

1.7. Determinació de tensioactius aniònics amb sensors potenciomètrics

En aquest apartat es mostrarà la contínua evolució dels sensors potenciomètrics per a tensioactius aniònics, des que en els anys seixanta varen publicar-se els primers resultats. Uns anys després, la dècada dels setanta va suposar l'expansió d'aquest tipus de dispositius a partir de l'adopció de les matrius de PVC, però és només des de fa relativament pocs anys que les indústries poden tenir a l'abast elèctrodes comercials per a aquestes espècies. Es mostrarà, finalment, les noves tendències que passen, segurament, per l'estudi de noves formulacions polimèriques i la seva aplicació sobre altres dispositius transductors.

1.7.1. Evolució històrica dels sensors potenciomètrics

Durant els anys 60 i 70, davant la inexistència d'elèctrodes selectius per a tensioactius aniònics, es va possibilitar la mesura d'aquestes espècies en base a la interferència que ocasionaven sobre d'altres elèctrodes, especialment els ja existents a ió calci. La primera aparició de membranes líquides específicament estudiades per avaluar tensioactius aniònics i, la consolidació de les membranes de PVC, va conduir a una segona etapa de desenvolupament de múltiples formulacions sensores, les quals varen donar lloc a l'aparició dels primers ISEs comercials per a tensioactius aniònics, reclamats des de feia anys pel sector industrial per la potencial utilització que presentaven, tant en l'anàlisi de les matèries primeres o del producte acabat, en el control industrial com a alternativa als mètodes clàssics de valoració.

Tot i que l'aparició d'aquests dispositius comercials va frenar durant uns anys la recerca sobre noves membranes, la recent posada a punt de tècniques FIA potenciomètriques, el disseny de membranes fotocurables i electropolimeritzables i la introducció de la tecnologia microelectrònica, en particular dels ISFETs, està avivant la recerca en el camp de nous sensors potenciomètrics per a aquestes espècies. Tot seguit es comenten cada una d'aquestes etapes.

La utilització d'altres sensors potenciomètrics

El primer ús de les tècniques potenciomètriques sobre tensioactius està reflectit en els treballs de Gregor i de Schonhorn [453], que varen emprar elèctrodes selectius a Ca^{2+} que contenien, com a material sensor, sals formades pel catió calci i un anió tensioactiu. Els elèctrodes construïts, però, no eren realment selectius i la presència del tensioactiu no feia sinó constituir una interferència per a la mesura de l'ió calci.

Aquesta determinació indirecta (a partir d'altres elèctrodes) resultava interessant en aquesta etapa inicial, en la que no es disposava de sensors potenciomètrics

específicament dissenyats. Així, Llenado, investigador integrat en la *Procter and Gamble Company*, va mostrar la possibilitat d'emprar un elèctrode de membrana líquida selectiva a Ca^{2+} per tal de dur a terme valoracions potenciomètriques de LAS [454], aprofitant la interferència que ocasionava una solució patró de Hyamine (un detergent catiónic) sobre l'elèctrode.

Posteriorment, Craggs *et al.* [455] van estudiar la influència del dodecilsulfat sobre la resposta d'elèctrodes de membrana de PVC per a Ca^{2+} , establint la diferència de comportament quan es modificava el plastificant de la membrana. Aquest problema, que resultava habitual en els sensors potenciomètrics per a Ca^{2+} , va ser abordat posteriorment per Frensdorff i col·laboradors, que van subratllar el paper del plastificant en el control de la interferència del tensioactiu [456] i més tard van posar a punt una tècnica FIA amb detecció potenciomètrica de Ca^{2+} , en presència de moderats nivells de detergent i fent ús de membranes polimèriques de PVC [457].

La utilització d'altres elèctrodes va arribar a ser recollida en algunes normatives, amb els avantatges propis de les determinacions potenciomètriques. Així, el mètode estàndard ASTM D-4251-88 [458] per a la determinació de matèria activa aniónica en detergents, fa ús d'un ISE a nitrat com a indicador del punt final en una reacció de precipitació. També ha estat publicat la utilització d'elèctrodes selectius a fluoroborat o tetrafenilborat en estudis comparatius sobre elèctrodes dissenyats per a les valoracions potenciomètriques de tensioactius aniónics habituals [459].

Les membranes líquides

Les membranes líquides varen ser les primeres a ser aplicades, donada la seva versatilitat a l'ús. A més, resultaven ideals en un entorn de laboratori per a estudis fisicoquímics o analítics. Bàsicament, el muntatge consistia en ubicar en el cos d'un elèctrode una solució sensora, formada per un parell iònic dissolt en un dissolvent orgànic hidrofòbic, compartimentada entre la solució de referència interna i la solució problema, mitjançant discs de tefló, derivats de la cel·lulosa o vidre fritat. La formulació d'aquesta solució sensora és la que dóna lloc a les diferents membranes. El mecanisme de resposta, en qualsevol cas, està basat en els corresponents sistemes de bescanvi a partir del parell iònic.

Els elèctrodes compostos d'una membrana basada en sistemes d'extracció líquid-líquid permeten la determinació de molts anions. Així, Coetzee i Freiser [460], [461] van mostrar un sistema prou universal per a la detecció potenciomètrica de múltiples anions, en base a l'associació que aquests podien formar amb l'ió trioctilmetilamoni en medi 1-decanol. D'entre els múltiples ions assajats es va comprovar com també el sistema responia a *p*-toluensulfonat.

Probablement, però, els primers elèctrodes selectius específicament dissenyats per a tensioactius aniónics van ser els que van idear Gavach *et al.* l'any 1971 i amb els quals van ser realitzades, també, les primeres valoracions potenciomètriques per a anions tensioactius d'ús freqüent. Els dispositius

preparats presentaven resposta nernstiana i van permetre, alhora, determinar els valors de CMC dels detergents aniònics estudiats [462].

