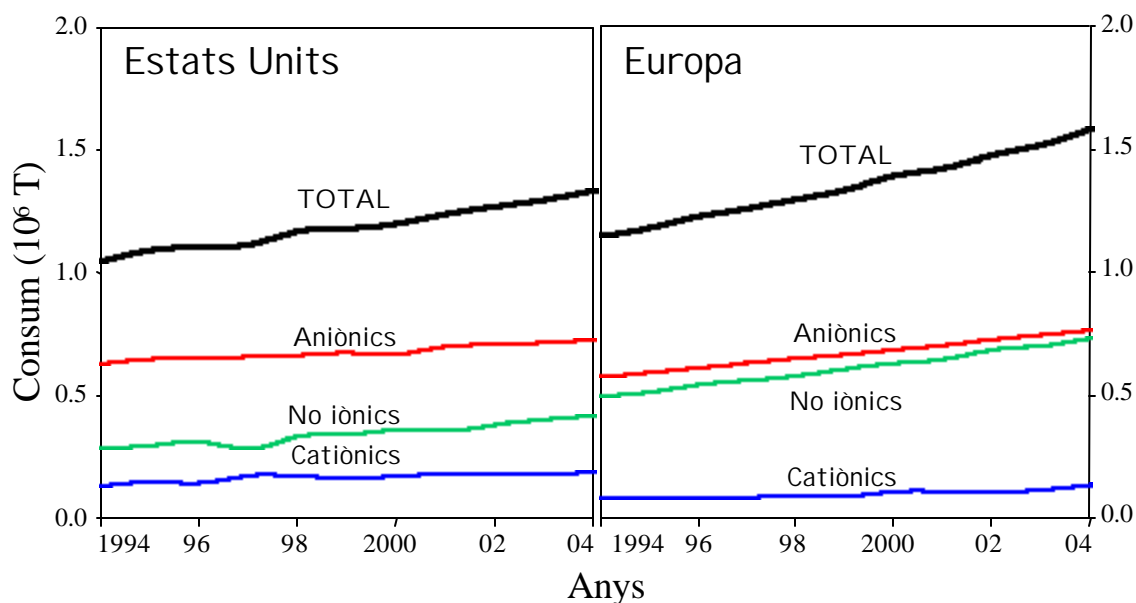
La producció mundial de tensioactius, incloent detergents sintètics i sabons, va assolir la xifra de 15 milions de tones l'any 1990. Dins d'aquests, van correspondre 8 milions de tones als sabons, que de fet continuen sent els tensioactius més emprats en molts països per a l'ús diari. Després dels sabons, els alquilbenzesulfonats són quantitativament la classe més important de tensioactius i d'ells van ser produïts en el mateix període prop de 2 milions de tones [354]. En l'actualitat, exclosos els sabons i extrapolant les dades, sembla probable una producció mundial de productes tensioactius al voltant de 8 milions de tones/any [355].

Una estimació, per grups de productes, ha estat oferta per N. Buschmann [356] qui considera com a percentatges de consum a nivell mundial els següents: aniònics (59 %), no iònics (33 %), catiònics (7 %) i amfòters (1 %). Altres autors ofereixen percentatges diferents i situen el consum dels tensioactius aniònics al voltant del 80 % [357], xifra que resulta coherent amb els valors anteriors si en aquesta dada resten inclosos els sabons.

Per activitats, a partir d'un estudi realitzat en el món més industrialitzat (incloent Estats Units, Europa occidental i Japó) es desprèn que les aplicacions més consumidores d'aquests productes són les corresponents als processos de rentat i neteja (48.3 %) i seguidament cosmètica i farmàcia (7.7 %), mineria (7.7%) i un llarg grup d'aplicacions més minoritàries que impliquen, entre d'altres, a les indústries tèxtil, de colorants, alimentària i de polímers [354].

Els dos principals mercats mundials, els corresponents als Estats Units i a Europa, presenten patrons de consum equiparables com a conseqüència dels semblants nivells de desenvolupament industrial de les seves societats i el cada vegada més evident fenomen de la globalització econòmica. Fins ara ambdós mercats han apostat per la utilització més freqüent dels tensioactius aniònics, d'acord al menor cost que presenten en la seva obtenció i a les excel·lents propietats tècniques d'aquests productes com a agents detergents, desinfectants i antisèptics. És de preveure, però, que al llarg dels propers anys els tensioactius no iònics i els amfòters vagin desplaçant progressivament als tensioactius aniònics<sup>65</sup>, mentre els tensioactius catiònics restaran com a un petit i estable segment especialitzat.

Una anàlisi comparativa de l'evolució del consum dels diferents grups de tensioactius per a aquests mercats [358] és mostrat en la figura 38.



**Figura 38**

Comparació de les dades corresponents al consum de productes tensioactius per a ús domèstic (exclosos els sabons) entre els mercats d'Estats Units i Europa.

<sup>65</sup> Degut a la tendència en el sector de la detergència d'emprar cada vegada més els productes líquids en comptes de sòlids (pòlvors) és probable la substitució dels tensioactius aniònics pels productes no iònics i els amfòters, en proporcionar més estabilitat i flexibilitat en les formulacions habituals.

Als Estats Units, amb un volum de negocis en el mercat de detergents de 5300 milions d'euros (\$4.7 billion) [359] i un consum total de 2.5 milions de tones de tensioactius l'any 2000 (dades extrapolades), la utilització dels productes tensioactius està clarament liderada pels tensioactius aniònics. En aquest mercat, el segment de consum més important és el format pels productes d'ús domèstic i pels del sector industrial-institucional<sup>66</sup> (I&I) i constitueixen junts al voltant del 60 % del total (Estats Units, 1997).

En el cas del mercat domèstic europeu, els consums en xifres absolutes són superiors com a conseqüència de la seva major població i presenten una tendència al creixement més elevada. Cal remarcar, però, dues diferències respecte al mercat nord-americà. D'una banda pot observar-se la major presència dels tensioactius no iònics en un moment en el que es qüestiona la seva massiva utilització. En aquest cas, és de preveure que degut al ràpid increment en el consum dels tensioactius no iònics (situat al voltant del 5 % anual) durant aquesta primera dècada el seu volum s'equipararà a la dels aniònics. Una segona diferència està relacionada amb la major introducció dels productes amfòters (un 3 % en el mercat europeu enfront a un 0.5 % del nord-americà).

Quant a l'estat espanyol, la indústria de detergents i productes de neteja suposa un activitat en el mercat de consumidors finals capaç de facturar un total de 1600 milions d'euros a l'any, que genera mil·lers de llocs de treballs i produeix al voltant d'1.8 milions de tones de productes a l'any, d'acord a dades provinents per la A.D.T.A. (*Asociación de fabricantes de Detergentes, Tensioactivos y Afines*)<sup>67</sup>. Es tracta, per tant, d'una activitat industrial de gran volum, d'àmplia diversificació, amb un innegable impacte en l'activitat econòmica del conjunt de la indústria química [361]. Les dades recollides per l'*Instituto Nacional de Estadística (INE)*, mitjançant les Enquestes Industrials de Productes que es realitzen cada any permeten una visió evolutiva dels diferents productes per sectors industrials. En particular, la producció d'agents de superfície orgànics (la denominació és la pròpia de l'INE) mostra la mateixa tendència europea a l'augment de la producció dels compostos no iònics i la consolidació, a nivell de fabricació industrial, dels tensioactius aniònics sobre la resta de grups.

Dins del territori català, on les indústries de detergents compten amb una llarga tradició, es constata al llarg dels darrers anys un augment progressiu de la producció dedicada als mercats exteriors (actualment prop d'un 20 %) i una consolidació de les xifres de negoci [362]. Les darreres dades [363] indiquen que aquest sector industrial emplea a 13300 persones i genera una producció industrial de preparats tensioactius de 355170 tones (395.30 milions d'euros) i de productes per rentar i de neteja de 673174 tones (554.28 milions d'euros), amb

---

<sup>66</sup> Un bon indicador de la prosperitat econòmica és evolució del sector I&I, ja que els consumidors, en disposar de més recursos i tenir més confiança en la situació econòmica, freqüentment més habitualment hotels i restaurants i augmenta d'igual forma la utilització d'empreses de neteja a domicili [358].