Birch i Clarke, investigadors de la *Unilever Ltd.* (Anglaterra) van preparar elèctrodes que responien a dodecilsulfat i van establir la influència que el medi dissolvent exercia sobre les mesures obtingudes [345]. Posteriorment, van perfeccionar el material sensor sintetitzant diversos complexos de dodecilsulfat amb cations voluminosos orgànics i emprant com a medi dissolvent *o*-diclorobenzè. Les respostes obtingudes van resultar inestables excepte en el cas de la utilització del catió hexadecilpiridini, amb el qual va ser possible la valoració potenciomètrica de diversos detergents del mercat [463] i la monitorització de l'adsorció dels anions dodecilsulfat sobre diversos polímers i proteïnes presents en la solució de mesura [464].

En un estudi sobre diversos derivats del trifenilmetà, Ishibashi i col·laboradors seleccionen al Violeta Cristall per integrar-lo en parells iònics amb sulfonats aromàtics. Les membranes sensores obtingudes van mostrar un comportament nernstià a espècies com el benzesulfonat i l' α -naftalensulfonat i van resultar capaces de treballar en un ampli rang de pH. Com a inconvenient, però, presentaven una notable selectivitat a nitrat [465].

D'una forma semblant, un altre grup de recerca japonès, més tard, va preparar elèctrodes selectius a dodecilbenzesulfonat emprant, com a contra-ió, un altre catió indicador derivat del trifenilmetà, el Blau de Victoria. En aquest cas, es descriu la valoració de diverses mostres sintètiques de dodecilsulfat i dodecilbenzesulfonat i d'alguns productes comercials [466], mostrant en ambdós casos, bona concordança amb els valors obtinguts quan s'empra el mètode de referència d'Epton. Els mateixos autors van preparar, en un treball posterior [467], una membrana formada per un parell iònic compost d'un catió i un anió tensioactius. Així, durant l'aplicació de l'elèctrode en valoracions potenciomètriques de detergents aniònics, es podien obtenir excel·lents corbes de valoració gràcies al fet que el material sensor responia, degut al seu particular disseny, tant al detergent aniònic valorat com al propi reactiu de valoració.

Amb altres plantejaments, Ciocan i Anghel van preparar una membrana líquida per a dodecilsulfat emprant un complex de Co^{3+} . Els anions habituals no presentaven interferència i, mitjançant el pH del medi, es podia potenciar la selectivitat de la resposta cap a altres espècies tensioactives. Els autors mostren la valoració de diversos alquilsulfats (entre C8 i C18) sols o en mescles binàries entre ells [468]. Seguint el mateix esquema, Anghel i Popescu [469] sol·liciten una patent romanesa tres anys després, per a una membrana líquida que pot contenir diversos complexos metàl·lics, aplicable a la determinació de detergents aniònics en residus petrolífers.

Un estudi merament fisicoquímic, consistent en el seguiment de la formació de dímers, agregats i micel·les per part de tensioactius aniònics, va ser realitzat per

Kale *et al.* [347] emprant membranes líquides additivades. L'anàlisi de les corbes de resposta va permetre la localització dels valors de l'activitat del tensioactiu corresponents a les diferents concentracions micel·lars crítiques.

Simultàniament, el grup de Hara [470] va presentar una nova composició de membrana en la que l'addició d'un alquilfenol permetia ajustar la seva resposta selectiva, permetent la resolució de mesclades d'alquilsulfat per mitjà d'una única valoració potenciomètrica, encara que en el cas d'altres combinacions aquest procediment proporcionava la quantitat total de tensioactius aniònics. Aquests tipus d'elèctrodes, van ser posteriorment reestudiats per Kresheck i col·laboradors, que en afegir a la formulació diversos additius aconseguien exaltar la ionització dels components ionogènics i permetre, així, la determinació d'analits com l'octilsulfat i decilsulfat [471].

Campanella, va mostrar com una membrana desenvolupada per a l'ió colat (derivat d'un àcid biliar) permetia la determinació d'alguns tensioactius aniònics, en particular, dodecilsulfat, dodecilbenzesulfonat i dioctilsulfosucinat. Els intervals lineals de treball són quelcom reduïts i la sensibilitat observada variable entre 55 i 75 mV/pA (A correspon a un anió tensioactiu genèric) [472].

Una darrera aportació ha estat la proporcionada per Szczepaniak [473], en un moment en que els elèctrodes basats en membranes líquides estaven en clar desús. L'interès del treball rau en la utilització d'un nou material polimèric sensor, un poliestirè mercuriat, en l'estudi de propietats fisicoquímiques de les solucions d'anions tensioactius freqüents i en llur determinació per valoració potenciomètrica. Aquest sensor, a més, presenta una baixa resposta a anions com el Cl^- o el NO_3^- .

La taula 25 mostra, resumidament, l'evolució de les membranes líquides publicades, considerades com de major interès.

Els elèctrodes de membrana líquida, malgrat la seva facilitat de construcció, han resultat ineficaços per a moltes aplicacions. Les principals limitacions venen ocasionades per la manca de robustesa mecànica i la pèrdua d'estabilitat en la resposta, derivada de la dissolució progressiva del material sensor en la dissolució aquosa en estudi.

En resum, aquests elèctrodes han resultat interessants per a estudis termodinàmics de dissolucions detergents, així com per establir el punt final de valoracions potenciomètriques en un entorn de laboratori. La necessitat de continus recalibratges, per la variabilitat temporal en la resposta que proporcionen, impedeix l'aplicació de les membranes líquides en tècniques de potencimetria directa.