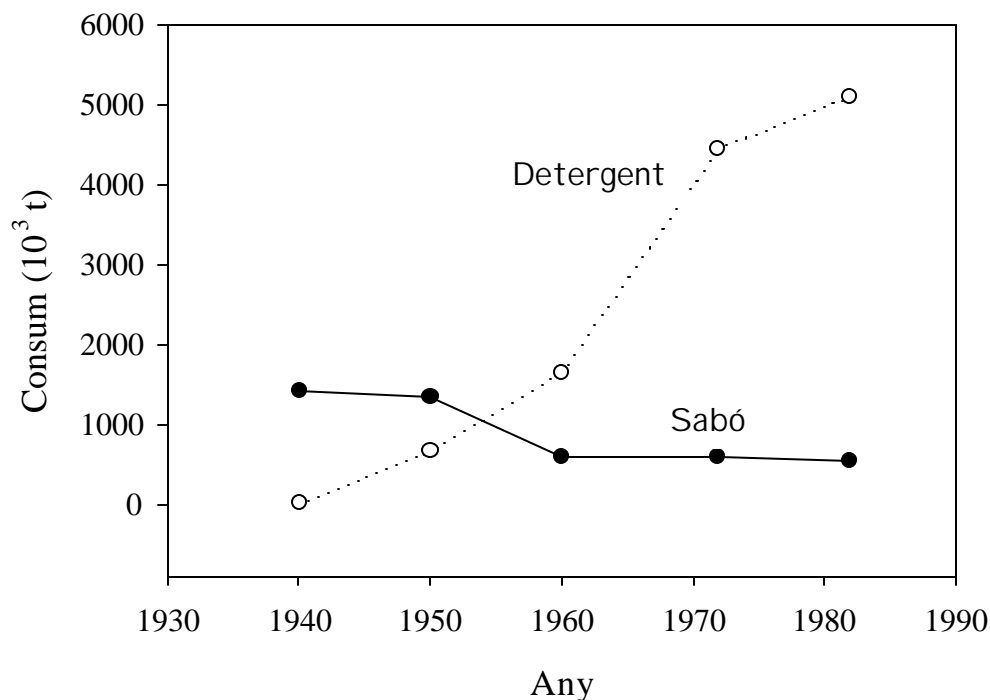
<sup>67</sup> Aquestes dades es refereixen als diversos productes de consum elaborats. Més específicament, a l'Estat espanyol van ser produïts l'any 1999 les següents quantitats d'agents de superfície orgànics, exclòs sabó (en mil·lers de tones): aniònics (132.9), catiónics (85.9), no iònics (47.8) i d'altres (25.7) [360]. Paral·lelament, van ser posats al mercat més de 500000 tones de detergents en pols i més de 300000 tones de suavitzants per a usos domèstics [361].

un volum de negoci total en el capítol de “sabons, detergents i productes de bellesa” corresponent a 2739.56 milions d’euros.

#### 1.6.4. Les formulacions

Tal com estaven originalment formulats els detergents sintètics no podien competir amb el sabó en la neteja, particularment en les robes de cotó. El creixement més ràpid va tenir lloc quan, després de la segona guerra mundial, els productes ofertats es presentaven barrejats amb tripolifosfat de sodi i es va començar a contemplar el disseny del material de neteja amb la inclusió de materials complementaris que incrementaven la qualitat del procés de rentat.

Aquest canvi en els hàbits de consum s'exemplifica en la figura 39, que fa referència a l'evolució del consum relatiu entre els sabons i els detergents sintètics per al cas del mercat nord-americà. Per extensió d'aquestes dades al món més industrialitzat, podem concloure que és a partir dels anys 50 quan l'ús dels nous productes detergents s'imposa en el mercat [364].



**Figura 39**

Desplaçament del consum de sabó pels detergents als Estats Units.

Amb excepció dels xampús, els detergents sintètics no han pogut substituir encara als sabons de tocador. En forma de barra, els detergents sintètics tenen una forma menys atractiva que el sabó i en ser utilitzats es dissolen massa lentament o es desfan molt ràpidament en contacte amb l'aigua.

En l'actualitat, les formulacions comercials dels productes detergents contenen nombrosos components que, en general, poden ser classificats en 4 categories: els tensioactius, els coadjuvants, els additius i els auxiliars de presentació. Una



visió més àmplia de la tipologia dels diferents productes emprats i algunes de llurs funcions derivades es mostra a la figura 40.

Matèria activa	Tensioactius	Iònics No iònics Amfòters
Components complementaris	Coadjuvants	Polifosfats Carbonats Silicats Citrats Zeolites EDTA NTA Polímers Hidròtops
	Additius	Blanquejants químics Blanquejants òptics Agents antiredeposició Enzims Colorants Perfums Alcohols Suavitants Controladors d'escuma
	Auxiliars de presentació	Sulfat de sodi Aigua

**Figura 40**

Components que participen en les formulacions de detergents.

D'entre els diferents materials, els **tensioactius** integren l'anomenada part activa de la formulació. La seva missió en el producte se'n deriva de les propietats derivades de llur particular estructura asimètrica i ja han estat comentades prèviament.

Els **coadjuvants** constitueixen un ampli conjunt de materials químics que tenen com a missió la d'afavorir el procés de rentat, recolzant l'acció de l'agent tensioactiu.

Una de les principals funcions consisteix en actuar com a agents segrestants i com a tals són coneguts tècnicament com a *builders* o estructuradors, podent arribar a constituir fins a un 70 % del producte venut en forma sòlida [358]. Aquests agents permeten que ions com el  $\text{Ca}^{2+}$  i el  $\text{Mg}^{2+}$ , responsables de la duresa de l'aigua, restin en dissolució en forma d'espècies solubles. És per aquesta raó que sovint són inclosos diferents compostos fosfatats<sup>68</sup> en les

<sup>68</sup> Molts són els polifosfats habitualment emprats. D'entre ells, els més comuns són el pirofosfat de sodi ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), el tripolifosfat de sodi ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) i l'hexametfosfat de sodi ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ), aquest darrer conegut comercialment com *Calgon* [365].

formulacions comercials, ja que a més de complexar aquests ions, els fosfats tendeixen a dissoldre els dipòsits càlcics formats en el rentat i a mantenir-los en suspensió, evitant així el redipòsit sobre les superfícies netes.

La naturalesa bàsica de molts d'ells ajuda a l'extracció de la brutícia durant al procés de rentat, degut sovint a la naturalesa grassa o àcida d'aquesta. A més, el pH bàsic que fixen en el medi de rentat evita la hidròlisi dels possibles agents actius, com els sabons<sup>69</sup>. De vegades, però, quan el rentat ha de tenir lloc en medis neutres o lleugerament àcids (per exemple per evitar una possible irritació en la pell) és aconsellable la utilització de productes com el bòrax (tetraborat de sodi) sol o en presència de polifosfats [352].

Tot i que els més emprats són de naturalesa inorgànica, alguns coneguts agents orgànics complexants com la sal disòdica de l'àcid etilendiamintetracètic ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) o la sal sòdica de l'àcid nitrilotriacètic (NTA) poden ser emprats amb el mateix objectiu, de forma que algunes vegades apareixen simultàniament en el producte final. La utilització d'aquests complexants orgànics, a part de controlar la duresa de l'aigua i el possible redipòsit de partícules, permet actuar sobre altres possibles ions metàl·lics presents, com ara el  $\text{Fe}^{3+}$  o el  $\text{Cu}^{2+}$ .

De més recent implantació, com a alternativa *verda* als detergents convencionals, les formulacions a base de zeolites<sup>70</sup> han sorgit en un intent de minimitzar els efectes negatius dels fosfats sobre el medi ambient però mantenint, a l'igual que aquests, una acció eficaç en el procés de rentat. Aquest punt serà comentat més endavant.

Finalment, poden ser considerades altres de substàncies d'acció coadjuvant amb amb propòsits diversos. En aquest sentit, pot resultar convenient potenciar altres efectes com: (a) l'augment de la viscositat de les solucions, per exemple mitjançant l'addició de clorur de sodi en el cas dels detergents aniònics); (b) l'acció abrasiva, amb materials polvoritzats inerts com el quars, el marbre o la sílica; (c) l'augment de la solubilitat dels detergents en presència de material inorgànic, mitjançant materials hidròtrofs com les sals sòdiques dels toluensulfonats o (d) l'augment de la velocitat de disgregació dels preparats sòlids (pastilles), amb la incorporació de polímers, que absorbeixen immediatament l'aigua del medi i afavoreixen la dispersió dels components sòlids del producte detergent.