Taula 25

Elèctrodes de membrana líquida per a tensioactius aniónics.

Any	Composició de la membrana	Aplicacions	Referències
1968/9	TOMA ⁺ TS ⁻ en 1-decanol	1	[460-461]
1971	HDPy ⁺ A ⁻ en nitrobenzè (A ⁻ = DS ⁻ , TPBS ⁻ , DOSS ⁻)	1, 2, 3	[462]
1972	HDTMA ⁺ DS ⁻ en nitrobenzè	1, 3	[345]
1973	CV ⁺ A ⁻ en nitrobenzè o 1,2-dicloroetà (A ⁻ = BS ⁻ , TS ⁻ , NS ⁻)	1, 3	[465]
1973/4	HDPy ⁺ DS ⁻ en <i>o</i> -diclorobenzè	1, 2, 3	[463-464]
1978	DPGPCo ³⁺ DS ⁻ en <i>o</i> -diclorobenzè	1, 2	[468]
1980	HDTBA ⁺ DS ⁻ en <i>o</i> -diclorobenzè/hexaclorobenzè	1, 3	[347]
1980	HDTMA ⁺ DS ⁻ en <i>o</i> -diclorobenzè/ <i>p</i> -tert-octilfenol	1, 2	[470]
1980	VB ⁺ DBS ⁻ en nitrobenzè	1, 2	[466]
1981	Complexos metàl·lics de Fe o Ru, Os, Ag o Co en <i>o</i> -diclorobenzè/ <i>n</i> -decanol	2	[469]
1982	Hy ⁺ TPB ⁻ en nitrobenzè	1, 2	[467]
1984	HDTBA ⁺ A ⁻ en <i>o</i> -diclorobenzè/hexaclorobenzè/4-bromoacetanilida (A ⁻ = OS ⁻ , dS ⁻)	1,2,3	[471]
1987	HDDMBA ⁺ Ch ⁻ en 1-decanol	1,2	[472]
1994	Poliestirè mercuriat en 1,1,2,2-tetracloroetà	1,3	[473]

Aplicacions: (1) Caracterització, corbes de calibratge; (2) Valoracions potenciomètriques; (3) Estudis fisicoquímics.

Acronims⁸⁴ (en ordre alfabètic): A⁻, anió tensioactiu genèric; BS⁻, benzesulfonat; Ch⁻ colat; CV⁺, violeta cristall; DBS⁻, dodecilbenzesulfonat; DOSS⁻, dioctilsulfosuccinat; DPGPCo³⁺, bis(difenilglixima)-*o*-fenantrolina-cobalt (III); dS⁻, decilsulfat; DS⁻, dodecilsulfat; HDDMBA⁺, hexadecildimetilbenzilamoni; HDPy⁺, hexadecilpiridini; HDTBA⁺, hexadeciltributilamoni; HDTMA⁺, hexadeciltrimetilamoni (també conegut com cetiltrimetilamoni, CTA⁺); Hy⁺, Hyamine 1622; NS⁻, α -naftalensulfonat; OS⁻, octilsulfat; TOMA⁺, trioctilmetilamoni; TPB⁻, tetrafenilborat; TPBS⁻, tetrapropilbenzesulfonat; TS⁻, *p*-toluensulfonat; VB⁺, Blau Victòria.

En un intent de limitar la solubilització de la membrana, Birch i Clarke [474] van proposar per a la mesura de les activitats de substàncies detergents la utilització de membranes perm-selectives. A partir de la selecció d'una membrana de bescanvi aniónic *Asahi*, els autors van estudiar la resposta d'aquestes membranes sobre patrons de dodecilsulfat. L'excessiu temps de resposta que presentaven, a més de la baixa selectivitat i la naturalesa irreversible dels processos de bescanvi van desaconsellar el seu desenvolupament.

⁸⁴ Malgrat les normes IUPAC relatives a la formulació de compostos orgànics, hi ha una arrelada tradició d'anomenar certs radicals per noms comuns (per exemple capril, lauril o cetil en comptes d'octil, dodecil o hexadecil), el que comporta una certa confusió a l'hora d'identificar algunes molècules. En aquest treball, els radicals alquílics s'anomenen d'acord a les regles de la IUPAC i, en cas d'haver més d'un, es presenten ordenats d'acord al nombre d'àtoms de carboni (per exemple la seqüència octil-metil en comptes de metil-octil).

Les membranes polimèriques de PVC

Des de les primeres publicacions de Moody i Thomas [110, 114] on es mostrava la possibilitat de mantenir immobilitzades sobre PVC les membranes líquides, va tenir lloc un ràpid desenvolupament de noves formulacions sensores. A diferència de les membranes líquides anteriors, el nou procediment de preparació possibilitava la selecció de nous materials sensors, proporcionava una robustesa mecànica que feia equiparables els nous elèctrodes a la resta dels ja existents i limitava la pèrdua dels components sensors de la membrana en el medi aquós on se submergien incidint, d'aquesta forma, sobre el temps de vida dels dispositius.

La fórmula més emprada ha seguit les directrius dels seus descobridors i ha consistit, fonamentalment, en la preparació de membranes sensores de tres components: ionòfor, plastificant i PVC. S'assumeix que la resposta analítica bàsica de la membrana depèn fonamentalment de la combinació adient que pugui haver entre el plastificant i la substància electroactiva. De forma secundària, la selectivitat de l'ISE pot ser alterada convenientment modificant les proporcions relatives dels components de la membrana.