Els **additius** són substàncies no reaccionants que milloren la qualitat del producte o dissimulen algun defecte. Els més evidents per al consumidor són els perfums i

---

<sup>69</sup> Per exemple, una solució al 0.2 % (p/v) de metasilicat de sodi ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) en solució aquosa proporciona un pH de 12.1, mentre que una dissolució de carbonat de sodi d'igual concentració té un pH de 11.3

<sup>70</sup> Les zeolites són un conjunt de compostos químics constituïts per aluminosilicats hidratats cristal·lins, sintetitzats o d'origen natural, amb estructures matricials capaces de contenir cations alcalins o alcalinoterris. Com a tals, poden actuar com a bescanviadors iònics del  $\text{Na}^+$  que contenen en la seva estructura per ions  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  presents en el medi sobre el que actuen [361].

els colorants, que milloren la presentació del producte i el fan més atractiu, podent arribar a proporcionar una determinada singularitat a un producte.

D'igual forma, per millorar l'aspecte de les fibres rentades resulten útils els anomenats blanquejants. N'hi ha de dos tipus, els anomenats químics i els òptics. Els blanquejants químics no són més que oxidants<sup>71</sup> basats en el lleixiu d'hipoclorit ( $\text{NaClO}$ ) o en peroxocompostos com l'aigua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o el perborat de sodi ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) que afegits en la formulació final eliminen, de forma subsidiària, les taques de brutícia de la roba difícils de ser extretes pels altres components. Per contra, els blanquejants òptics o abrillantadors (per exemple, els derivats de l'estilbè o la cumarina), són colorants que queden retinguts en les fibres rentades, absorbeixen llum ultraviolada invisible i la reemetem com a llum blanca o blava, proporcionant un aspecte més lluminós als teixits. Moltes campanyes de màrqueting es recolzen en aquest efecte secundari dels detergents domèstics.

Els agents antiredipòsit mantenen la brutícia en suspensió una vegada ha estat eliminada de la superfície rentada (objecte o fibra tèxtil). Amb tal objectiu és sovint emprada la carboximetilcel·lulosa, en forma de la seva sal sòdica, que en incrementar la càrrega negativa dels teixits repel·leix les partícules de brutícia (que estan carregades d'igual forma).

Un dels desenvolupaments més significatius en la indústria de detergents en els darrers anys ha estat la posada a punt d'enzims específics, com les lipases, amilases o proteases, que actuen de forma selectiva sobre determinats tipus de brutícia. Són components minoritaris i inestables i obliguen a dissenyar una matriu amb un nivell d'humitat, pH i presència controlada d'oxidants. Una segona innovació ha estat la inclusió dels anomenats bacteriostats, que esterilitzen els materials a rentar mitjançant l'eliminació completa dels possibles bacteris patògens presents. Al mateix temps, eviten la producció d'olors desagradables després del rentat com a conseqüència de l'activitat dels possibles bacteris o fongs residuals. Alguns dels més emprats són les diferents bromosalicilanilides i, més recentment, el 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil èter [352]. Diversos estudis recents recomanen, però, ser cautelosos amb l'inclusió d'aquests components ja que sembla que poden crear resistències en els propis bacteris que intenten controlar [358, 366].

Finalment, en aquest grup poden ser considerades altres substàncies com les amines, que incrementen la basicitat del medi, determinats dissolvents (alcohols, glicols o dissolvents clorats) que ajuden a dissoldre determinats tipus de brutícia o els conservadors del color (també anomenats 'inhibidors de la transferència de colorants', *dye-transfer-inhibiting*), constituïts per una nova generació de polímers.

Els **auxiliars de presentació** actuen com a material de càrrega, facilitant la dosificació, millorant la presentació i abaratint el preu del kg del material. Per a detergents sòlids, el sulfat de sodi, produït durant la neutralització de l'excés d'àcid sulfúric en la preparació dels materials tensioactius, és la sal més emprada.

---

<sup>71</sup> Per a formulacions especials, l'acció eliminadora de les taques es pot basar en la utilització de substàncies reductores com el hidrosulfít de sodi ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) o de sals de  $\text{Ti}^{3+}$  [365].

Tot i que sembla que una petita proporció d'aquesta sal dóna un aspecte més solt al producte comercial i es disminueix alhora el valor de la CMC del producte (reduint la quantitat de tensioactiu necessària), la seva sobredosificació sembla respondre a interessos menys tècnics, en un intent de disminuir el cost [333]. En el cas de productes detergents líquids, l'aigua actua com a medi dissolvent i situa el producte en un rang de concentració òptim d'aplicació.

Tot i que les formulacions detergents són emprades des de fa molt de temps<sup>72</sup>, el cert és que contínuament es renoven per tal d'optimitzar llur l'eficàcia i al mateix temps, a partir de la innovació, intentar aconseguir una millor quota de mercat. Aquesta estratègia passa per reduir les despeses de fabricació mitjançant la introducció de nous components o modificar d'altres per tal de disminuir els efectes negatius sobre el medi ambient o les persones<sup>73</sup>.

La preocupació sobre la composició dels productes detergents va conduir fa uns anys a la publicació en el Diari Oficial de la Comunitat Europea [368] de les recomanacions sobre la identificació dels agents de neteja en aquest productes de consum. D'acord a aquestes indicacions, el contingut d'aquestes formulacions ha de ser descrit a partir dels següents intervals de percentatges: < 5%, entre 5 i 15 %, entre 15 i 30 % i >30 %. A més, la presència de certs ingredients ha de ser declarada si el seu contingut excedeix del 0.2 %. Aquest és el cas de:

-Fosfats	-Fosfonats	-Tensioactius aniònics
-Tensioactius catiònics	-tensioactius amfòters	-Tensioactius no iònics
-Blanquejants oxigenats	-Blanquejants clorats	-EDTA
-NTA	-fenols i halogenfenols	- <i>p</i> -diclorobenzè
-hidrocarburs aromàtics	-hidrocarburs alifàtics	-hidrocarburs halogenats
-sabons	-zeolites	-policarboxilats

Finalment, altres productes, en cas de ser presents, han de ser relacionats sense la recomanació expressa d'indicar la seva concentració. En aquesta categoria entren els enzims, conservants i desinfectants.

Encara que aquestes Recomanacions no obliguen als fabricants, és fàcil comprovar el bon grau d'acceptació que ha tingut per la major part d'ells a la Unió Europea.

### 1.6.5. Problemàtica ambiental

Bona part dels primers tensioactius preparats industrialment contenien cadenes alifàtiques altament ramificades, ja que provenien d'un procés relativament

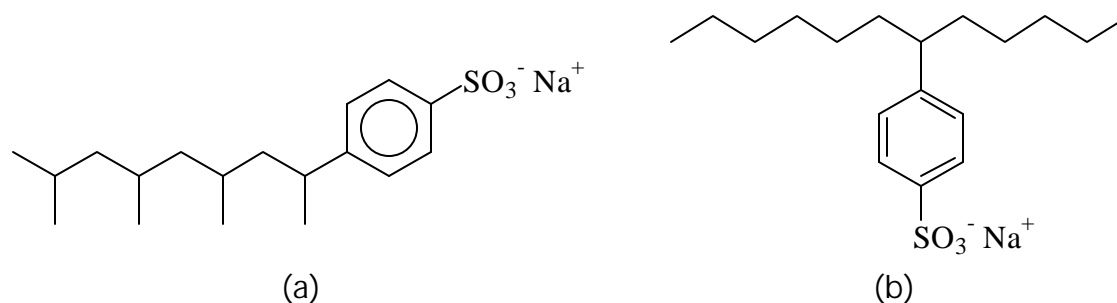
<sup>72</sup> Per exemple, va ser una fita històrica l'aparició del detergent *Persil* per la firma *Henkel & Co.* al 1907, contenint perborat de sodi, silicat de sodi, carbonat de sodi i un sabó d'àcid carboxílic (*perborate + silicate = Persil*) [333].

<sup>73</sup> En aquest sentit, ha estat establert com molts dels components presents en els detergents de més consum poden ser causes d'al·lèrgies o sensibilitzacions cutànies [367].

senzill i barat que emprava com a font de matèria primera el propilè. Malgrat la seva bona acceptació en els mercats, aquests productes presentaven l'inconvenient de ser suficientment estables en els processos de tractament biològic i, per això, la seva presència, com a conseqüència de la seva acumulació sobre el medi, va arribar a ser notable en aigües superficials, particularment en llacs i estanys.