En particular, el plastificant, actua en un doble sentit: d'una part, funciona com a agent fluidificant i permet la solubilització homogènia del parell iònic de la membrana i, d'un altra, modifica el valor de la constant de distribució del parell iònic utilitzat. La proporció de plastificant ha de ser optimitzada per tal de minimitzar l'asimetria elèctrica de la membrana, limitar l'embrutament del sensor i evitar la seva migració a la fase aquosa problema [475]. La naturalesa del plastificant té una marcada influència sobre la sensibilitat, el rang lineal i la possible resposta a interferents i ha de ser compatible químicament tant amb el polímer com amb el material sensor, alhora que ha de reduir el valor de la resistència elèctrica de la membrana. Com es comprovarà més endavant en la descripció de les diverses formulacions assajades, els plastificants més populars per a membranes de PVC a l'actualitat són l'*o*-nitrofenilòctil èter i l'*o*-nitrofenilfenil èter [128].

Un avantatge addicional de les membranes polimèriques és que poden ser adaptades a diverses configuracions dels elèctrodes. La selecció d'una forma o una altra determinarà les aplicacions potencials dels dispositius. Es presenta seguidament, una relació de les aportacions realitzades en aquest camp d'acord a la configuració seleccionada pels autors.

La forma més habitual de preparar els dispositius ha consistit en solubilitzar el còctel sensor en un dissolvent orgànic apropiat, com ara tetrahidrofur o ciclohexanona. L'evaporació a temperatura ambient d'aquesta mescla proporciona pel·lícules que poden ser retallades i muntades sobre el cos d'un elèctrode reblert d'un sistema de referència, normalment de Ag | AgCl. A aquests elèctrodes selectius, incloent o no una solució interna de referència, els anomenarem *convencionals*.

Per a **ISEs de configuració convencional**, la primera membrana de PVC que respon a una espècie tensioactiva va ser descrita per Ishibashi *et al.* en 1973 [476]. En aquest ampli treball, orientat al desenvolupament de membranes selectives a diferents anions, alguns d'ells orgànics, s'inclou la caracterització d'una membrana per a l'espècie 1-naftalensulfonat, no molt significant des del punt de vista industrial. Tanmateix, el primer elèctrode selectiu de PVC dissenyat específicament per a tensioactius aniònics va ser presentat l'any següent per un altre grup japonès, dirigit per Tanaka [477], que va patentar els resultats a l'any següent [478]. Aquesta membrana conté, com a material sensor, una barreja de dos parells iònics, els formats pel catió ferroïna (preparat a partir de *o*-fenantrolina i Fe^{2+}) amb un alquilbenzesulfonat i perclorat. La resposta obtinguda durant l'estudi de solucions d'alquilbenzesulfonats va estar establerta entre 10^{-6} M i 10^{-2} M d'ió primari, però era poc reproducible i sensible a anions comuns com el Cl^- o el NO_3^- .

Molt millor va resultar la membrana descrita tres anys després per Cutler i col·laboradors [479] en la que era emprat com a ionòfor una associació entre un tensioactiu aniònic i un catiònic. D'aquesta forma, l'elèctrode construït responia de forma general a tensioactius iònics, encara que amb baixa selectivitat entre diferents tensioactius d'igual càrrega i, addicionalment, millorava els temps de vida dels elèctrodes publicats fins a aquest moment.

Amb una concepció diferent, a començament dels anys vuitanta van començar a aparèixer alguns treballs en els que es revisava la clàssica formulació sensora de tres components. De fet, una membrana formada únicament per una matriu polimèrica i un plastificant adequat, podia ser emprada en valoracions potenciomètriques amb resultats satisfactoris després d'un període "d'aprenentatge". La idea és la següent: és el parell iònic que es forma durant la valoració, l'agent portador que serà incorporat a la membrana. Així, mitjançant les primeres valoracions, la membrana s'anirà gradualment saturant del parell iònic fins a arribar a un nivell òptim en el plastificant, determinat pel corresponent valor de la constant de distribució. Aquesta progressiva incorporació, evita, a més, una sobreconcentració en la membrana, que podria conduir a un empitjorament del seu límit de detecció. Si finalment es modifica el sistema de valoració, només dues o tres noves valoracions podrien ser necessàries per restablir l'equilibri per al nou parell iònic [480].

Dilley, investigador de *Shell Chemicals*, va presentar una membrana constituïda per PVC i tricresilfosfat. Els elèctrodes que la contenien van presentar un temps de vida no inferior a 5 mesos i van ser utilitzats per determinar la matèria activa aniònica en detergents, presentant resultats similars als obtinguts pel mètode d'Epton [481]. Ishibashi [482], va presentar uns anys després un altra formulació de dos components, seleccionant ara l'*o*-nitrofenilòctil èter com a plastificant. D'acord a les dades publicades, la membrana responia de forma subnernstiana a ions lipofílics, entre els quals es consideraven alguns agents tensioactius com els

ions dodeciltrimetilamoni, dodecilsulfat i tetradecilsulfat. Dins dels ions inorgànics, únicament la interferència del perclorat era important.

Un ionòfor desenvolupat prèviament per a la determinació de colat pel grup de Campanella, va ser anys més tard aplicat, ara, però, amb l'esquema estàndard de preparació de membranes polimèriques. Els resultats obtinguts amb la nova configuració van resultar similars als trobats amb les membranes líquides ja descrites. [483].

Un ampli estudi, encaminat a l'estudi de tensioactius iònics de diversa configuració, va ser presentat a Barcelona l'any 1992 durant les *VI Jornadas de la Detergencia* [484]. El treball, desenvolupat per Buschmann i Schulz, mostrava, com a novetat, una membrana sensora plastificada amb *o*-nitrofeniloctil èter i additivada per millorar la conducció elèctrica que no requeria de preconditionament. Amb els ISEs preparats es van efectuar valoracions potenciomètriques amb bons resultats, emprant solucions de dodecilsulfat i Hyamine com a patrons aniònic i catiònic, respectivament.