Als Estats Units, una llei de 1962 va prohibir els detergents que presentessin un biodegradabilitat inferior al 80 %, determinada sota procediments normalitzats. La indústria va respondre ràpidament al repte, mitjançant el disseny de nous tensioactius, igualment eficaços encara que amb un cost de fabricació lleugerament superior, però de fàcil biodegradabilitat. Aquests nous productes, de cadena alquílica lineal, van rebre el qualificatiu de *detergents tous*, en contrast amb els anteriors [369] i, a partir de la seva introducció, s'ha eliminat bona part de l'escuma que s'acumulava en les aigües superficials.

La figura 41 mostra típiques estructures de tensioactius aniònics corresponents a ambdós tipus de productes.



**Figura 41**

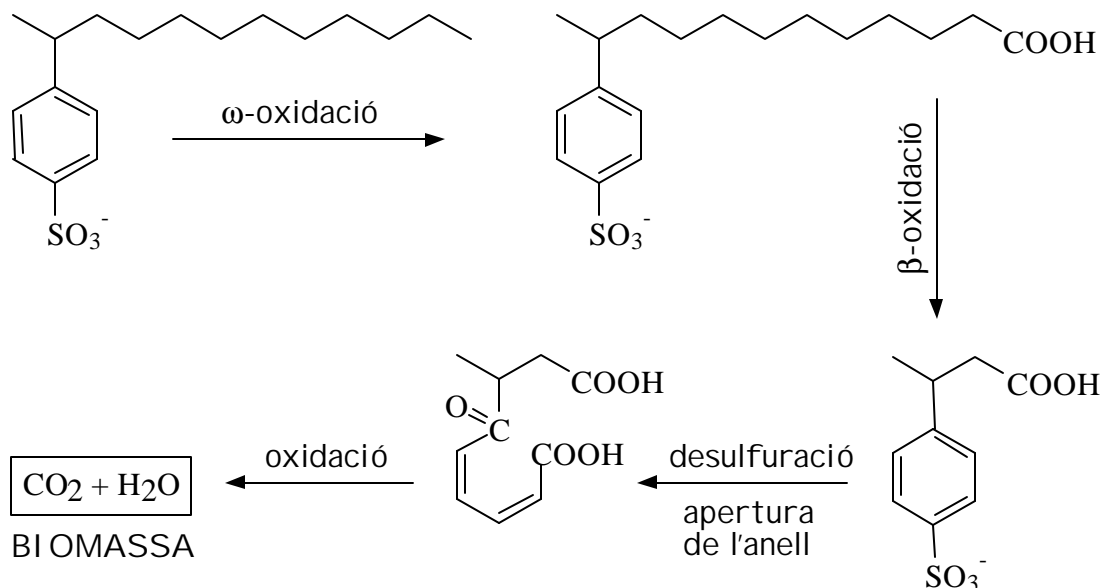
Exemples d'estructures moleculars d'alquilbenzenesulfonats: (a) de cadena ramificada (ABS) ; (b) de cadena lineal (LAS).

En l'actualitat, la legislació mediambiental exigeix que tots els detergents usats per rentat han de ser tous, i biodegradables, al menys, en un 90 % sota especificacions estàndards [370-371].

La biodegradabilitat té a veure amb l'assimilació d'aquests compostos per part dels bacteris, presents als rius i a les plantes de tractament, que els descomponen en petites molècules com aigua i diòxid de carboni. Un baix grau de biodegradabilitat està relacionat amb la presència de cadenes ramificades en el tensioactiu, que són degradades lentament pels bacteris [334]. Esquemàticament un tensioactiu d'ampliconsum, com un LAS, seguiria la següent ruta de biodegradació en tres etapes [372], fins a l'obtenció de la biomassa corresponent (figura 42).

A partir de noves aplicacions tecnològiques, alguns estudis en l'actualitat tracten de posar a punt altres estratègies per degradar els tensioactius. En concret, Pee i col·laboradors acaben de presentar un tractament alternatiu que, amb la utilització d'ultrasons (sonolisi), provoca la reducció dels nivells de tensioactius en aigües

residuals, el que comporta, com a benefici addicional, la reducció de la càrrega contaminant en l'aigua a tractar, derivada de l'efecte solubilitzador que presenten aquestes molècules [373]. Una segona alternativa, basada en processos d'oxidació avançada (fotodegradació amb partícules semiconductores), serà objecte d'un estudi més detallat en un punt posterior.



**Figura 42**

Procés de biodegradació d'un alquilbenzesulfonat de cadena lineal fins a l'obtenció de biomassa.

Els efectes nocius dels tensioactius aniónics sobre el medi ambient, encara que limitats, són apreciables en l'escala dels ppm i poden manifestar-se de diverses formes.

Un primer problema està relacionat amb l'ecotoxicitat dels propis tensioactius o dels materials industrials emprats en la seva elaboració [374]. Així, mentre la toxicitat aguda ( $\text{DL}_{50}$ ) dels alquilbenzesulfonats lineals (LAS) varia entre 10 i 300 ppm per a certs tipus d'algues, és només d'1 a 10 ppm per als peixos i les dàfnies<sup>74</sup> [376]. Aquests valors depenen no solament de l'organisme viu estudiat sinó també de la longitud de la cadena alquílica, de forma que l'augment de la massa molecular en els LAS implica també un augment del nivell de toxicitat [377].

Quant als possibles efectes genotòxics dels tensioactius, un ampli estudi de més de 200 molècules pertanyents als diferents grups, sobre microorganismes i cèl·lules d'organismes superiors va mostrar en tots els casos un potencial negligible per causar danys genètics [378]. Igualment, l'Organització Mundial de la

<sup>74</sup> La utilització de les dàfnies (*Daphnia magna*), uns petits crustacis d'aigua dolça, per als tests de toxicitat aguda és molt habitual. Vint organismes, d'una edat inferior a 24 h, són distribuïts en 4 provetes de 10 mL per a cada concentració del producte assajat. Després d'una incubació de 24 h, es determina quin és el nivell de producte que ha estat capaç d'immobilitzar el 50% dels individus [375].

Salut, en un informe monogràfic sobre els efectes dels tensioactius aniònics més usats (alquilbenzesulfonats lineals,  $\alpha$ -olefines sulfatades i sulfats d'aquil), recull que un prolongat contacte pot causar irritació cutània i sensibilització en els humans però, en cap cas, hi ha evidència d'efectes carcinogènics [379].

A més, cal considerar no solament la toxicitat d'aquests productes en si mateixos, sinó també la possibilitat que tenen de mobilitzar altres contaminants presents en el medi i la conseqüent introducció d'aquests tòxics en els animals aquàtics, després de la possible acció solubilitzant dels tensioactius [380] o la seva possible acumulació en les superfícies fluvials, el que pot dificultar la circulació d'oxigen i reduir així el poder d'autodepuració de les aigües.

Encara avui dia els detergents són, de fet, una de les causes de contaminació puntuals en aigües superficials a través dels abocaments en les aigües residuals urbanes i industrials<sup>75</sup> [382] i és objecte d'estudi la seva distribució en el medi aquàtic [383]. Així, per exemple, en àrees on els LAS són els tensioactius són consumits, les concentracions que s'assoleixen varien dels 1-10 ppm en aigües residuals als 0.05-1 ppm en els efluent tractats en processos biològics i tant sols 1-2 ppb en les aigües marítimes de la costa [379].

A part de les raons anteriors, la presència d'aquests productes en les aigües de consum ha de ser estrictament controlada ja que pot modificar de forma apreciable, inclús a nivells de baixa concentració, les seves característiques organolèptiques d'aspecte, sabor i olor. A l'Estat espanyol, la qualitat de les aigües per al consum públic està regulada pel *Reglamento Técnico/Sanitario para las aguas potables* de 1990 [254]. Anteriorment, una Ordre de l'1 de juliol de 1987 estableixia els mètodes oficials per a les anàlisis fisicoquímiques i una altra Ordre del 27 de juliol de 1983 dictava les normes per a les anàlisis microbiològiques corresponents. D'acord amb aquesta reglamentació les aigües potables no hauran de superar els 200  $\mu\text{g/L}$  (0.2 ppm) quant a agents tensioactius, expressats en forma de dodecilsulfat. El procés d'harmonització legislatiu de la Unió Europea ha conduït, recentment, a l'establiment d'un nou marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües [384], en el que no apareixen els tensioactius aniònics en la llista indicativa dels principals contaminants però si diversos productes relacionats amb els tensioactius no iònics (nonilfenol, octilfenol) dins de la llista de substàncies prioritàries contaminants<sup>76</sup> [389].

---

<sup>75</sup> Dins l'àmbit de Catalunya, l'Àrea Metropolitana de Barcelona reglamenta un límit de vessament al sistema públic de sanejament per als tensioactius aniònics de 10 ppm [381].

<sup>76</sup> Està establert que els alquilfenols, constituents habituals dels tensioactius no iònics, presenten capacitat sobre el desenvolupament, creixement, reproducció i comportament a través d'una modulació hormonal, juntament amb els bisfenols, ftalats, dioxines i policlorobifenils, entre d'altres [385]. Globalment aquests compostos són coneguts com a **disruptors endocrins** i poden ser trobats en els rius contaminats del nostre entorn com a conseqüència de la pressió humana [386]. En el cas dels alquilfenoletoxilats, tot i que els productes en sí mateixos són de baixa toxicitat, presenten propietats estrogèniques [387] i se'ls ha relacionat amb la disminució progressiva de l'esperma en els humans i amb possibles efectes carcinogènics [388].

Per tal de minimitzar l'impacte dels detergents sobre el medi ambient i, degut al progressiu canvi d'actitud dels consumidors que exigeixen productes més *ecològics*, estan apareixent al mercat noves formulacions que aposten tant per la introducció de productes més biodegradables com per la inclusió de substituïts per als fosfats.

En el primer cas, es pot destacar el desenvolupament de nous detergents catiónics per a suavitzants [361] (els *esterquats*, èsters de trietanolamina quaternitzada per sulfat de dimetil) en substitució del clàssic clorur de diesterarildimetilamoni (DSDMAC), de limitada biodegradabilitat, i també els tensioactius basats en hidrats de carboni (els alquilpoliglicòsids), aprofitant recursos naturals fàcilment renovables i de baix cost [390].

Quant al problema dels fosfats, la polèmica està servida i ja fa algunes dècades que és objecte de discussió entre investigadors, fabricants, consumidors i grups ecologistes [391]. Els adobs de l'agricultura, els detergents i les deixalles afegeixen fòsfor a l'aigua en excés i desequilibren la relació nutricional nitrogen-carboni-fòsfor que necessiten els éssers vegetals per desenvolupar-se. L'excés de fòsfor, que és normalment un element escàs a la natura, provoca un desequilibri a favor d'organismes com les algues cianofícies, que són capaces de prendre el nitrogen deficitari directament de l'atmosfera, provocant una disminució de la concentració d'oxigen. Aquest procés és conegut com a **eutrofització** [392]. Molts països industrialitzats han apostat per la utilització d'altres coadjuvants en el procés de rentat, en substitució dels fosfats.

Inicialment va ser seleccionat l'àcid nitrilotriacètic com a alternativa ja que presentava una sèrie d'avantatges potencials en ser barat, fàcilment biodegradable i formar complexos estables i solubles amb els ions calci i magnesi [334]. Posteriorment es va frenar la seva utilització en comprovar que, igualment, formava complexos solubles amb metalls pesants com el Cd i Hg, produïa ió nitrat en condicions aeròbiques i, degut a l'acció dels bacteris sobre l'àcid nitrilotriacètic i els seus productes de degradació, podien formar-se nitrosamines [393]. Els nivells trobats en les nostres aigües potables no semblen pel moment ser excessius<sup>77</sup>.

L'alternativa actual dels productes detergents sense fosfats passa per la utilització de les zeolites [364], les quals no presenten problemes sobre el medi ambient o les persones [361].

Com a conseqüència d'aquest canvi de mentalitat en el consum, per a la millora del medi ambient, el Consell d'Europa va restringir la utilització de certs tipus de detergents en productes de rentat i de neteja [395]. Més recentment, ha estat l'aparició del Codi de Bones Pràctiques Mediambientals, un projecte europeu que implica tant a fabricants com a consumidors i que pretén aconseguir en 5 anys, a partir d'objectius quantificables, una millora substancial en l'impacte sobre el medi ambient dels detergents de roba. D'acord a aquest Codi, una de les línies

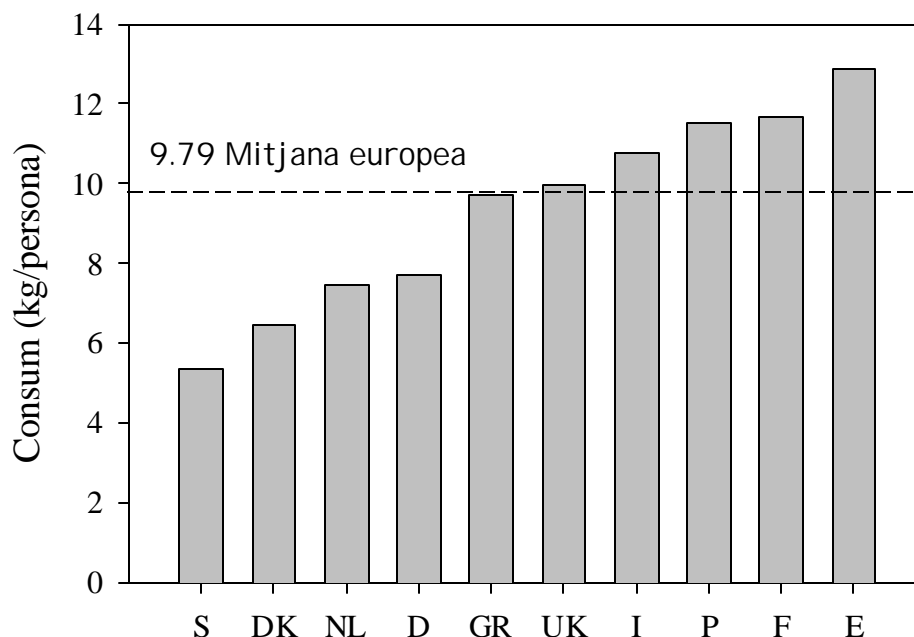
---

<sup>77</sup> En no haver una reglamentació oficial sobre NTA en aigües potables, s'accepta a nivell general el límit acordat per les autoritats canadenques de 50 ppb com a nivell màxim acceptable. En el cas de les mostres analitzades corresponents a aigua potable de Barcelona, procedent dels rius Ter i Llobregat, en cap cas han estat assolits els 10 ppb [394].



d'actuació passa per la reducció del consum, amb el derivat estalvi de recursos materials i energia.

Les xifres comparatives del consum de detergent (figura 43) per a diversos països europeus mostren una enorme diferència entre el comportament del mercat espanyol (el que manté un major consum) i la resta de mercats europeus (la comparació és també vàlida respecte a d'altres països mediterranis).



**Figura 43**

Consum de detergent per habitant i any en alguns països europeus, segons dades presentades a la Comissió Europea [396]. Les sigles corresponen als següents països: *S* Suècia, *DK* Dinamarca, *NL* Holanda, *D* Alemanya, *GR* Grècia, *UK* Regne Unit, *I* Itàlia, *P* Portugal, *F* França i *E* Estat espanyol.

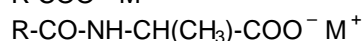
### 1.6.6. Els tensioactius aniònics

La focalització cap els tensioactius aniònics d'aquesta Memòria aconsella una agrupació i una descripció més detallada de la gran varietat de tensioactius aniònics disponibles industrialment.