L'any següent, va aparèixer publicada la primera referència del nostre Grup de recerca sobre sensors potenciomètrics per a tensioactius aniònics, en un dels articles que es recull en aquesta Memòria [348]. D'entre nous ionòfors sintetitzats, va ser seleccionat el parell iònic format pel tetradodecilamoni i el dodecilbenzesulfonat, i posteriorment va ser integrat en membranes de PVC plastificades amb *o*-nitrofeniloctil èter. Una vegada les noves formulacions van ser caracteritzades, es va procedir a la comparació, amb bons resultats, amb un ISE *Orion* de tensioactius, l'únic elèctrode comercial d'aquestes característiques disponible aleshores. Una de les característiques que fan interessants als nous elèctrodes és l'aplicació de la membrana directament sobre una superfície conductora d'epoxi-grafit optimitzada, que evita la necessitat d'un sistema líquid de referència intern i permet, al mateix temps, la possibilitat de conformar els elèctrodes per a diverses aplicacions. L'aportació fonamental d'aquest primer treball va consistir en la preparació d'un nou component ionòfor per a una membrana de formulació clàssica que va proporcionar, comparativament, excel·lents resultats, particularment en termes de selectivitat. L'estudi d'aquesta membrana sensora va permetre el desenvolupament de diverses aplicacions, que seran detallades posteriorment.

Al començament de la dècada dels 90, *Metrohm* va començar a comercialitzar els seus primers ISEs per a detergents. La seva estratègia comercial passava per subministrar un sistema de valoració complet que incloïa, entre d'altres, un novedós reactiu valorant per a tensioactius aniònics, un producte registrat com TEGOtrant^R A100. Gerlache *et al.* [485] van dissenyar una membrana que incorporava aquest catió dins del ionòfor i, emprant les mateixes solucions de TEGOtrant^R en la valoració, van obtenir bons resultats en la determinació potenciomètrica de productes detergents de consum, en concordança amb la valoració de dues fases.

Una segona configuració, adoptada per aquestes membranes polimèriques, correspon als **elèctrodes de fil recobert**, nascuts a començament dels anys setanta [173, 486]. Han estat prou emprats a nivell de laboratori per la seva senzillesa i el seu reduït cost de preparació. Bàsicament, el procediment d'implementació de la membrana consisteix en introduir repetides vegades un material conductor (un fil de Pt, Ag, Cu o Al, o una barra de grafit) dins d'un còctel sensor i en anar deixant evaporar la solució formadora de la membrana (després de cada immersió) fins a l'obtenció d'un film polimèric de gruix acceptable.

Com a característiques generals d'aquests elèctrodes cal remarcar que els potencials que proporcionen deriven de forma significant al llarg del temps i, a més, solen ser irreproduïbles, encara que la formulació incorporada en el revestiment inclogui un adequat complex bescanviador. Aquests elèctrodes, en canvi, són molt adequats per a la detecció del punt final en valoracions on només es requereix de l'obtenció d'un salt suficient de potencial. Per a altres requeriments, els elèctrodes convencionals de membrana milloren els resultats.

El primer elèctrode de tensioactius aniònics amb una configuració de fil recobert va ser preparat per Fujinaga *et al.* en 1974 [487], adaptant l'experiència que alguns components del grup ja havien adquirit emprant el mateix ionòfor sobre membranes líquides [460]. En aquesta ocasió, l'elèctrode presenta importants interferències a ions inorgànics i respostes globals a diversos alquilbenzoesulfonats.

Vytras [488] va presentar un primer elèctrode revestit d'una membrana de dos components. Després d'assajar diversos plastificants per a PVC, alguns d'ells ja descrits a la bibliografia, va concloure que els dispositius que incorporaven l'*o*-nitrofenilòctil èter proporcionaven corbes de valoració més abruptes i simètriques, per la qual cosa recomanava el seu ús en la valoració tant de tensioactius aniònics com catiònics.

Dowle i col·laboradors, amb el suport de l'empresa *ICI*, van desenvolupar un elèctrode d'estat sòlid recobrint una barra de grafit amb una membrana polimèrica. Com a aplicació, van posar a punt una tècnica per efectuar valoracions de tensioactius, tant aniònics com catiònics, procedents de processos d'elució de mostres comercials per bescanvi iònic, en medis combinats d'àcid clorhídric-etanol [489-490].

Els grups de recerca de les universitats d'Osijek (antiga Iugoslàvia) i Pécs (Hongria) han treballat sobre diversos elements electroactius per a elèctrodes de detergents. Prenent com a base la membrana de PVC plastificada amb tricresilfosfat, hi han aplicat diverses combinacions de cations i anions tensioactius, seleccionant, després de l'estudi comparatiu, l'associació entre la Hyamine i el dodecilsulfat com el parell iònic més favorable per a les determinacions potenciomètriques [491-492].

Garrison i Phillippi, investigadors de la *Clorox Co.* (USA), basant-se en un material

de bescanvi iònic consistent essencialment en bromur de dimidi i blau de disulfina, preparen alguns elèctrodes de fil recobert que són útils, d'acord als autors, per a la valoració de tot tipus de detergents. Aquests dispositius i les seves aplicacions han estat patentats en Estats Units [493-494] i Japó [495], però no s'han trobat referències en articles científics on es presentés o es discutís sobre els possibles resultats.