Atenent als diferents grups funcionals que poden formar part de la molècula d'un tensioactiu aniònic, és possible realitzar la següent subclassificació (R i R' corresponen a grups alquílics, Ar a un grup aromàtic):

#### Sals d'àcids carboxílics

- Sabons d'àcids grassos
- Aminocarboxilats



### Tensioactius sulfatats i sulfonats

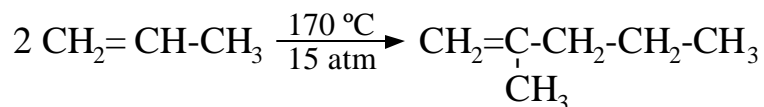
-Tensioactius sulfatats	
--alcohols alifàtics sulfatats	$R-CH_2O-SO_3^- M^+$
--tensioactius no iònics sulfatats	$R-CH_2O(CH_2CH_2O)_n-SO_3^- M^+$
--glicèrids i triglicèrids sulfatats	$R-COO-CH_2-CHOH-CH_2O-SO_3^- M^+$
-Tensioactius sulfonats	
--alquilsulfonats	$R-SO_3^- M^+$
-- $\alpha$ -olefinsulfonats	$R-CH=CH-SO_3^- M^+$
--alquilarilsulfonats	$R-Ar-SO_3^- M^+$
--tensioactius no iònics sulfonats	$R-Ar-(OC_2H_4)_n-SO_3^- M^+$
--derivats d'àcids alquilsulfònics	$R-COO-R'-SO_3^- M^+$
--olis sulfonats	$R-CH(SO_3^- M^+)-CH_2-R'-COOH$
--sulfosuccinats	$R-COO-CH_2-CH(COO-R)-SO_3^- M^+$

### Tensioactius fosfatats

-Èsters d'alcohols grassos	$O=P(O-R, O-R, O^- M^+)$
-Èsters d'alcohols grassos etoxilats	$O=P(O-[CH_2CH_2O]_n-R, O-[CH_2CH_2O]_n-R, O^- M^+)$

D'entre els diferents tensioactius aniónics, els més utilitzats són, a part dels sabons, els compostos d'alquilarilsulfonats i els alquilsulfats.

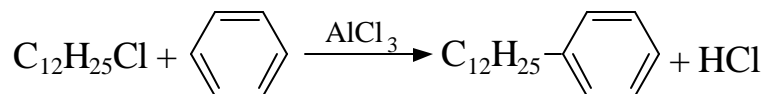
Els **alquilarilsulfonats** són produïts per la sulfonació d'hidrocarburs aromàtics, principalment el benzè. Per obtenir els més consumits, els alquilbenzesulfonats, els productes de partida són les cadenes d'alquilbenzè, que poden provenir de la indústria petroquímica per condensació d'alfa-olefines de *cracking* (com ara  $C_3$  o  $C_4$ ) amb benzè. Per exemple,



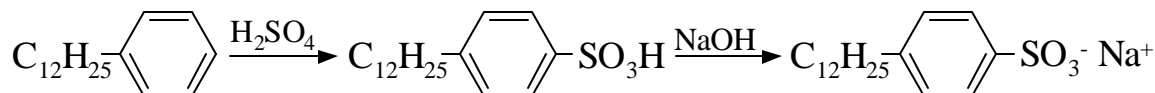
En aquest cas, el producte obtingut és capaç de reaccionar amb si mateix i proporcionar un dodecà ramificat. Aquesta síntesi ha estat relegada en ser els tensioactius derivats de baixa biodegradabilitat, degut a la presència de grups metil en la seva estructura. Va ser a partir de 1965 en què els alquilbenzesulfonats de cadena lineals van reemplaçar definitivament els corresponents productes ramificats [397].

A partir del dodecà corresponent s'obté el dodecilbenzè, base de la major part dels productes actuals tensioactius de consum. Alternativament, el producte anterior pot ser obtingut per condensació del benzè amb un derivat monohalogenat (Friedel-Crafts<sup>78</sup>):

<sup>78</sup> Les alquilacions de Friedel-Crafts constitueixen un mètode prou conegut per preparar alquilbenzens. Aquests processos tenen lloc per reacció d'un carbocatió (o espècies semblants) amb un anell aromàtic [400].



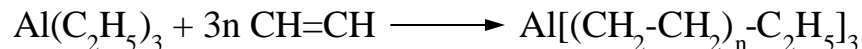
En una darrera etapa aquestes cadenes són sulfonades (majoritàriament en posició *para*) i posteriorment es neutralitzen amb hidròxid de sodi<sup>79</sup> fins a proporcionar els alquilbenzesulfonats de sodi [398].



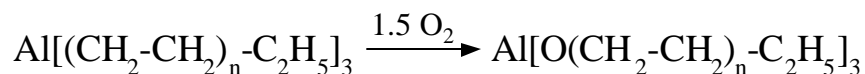
En solució, aquests agents tensioactius s'ionitzen d'igual forma que els sabons i alquilsulfats. Els productes comercials tenen un valor mitjà de la longitud de la cadena alquílica situat entre 8 i 20 àtoms de carboni (els *p*-alquilbenzesulfonats amb menys de 6 àtoms de carboni en el grup alquil no són actius superficialment). La major part d'aquestes molècules són biodegradables [399] i són conegudes com a tensioactius tous.

Els **alquilsulfats** són també anomenats alcohols sulfatats per provenir de la reacció d'agents sulfatants (àcid sulfúric concentrat, òleum, SO<sub>3</sub>) amb alcohols superiors o olefines. En cas de partir de greixos naturals és més habitual la sulfatació d'alquens a la d'alcohols, donada la sempre presència d'insaturacions en els materials de partida i, al mateix temps, l'escassa presència de grups hidroxil. La seva producció industrial va començar al voltant de 1930 [397] i sol emprar alcohols superiors que s'obtenen prèviament a gran escala a partir de matèries primeres naturals (oli de coco o palma) i, més recentment, de la síntesi coneguda com *Alfol* [398] a partir de la reacció de compostos organometàl·lics d'alumini amb etè:

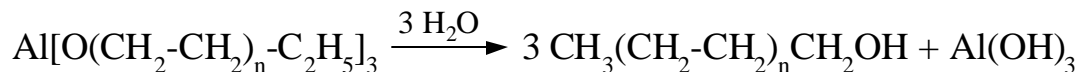
Etapa 1: Construcció de la cadena carbonada



Etapa 2: Oxidació



Etapa 3: Hidròlisi



Els alcohols obtinguts, anomenats de Ziegler, són rigorosament lineals i molt apropiats per a l'obtenció de sulfats de la indústria de detergents. En aquest cas, aquests productes són sulfatats i posteriorment neutralitzats:

<sup>79</sup> Els alquilbenzesulfonats són emprats principalment en forma de sal sòdica i, ocasionalment, com a sals potàssiques, amòniques i d'amines alifàtiques.



Els alquilsulfats poden ser representats per la fórmula  $\text{R-O-SO}_3^- \text{M}^+$ , on R és una cadena amb una longitud normalment situada entre 12 i 18 àtoms de carboni i M el catió resultant de la neutralització posterior.

Aquests productes tenen característiques desitjables: són gairebé neutres en solució aquosa, netegen en un ampli marge de pH i no formen dipòsits en aigua dura, en ser els alquilsulfats de calci i magnesi sals solubles.

### 1.6.7. Determinació dels tensioactius aniònics

La gran diversitat de tensioactius aniònics i la seva àmplia presència, tant en productes de consum industrials com en el medi ambient, fa necessari disposar d'eines analítiques que facilitin el seu control o possible monitorització. Hi ha disponibles, a l'actualitat, diverses monografies sobre la determinació de detergents [401-404].

Una primera aproximació als possibles mètodes analítics els fa diferenciar entre mètodes específics i no específics. Els primers d'ells impliquen la separació de l'analit i la seva determinació particular i, per tant, poden suposar operacions més llargues i costoses però poden permetre diferenciar entre diferents isòmers o molècules d'un mateix grup de tensioactius. Dins d'aquests, els mètodes habituals són els cromatogràfics. Els segons, més ràpids i econòmics, són mètodes de grup i, tot i presentar algunes limitacions, com ara possibles interferències, proporcionen una quantificació global d'aquest conjunt de substàncies. A tal efecte, són molt emprades les tècniques espectrofotomètriques i les potenciomètriques, així com la clàssica valoració en dues fases.