Szczepaniak [496] va traslladar un ionòfor desenvolupat prèviament per a membranes líquides a sistemes plastificats de PVC, comprovant l'efecte que mostraven diferents plastificants. D'entre aquests, les respostes nernstianes s'aconseguien amb la selecció de *o*-nitrofeniloctil èter o dibutilftalat, amb una alta selectivitat per a diversos tensioactius aniònics. Tot i que el treball presenta la possibilitat d'efectuar diverses valoracions potenciomètriques, l'alta dependència de la resposta amb el pH del medi limita possibles aplicacions de la membrana.

Novament, Vytras [497] assaja una nova membrana plastificada per a PVC emprant ara 2,4-dinitrofeniloctil èter, amb la que presenta la possibilitat d'efectuar valoracions de tensioactius de diversos tipus, fins i tot en sistemes mixts. Malgrat les seves excel·lents possibilitats, els elèctrodes preparats resulten únicament interessants en laboratoris de recerca.

Un problema metodològic diferent és el derivat de la **detecció potenciomètrica en flux continu**. Per al cas de la determinació de tensioactius aniònics les aportacions efectuades han estat molt limitades, derivades principalment de les dificultats experimentals que comporta el propi sistema de flux, l'adaptació dels elèctrodes als nous muntatges i, en el cas de possibles aplicacions mediambientals, la intrínseca limitació de resposta que els dispositius manifesten a baixes concentracions.

El primer treball en el que es comenta la detecció FIA potenciomètrica de detergents aniònics, és el presentat per Frensd *et al.* [456] en 1983, aprofitant la resposta secundària d'altres sensors potenciomètrics cap a les espècies tensioactives. Concretament, aquesta publicació descriu un sistema de flux en el que diversos elèctrodes de configuració tubular, dissenyats específicament per a l'ió Ca^{2+} , presenten una certa selectivitat a ions tensioactius, fet que ja era conegut per altres grups.

Fent ús de membranes desenvolupades per a tensioactius aniònics, Dowle *et al.* presenten en 1988 [498] els resultats corresponents a algunes pseudovaloracions en flux a partir d'elèctrodes de conformació tubular, consistents en tubs de grafit recoberts interiorment per una membrana prèviament dissenyada pels mateixos investigadors [489]. Tot i que el sistema de flux responia per a diferents tensioactius, l'existència d'alguns problemes hidrodinàmics, com a conseqüència del disseny de l'elèctrode, i una inestabilitat en la resposta determinada per la selecció de la membrana utilitzada, feia que els elèctrodes presentessin una baixa precisió, alhora que un temps de vida de poques setmanes.

Més endavant, a partir dels sistemes de construcció d'elèctrodes selectius desenvolupats en els nostres laboratoris, van posar-se a punt diferents detectors potenciomètrics *all-solid-state* simples i versàtils per a mesuraments en fluxos continus, aplicables a tensioactius aniònics [331]. Els elèctrodes tubulars, contenint una formulació prèviament estudiada [348], van ser emprats en la monitorització d'alquilsulfats comercials, presents en banys de rentat de plaques metàl·liques. El procés d'adquisició i processament de les dades experimentals, fent ús d'un ordinador personal implementat en el sistema, va permetre una velocitat d'anàlisi d'unes 30 mostres/hora, amb uns errors relatius situats al voltant de l'1 % i una excel·lent reproductibilitat.

Gerlache *et al.* mostren una possible aplicació per a la mesura *on-line* de detergents aniònics en aigües superficials, aprofitant el bon comportament que la mateixa membrana va mostrar per a valoracions potenciomètriques [485]. L'adaptació d'un elèctrode de configuració convencional a les mesures de flux i el propi límit de detecció de la membrana, dins de l'ordre de la concentració dels analits a determinar, semblen ser limitacions importants per al muntatge indicat. Altres possibilitats presenta, en canvi, l'aplicació de la mateixa membrana com a detector potenciomètric (disposició *wall-jet*) en un sistema de microflux HPLC [499]. Aquí, la capacitat de resposta a múltiples tensioactius aniònics converteix al dispositiu en un possible detector de grup per a aquestes substàncies que, a més, pot oferir resposta en diversos ordres de magnitud, degut a la variació d'aquesta amb el logaritme de la concentració de les espècies. En aquest cas, a més, la tècnica emprada presenta l'avantatge de poder discriminar entre els diferents components de formulacions comercials.

Cal destacar una darrera aportació en la detecció potenciomètrica dels tensioactius aniònics, efectuada recentment en el nostre grup de recerca. Martínez-Barrachina i col·laboradors [407], mitjançant la utilització de columnes de preconcentració *on-line*, han posat a punt el primer sistema FIA potenciomètric que permet la determinació de traces d'aquestes espècies en matrius reals. L'aplicació desenvolupada, basada en la utilització d'elèctrodes tubulars prèviament estudiats [331], disminueix entre 1 i 2 ordres de magnitud el límit de detecció de les membranes descrites per a aquestes espècies, permetent la quantificació de petites concentracions (0.03 ppm de dodecilsulfat) en condicions analítiques favorables, amb una velocitat d'anàlisi de 10 mostres/hora i una precisió situada al voltant del 2 % (RSD). Una descripció més completa d'aquests sistemes, incloent altres aplicacions per a tensioactius no iònics, es pot trobar en la tesi doctoral de la mateixa autora [323].

Aquesta recerca ha impulsat el disseny i la posada a punt d'un analitzador automàtic de tensioactius aniònics, apte per a mesures ambientals, que posteriorment ha estat validat mitjançant la determinació en paral·lel de LAS en mostres del riu Llobregat amb el mètode colorimètric del blau de metilè [500]. Aquest analitzador, desenvolupat conjuntament pel GSB i l'empresa Adasa

Sistemas, integrada en el grup *Aigües de Barcelona*, està disponible comercialment amb el nom d'*Aquatens*^R [501].

Un nou camp d'estudi, emmarcat en els darrers anys, està constituït pels **transistors d'efecte de camp químicament modificats**, que estan introduint-se com a alternativa als elèctrodes selectius d'ions per les possibilitats que poden presentar derivades de la seva ràpida resposta, reduïdes dimensions i baix cost potencial. Dissortadament, tant la tecnologia necessària com la dificultat per millorar el temps de vida dels dispositius, fa que pocs grups de recerca hagin efectuat aportacions en aquesta línia.

Les primeres mesures de tensioactius aniònics efectuades amb un ISFET, van ser presentades per Masadome *et al.* en 1992 [118] a partir d'un senzill muntatge que feia servir un ISFET de pH immers en un plastificant. En aquest cas, per tant, no es va aplicar cap membrana al dispositiu i, únicament es va establir concretar quina és la missió del plastificant en el mecanisme de resposta d'algunes membranes desenvolupades pel mateix grup [482], en les que no hi era present un ionòfor.

Més endavant, va ser publicada l'aplicació d'una membrana de PVC dissenyada per a l'ió colat a ISFETs [502]. El comportament dels dispositius és supernernstia i sorprenentment, segons el treball, es millora el límit de detecció de la mateixa membrana desenvolupada pels mateixos autors [483] sobre altres suports, fent apta, així, aquesta configuració per a l'anàlisi mediambiental en aigües continentals i marines. Aquesta darrera aplicació pot ser motiu de controvèrsia, atès l'alta concentració d'interferents presents i el baix nivell d'anàlisi a determinar. Part de les millores aportades per aquesta publicació podrien venir determinades per la forma particular de caracteritzar el dispositiu, no sempre d'acord a les recomanacions de la IUPAC. En qualsevol cas, no hi ha hagut cap més aportació del grup en aquesta línia, malgrat el possible interès que es desprèn de les dades publicades.

El primer ISFET amb membrana de PVC específicament dissenyada per a tensioactius aniònics va ser preparat en el Grup de Sensors i Biosensors en 1999 [220], traslladant els bons resultats que la membrana desenvolupada en el Grup havia proporcionat en valoracions potenciomètriques i en sistemes FIA. Una vegada caracteritzada la resposta del dispositiu a diversos anions tensioactius i al catió Hyamine 1622, va ser mostrada l'aplicació en valoracions potenciomètriques a múltiples detergents aniònics i mostres comercials que els contenen, amb l'obtenció de resultats perfectament correlacionables al mètode de referència de les dues fases. La idoneïtat de la membrana està definida per la particular composició del inòfor, que respon tant a detergents aniònics com a la solució valorant. Algunes característiques remarcables del dispositiu són el seu temps de vida, superior a 4 mesos, i la seva resposta nernstiana a l'ió principal.

Altres membranes

Malgrat que la major part de les membranes publicades estan desenvolupades sobre matrius de PVC, simultàniament han anat apareixent altres propostes, en un intent de millorar, bàsicament, la selectivitat.

Un primer intent va consistir en l'estudi de membranes basades en una matriu de goma de silicona [503-504] emprant com a material electroactiu el parell iònic format entre l'hexadeciltrimetilamoni i el dodecilsulfat. Aquest elèctrode va fer possible la valoració de solucions mil·limolars de dodecilsulfat amb bromur d'hexadecilpiridini degut, principalment, a la seva resposta al catió.

Ja en 1977, en l'època de la plena consolidació de les membranes de PVC, Cutler i col·laboradors, en un ampli estudi comparatiu, subratllen les millors característiques del PVC davant d'altres polímers, en la preparació de membranes que constaven dels mateixos ionòfors i plastificants, però basades en matrius de polibutadiè, polimetilmetacrilat o poliestirè. Únicament s'obtenien resultats relativament acceptables amb la substitució del policlorur de vinil pel seu homòleg polibromur de vinil [479]. En una segona línia de recerca, els mateixos autors aborden la idea de funcionalitzar convenientment les cadenes de PVC per tal de fixar-hi el material electroactiu i evitar o reduir la seva progressiva solubilització. Per al cas d'una membrana selectiva a tensioactius aniònics, la síntesi comporta en una primera etapa situar un nitrogen al final de la cadena del polímer i, en segon lloc, quaternitzar-lo. Aleshores, en un procés posterior, es procedeix al bescanvi de l'anió fixat a la cadena pel anió tensioactiu corresponent. Malgrat els canvis efectuats, els autors reconeixen que resta pendent de solucionar la pèrdua del plastificant cap al medi aquós. Membranes obtingudes per un procediment similar han estat les preparades recentment per Xu i Bloor [505], amb un comportament nernstià i temps de vida superiors a 6 mesos, mantenint les membranes en solucions de l'ió principal entre les successives aplicacions.

Una nova línia d'investigació, que no va tenir continuïtat, va ser plantejada per Hoke en 1979 [506] en dissenyar membranes de niló selectives a pentadecilbenzesulfonat. D'acord als resultats que s'hi presenten, els elèctrodes preparats funcionaven bé com a indicadors de punt final en valoracions potenciomètriques, proporcionant valors comparables als aconseguits amb els mètodes de referència. Com a inconvenient, però, la presència de clorur en les mostres conduïa a errors positius en les determinacions.

Una membrana de PVC, additivada amb un polímer conductor, la polibenzilpropargilamina, va ser emprada per tal de millorar les característiques conductores d'una membrana prèviament estudiada pels autors. La inclusió de l'additiu en la formulació no sembla millorar les característiques de resposta de la membrana inicial, tot i que augmenta lleugerament el rang lineal de treball i incrementa, al mateix temps, la imprecisió de les mesures [507].