En segon lloc, és important situar el nivell de concentració de la mostra. Dins de l'àmbit del control industrial per als productes de consum, els analits són components majoritaris (en l'escala del tant per cent) i la seva determinació no sol presentar habitualment problemes importants atès l'habitual simplificació dels mètodes seleccionats per a l'anàlisi de rutina. En canvi, per a la determinació de traces, particularment en estudis de presència o distribució ambiental, els nivells a avaluar solen ser baixos, dins de l'escala dels ppb o ppm, i es requereix de les tècniques instrumentals més sofisticades i de possibles tractaments previs de les mostres, per tal preconcentrar els analits i separar-los de la seva matriu. En aquest cas, és habitual l'extracció líquida-líquida, cada vegada més, l'extracció amb cartutxos o columnes en fase sòlida (SPE, *solid-phase extraction*) [405-407] i, dins de certes tècniques cromatogràfiques, l'extracció per mitjà de fluids supercrítics<sup>80</sup>. Per a baixes concentracions, poden emprar-se alguns

<sup>80</sup> Hom diu que un fluid es troba en estat supercrític quan la seva temperatura i pressió són, simultàniament, superiors als valors corresponents al seu estat crític. Els fluids supercrítics presenten unes característiques intermèdies entre les corresponents a la fase gas i líquida, i

procediments basats en els processos d'adsorció/desorció amb carboni actiu [408], en la formació d'escuma o en la sublimació<sup>81</sup> amb un dissolvent [410]. Com a tècnica separativa entre els diferents components tensioactius ha estat també descrita l'aplicació del bescanvi iònic amb resines [411].

Una vegada aïllat el material, resulta fàcil i ràpid caracteritzar-lo mitjançant la seva elució en plaques per cromatografia en capa prima [412-413]. Alternativament, i des de fa temps, hi ha disponibles tota una sèrie de tests normalitzats per a tub d'assaig [414], posteriorment adaptats per Straw [415], dels quals es presenta un resum a la taula 24.

#### Taula 24

Tests qualitius per determinar el tipus de tensioactiu en mostres analítiques.

Reactiu	Tensioactiu	Medi dissolvent	Color
Blau de metilè, pH 4	Aniònic	CHCl <sub>3</sub>	Blau
Blau de bromofenol, pH 9.2	Catiònic	CHCl <sub>3</sub>	Blau
Àcid fosfomolibdic-Ba <sup>2+</sup>	No iònic	H <sub>2</sub> O	Groc-verdós (precipitat)
Cobaltotiocianat d'amoni	No iònic	CHCl <sub>3</sub>	Blau
Blau de metilè, pH 9.2	Amfòter	CHCl <sub>3</sub>	Blau
Blau de bromofenol, pH 2	Amfòter	CHCl <sub>3</sub>	Groc

Dins de l'anàlisi quantitativa, són moltes les tècniques analítiques aplicables. Seran els condicionaments de la mostra, les disponibilitats instrumentals i la qualitat dels resultats analítics que volguem assolir els qui determinaran l'elecció de la metodologia analítica més escaient a les necessitats i els recursos del laboratori d'anàlisi. Un esquema dels diferents procediments disponibles es mostra en la figura 44.

Des de fa moltes dècades es disposa de mètodes de grup per determinar tensioactius aniònics. Aquestes metodologies, basades en mètodes d'anàlisi clàssica, com ara les volumetries i gravimetries, són d'una relativa senzillesa i, encara que han sofert diverses modificacions, alguns són, encara, d'àmplia utilització. Recentment, Govindram *et al.* [416] han proposat un esquema analític per a la resolució de sistemes tensioactius complexos emprant únicament metodologies clàssiques.

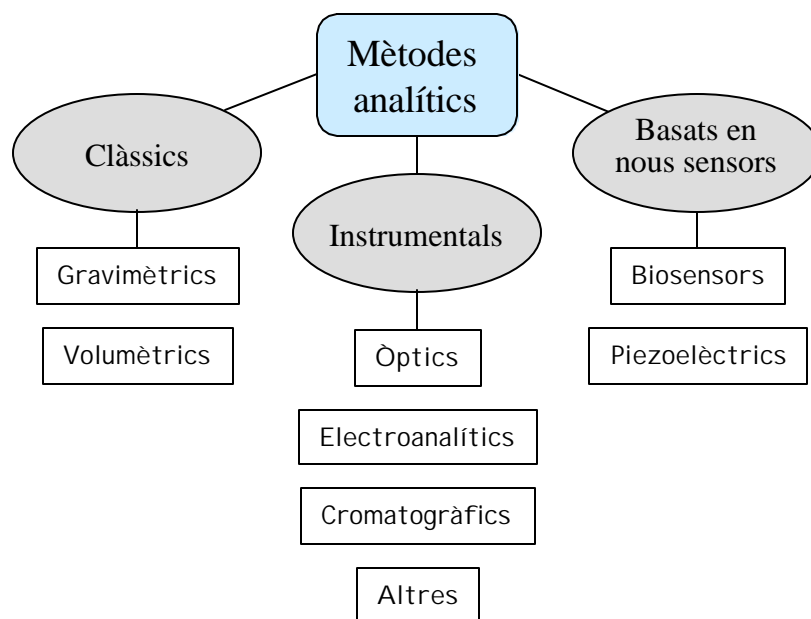
Les tècniques gravimètriques, pràcticament abandonades a l'actualitat degut a l'excessiu temps d'anàlisi que requereixen, van ser importants abans del

---

entre elles destaca la possibilitat de dissoldre soluts no volàtils. En cromatografia ha estat força emprat el CO<sub>2</sub> amb aquestes finalitats [62].

<sup>81</sup> La sublimació consisteix en la concentració del tensioactiu en un petit volum de fase orgànica. Inicialment s'addiciona un dissolvent a la mostra aquosa (per exemple acetat d'etil) i, en un aparell a tal efecte, es fa passar N<sub>2</sub> saturat del mateix dissolvent a través del líquid, de forma que el corrent de gas transporta els tensioactius cap a la fase orgànica. Aquest procés ve ajudat per la pròpia formació de l'escuma, que constitueix la fase més rica en tensioactiu [409].

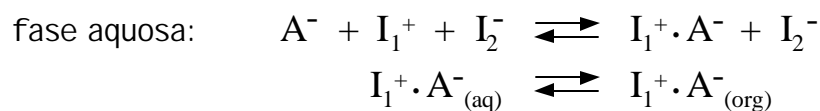
desenvolupament de les tècniques instrumentals. Per al cas dels tensioactius aniònics, l'estratègia més corrent consistia en l'hidròlisi dels productes sulfatats o sulfonats, més o menys enèrgica en funció del tipus d'analit, seguida de la precipitació de l'ió sulfat, resultant de l'atac, amb  $\text{Ba}^{2+}$ .

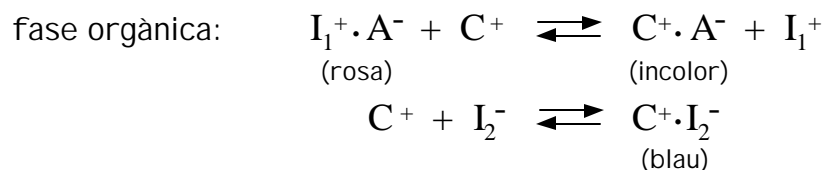


**Figura 44**

Classificació dels mètodes analítics disponibles per a la determinació dels tensioactius aniònics.

Els mètodes volumètrics, des de l'aparició del primer procediment presentat en 1948 per Epton [267], han esdevingut els mètodes estàndards habituals en la indústria per a la determinació dels tensioactius aniònics (ISO 2271, ISO2871-1 i ISO 2871-2, amb poques variacions entre elles [417]). Aquestes determinacions es fonamenten en la valoració volumètrica en dues fases (una aquosa i una orgànica), amb una solució patró d'un detergent catiònic, usualment Hyamine 1622. Aquest patró forma amb l'analit aniònic un parell iònic extraïble en fase orgànica [418], en presència d'un indicador mixt capaç de determinar el punt final de la reacció per mitjà d'un canvi de color en el medi orgànic [419]. De forma esquemàtica, les reaccions que hi tenen lloc impliquen al tensioactiu aniònic  $\text{A}^-$ , l'indicador catiònic  $\text{I}_1^+$ , l'indicador aniònic  $\text{I}_2^-$  i el reactiu valorant catiònic  $\text{C}^+$ , segons s'indica al següent esquema:





Malgrat la seva extensió, les valoracions en dues fases presenten, encara, una sèrie de desavantatges [420]. Podem destacar:

- (a) el llarg temps d'anàlisi requerit, de 15 a 45 minuts;
- (b) l'ús de dissolvents tòxics;
- (c) la necessitat de realitzar blancs;
- (d) problemes d'interferències en la matriu i,
- (e) una certa subjectivitat en la determinació del punt final de la valoració.

En aquest sentit, el mètode clàssic contínuament ha admès multitud de variants, tant pel que fa a l'ús d'altres reactius valorants, dissolvents orgànics, com d'indicadors visuals més adients [421]. Quant a la determinació del punt final ha estat assajada turbidimètricament i colorimètricament [422], encara que les mostres acolorides afecten la precisió [335]. Altres mètodes volumètrics han estat publicats, incloent dues patents nord-americanes: una valoració per retrocés aplicable a diferents tipus de mostres, que emprava una solució patró de tetrafenilborat [423] i una valoració en una única fase (orgànica), d'acord a la reacció que experimenten els tensioactius aniònics amb nitrat de bismut [424]. Cal també destacar, com una adaptació diferent dels mètodes anteriors, una patent de Kay [425] en la que es descriu la ràpida quantificació d'ions tensioactius mitjançant un kit colorimètric que emprava un tensioactiu patró (de càrrega oposada al que serà determinat), un dissolvent clorat i un indicador (blau de metilè o blau de bromofenol).

Moltes han estat les tècniques d'anàlisi instrumental descrites. Quant a les tècniques espectrofotomètriques, la radiació ultraviolada permet quantificar tensioactius que incorporin nuclis aromàtics, encara que el seu interès més rellevant consisteix en el seu ús com a detector cromatogràfic. La zona d'infraroig, emprada des de fa dècades malgrat les dificultats que ocasionava [426], és a l'actualitat una poderosa eina d'identificació, potenciada en conjunció amb l'anàlisi matemàtica dels espectres mitjançant la transformada de Fourier (FTIR) [427].

Molt més interessant resulta la determinació, amb espectrofotometria visible, dels complexos formats amb colorants catiònics ( $\epsilon > 5 \times 10^{-4}$  L/mol cm) que possibiliten la determinació de tensioactius aniònics a nivell de ppb, apta per a determinacions de nivells mediambientals [428]. El més estès d'aquests mètodes és el fonamentat en la reacció de les substàncies que contenen grups aniònics i hidrofòbics amb el blau de metilè<sup>82</sup> (MBAS, *Methylene Blue Active Substances*) [429]. Aquest mètode, tot i presentar interferències degut a la complexitat de les

<sup>82</sup> D'igual forma, es disposa de mètodes relacionats per als tensioactius catiònics (DBAS, *Disulfine Blue Active Substances*) o no iònics (CTAS, *Cobalt Thiocyanate Active Substances*) [352].

mostres ambientals, continua sent el més emprat per a aquestes, entre d'altres raons per l'àmplia experiència de què es disposa sobre el funcionament del mètode sobre diverses matrius i per la possibilitat de determinar concentracions baixes, fins i tot de 10 ppb. Com a alternativa al blau de metilè, s'ha proposat la utilització d'altres substàncies com el violeta d'etil [430], el verd de metil [369], la rodamina 6G [431], el verd de malaquita [432] o l'ataronjat de metil [433]. També la formació d'associacions amb complexos metàl·lics, de  $\text{Cu}^{2+}$  [434] o  $\text{Co}^{3+}$  [435], el que permet la determinació indirecta de tensioactius aniònics per mitjà de tècniques d'absorció atòmica. Malgrat els estudis realitzats, la utilització del blau de metilè encara es recull a la legislació com a mètode de referència [254]. Per a estudis de monitorització ambiental, el MBAS ha estat adaptat amb èxit múltiples vegades a tècniques FIA, aprofitant els avantatges de reproductibilitat i velocitat d'anàlisi inherents a la metodologia [322, 436-437]. Les tècniques d'injecció de flux han estat també aplicades amb detecció òptica en la determinació de tensioactius aniònics, aprofitant l'efecte solvatocròmic [438] i l'exaltació de la fluorescència micel·lar [439].

Altres tècniques espectroscòpiques, com la ressonància magnètica nuclear (RMN), tant de  $^1\text{H}$  com  $^{13}\text{C}$  [440], o l'espectrometria de masses (EM) [441] tenen més aplicació en l'elucidació de les estructures dels analits aïllats (determinant, per exemple, la posició de les cadenes o el grau de ramificació), en la seva identificació i en la resolució de mesclures [353].

Del mateix ordre de detecció respecte a les tècniques espectrofotomètriques resulten moltes tècniques cromatogràfiques, encara que l'acurat pretractament de la mostra i la complexitat instrumental necessària no les fan útils en l'ús rutinari. El seu interès està més fonamentat en la capacitat de discriminació dels múltiples components tensioactius presents en les solucions problemes, com a conseqüència del propi procés d'obtenció industrial. Així, alguns mètodes específics, per analitzar els diferents LAS, AS i AOS, han estat posats a punt en la determinació dels diferents homòlegs i isòmers en mostres mediambientals.

D'entre les tècniques cromatogràfiques destaquen:

- (a) la cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), que resulta particularment interessant per a la quantificació d'analits polars, no volàtils o inestables tèrmicament [442];
- (b) la cromatografia gasosa (GC, *Gas Chromatography*), acoblada o no a l'espectrometria de masses [379], que tot i ser inherentment més poderosa que l'HPLC, degut a la baixa volatilitat dels compostos sulfatats i sulfonats més comuns, necessita d'una prèvia etapa de desulfuració o derivatització<sup>83</sup>;
- (c) la cromatografia amb fluids supercrítics (SFC, *Supercritical Fluid Chromatography*), de més recent aparició i a mig camí entre les anteriors, que aprofita les propietats comentades dels fluids supercrítics [443]. Finalment,

---

<sup>83</sup> La derivatització és una tècnica analítica consistent en transformar químicament l'analit a una nova forma més fàcil de ser separada o mesurada [64]. És habitual aplicar aquest procés en mètodes cromatogràfics o espectrofotomètrics. En GC, prèvia derivatització, és possible la detecció de 1 ppb d'alquilbenzens lineals [409].



- (d) la cromatografia iònica, que pot ser aplicada a l'anàlisi de formulacions detergents en el control d'impureses iòniques, components complementaris o matèria activa [444].

L'electroforesi capil·lar (CE, *Capillary Electrophoresis*) és, estrictament, una tècnica de separació no cromatogràfica encara que relacionada metodològicament amb ella. Està basada en les diferències existents entre les mobilitats electroforètiques (determinades per la grandària i la càrrega) dels analits quan es situen dins d'un camp elèctric. Aquesta tècnica ha experimentat una ràpida evolució en la darrera dècada i ofereix, actualment, diversos protocols per a l'anàlisi dels diferents grups de tensioactius [445]. El seu avantatge consisteix en la seva gran capacitat de separació de substàncies relacionades, incloent els diferents homòlegs, isòmers i productes de degradació, encara que en certs casos calgui recórrer a un previ tractament de preconcentració per treballar dins de l'escala dels ppb [446].

Quant els mètodes electroquímics, ha estat descrit,

- (a) l'ús de tècniques tensamètriques, a partir de la mesura de la variació de capacitat elèctrica com a conseqüència dels canvis de tensió superficial produïts sobre la superfície d'un elèctrode de mercuri [447];
- (b) l'aplicació de procediments amperomètrics o polarogràfics, a partir de la mesura de la intensitat que es deriva de l'oxidació o reducció d'espècies electroactives. En aquest cas, ja que les molècules de tensioactiu no solen ser-ho, la mesura es realitza mitjançant un marcador electroactiu sobre el que incideix la presència del tensioactiu [356]. Finalment, i, cada vegada més,
- (c) la utilització dels elèctrodes selectius a ions, en diverses configuracions, principalment per a valoracions potenciomètriques. Una discussió detallada de les tècniques potenciomètriques aplicables a la determinació de tensioactius aniònics serà objecte del següent punt.

A banda de les metodologies comentades, ja consolidades, cal estar atent al desenvolupament que estan experimentant avui dia altres tècniques, basades en nous sensors, que hauran d'incidir en una simplificació del procés analític. En particular, darrerament els esforços s'han centrat en la posada a punt de biosensors, tant amb transducció òptica [448-449] com amperomètrica [380, 450-451] així com de sensors piezoelèctrics [41], degut a l'extraordinària selectivitat i sensibilitat que, respectivament, poden aportar. Dins d'aquest grup, també ha estat publicat el desenvolupament d'un optode basat en la modificació de la resposta d'una membrana convencional de PVC que incorpora un indicador àcid-base [452].