El grup d'Hara, en 1990, va proposar la preparació de membranes no polimèriques

on els components electroactius i el plastificant eren dispersats en un medi sòlid orgànic abans de procedir a l'aplicació sobre un material conductor. En aquest cas, es van construir elèctrodes selectius a *p*-toluensulfonat en una matriu d'1-octadecanol, que tot i la seva facilitat de preparació, presentaven certs inconvenients, com ara la seva manca de robustesa i la dependència de la resposta amb el pH de les solucions [508]. La idea de mantenir el material electroactiu en un suport constituït per un sòlid orgànic, ja havia estat abordada anys abans per un altre grup japonès [509]. La membrana, en aquest cas, dispersada en naftalè i desenvolupada sobre un conductor metàl·lic, era aplicable a diverses valoracions de detergents, però, a part de la manca d'estabilitat mecànica que presentava l'elèctrode, un estudi de la seva selectivitat el feia poc recomanable per la bona resposta que simultàniament proporcionava a ions inorgànics habituals.

Recentment, han aparegut dos treballs en els que es fa ús de membranes mixtes de PVC i polipirrole, aquest darrer obtingut per electropolimerització.

En el primer d'ells, un grup iranià [74] sintetitza com a material electroactiu l'associació formada entre aquest polímer conductor i el dodecilbenzesulfonat. Posteriorment, aquest material és integrat en el còctel clàssic de formació de la membrana, amb la inclusió d'Hyamine com a additiu. La membrana és assajada en valoracions de detergents aniònics en diferents medis metanol/aigua amb èxit, però la seva resposta és subnernstiana i molt dependent de la proporció de components emprada.

En el segon treball, els grups de Kóvacs i Ivaska [510], fan créixer sobre un tub de grafit teflonitzat una capa de polipirrole, amb la funció de crear un contacte elèctric intern sòlid i termodinàmicament estable. Sobre aquest polímer, són provades diferents formulacions, preparades d'acord a les proporcions habituals del còctel, i avaluades en sistemes de flux, el que permet la detecció de tensioactius aniònics dins del rang 10^{-6} M a 10^{-3} M, amb una velocitat d'anàlisi de 30 mostres/hora.

Més sorprenent resulta una recent publicació del Mousavi *et al.* en la que es descriu un nou elèctrode per a l'anió dodecilsulfat, basat en l'electropolimerització d'anilina en presència de l'anió tensioactiu sobre una superfície de Pt [511]. D'acord als autors, el nou dispositiu presenta un comportament nernstià a nivell de traces, un rang lineal de treball entre $1.0 \cdot 10^{-9}$ i $3.0 \cdot 10^{-6}$ M i un límit de detecció dins de l'escala nM, millorant gairebé 3 dècades de concentració els millors resultats publicats. Tot i que certs aspectes preparatius resulten novedosos, els materials integrats en el dispositiu final ja han estat implantats sobre altres elèctrodes, el que fa que els resultats presentats s'hagin de prendre amb reserva, ja que no deixen de ser excepcionals.

Com a visió de conjunt, els diferents esforços anteriors han estat dirigits en una mateixa direcció, amb l'objectiu de preparar noves membranes selectives que poguessin millorar tant les característiques de resposta químiques com

dinàmiques. Moltes de les formulacions presentades ja han estat suficientment contrastades amb les seves aplicacions. Amb vistes a l'aplicació de les membranes a d'altres dispositius, particularment els ISFETs, les solucions assajades sobre els elèctrodes selectius presenten certes limitacions tècniques. Entre aquestes, podem destacar el procés manual d'aplicació de les membranes i els problemes derivats de la baixa adherència d'aquestes sobre la porta del transistor, el que pot conduir a l'obtenció de respostes variables entre diferents unitats preparades, una certa deriva en la resposta de potencial i, finalment, temps de vida limitats, en el millors dels casos, a alguns mesos.

Els problemes comentats restringeixen, principalment, la preparació d'aquests nous sensors a gran escala. Com a resposta a aquestes limitacions, alguna de les estratègies que s'estan considerant a l'actualitat passen per la reformulació de les membranes, de forma que pugui facilitar-se, de forma automatitzada, la seva implementació. Una de les línies de recerca a considerar, consisteix en el disseny de membranes basades en nous polímers fotocurables que puguin ser manipulats amb operacions afins a la fotolitografia.

El Grup de Sensors i Biosensors és un dels pocs que treballa actualment en el camp d'aquestes membranes i la seva aplicació a nous dispositius sensors, particularment ISFETs o optodes. Una de les seves recents aportacions, considerada en aquesta Memòria, ha estat la preparació, caracterització i optimització de la primera membrana fotocurable per a tensioactius aniònics [160]. Com a novetat, aquesta membrana incorpora una nova matriu polimèrica d'uretà-acrilat, plastificada amb 2-cianofeniloctil èter, traslladant, d'acord a les dades experimentals de les que es disposa, el bon comportament que l'*o*-nitrofeniloctil èter presentava en les composicions de base PVC.

La membrana anterior va ser, finalment, aplicada a ISFETs amb els que es va possibilitar la monitorització de processos de fotodegradació, nets i d'interès ambiental, amb la utilització de dispersions de TiO₂ [161].

Una visió resumida de l'evolució, tant de les formulacions com de les aplicacions efectuades, es mostrada a la taula 26, on, de forma cronològica, van apareixent les aportacions que s'han anat efectuat en aquest camp.

D'entre tot els treballs, alguns d'ells poden ser considerats com a especialment novedosos per la possible incidència que han tingut o poden tenir en posteriors línies de recerca i aplicació. Aquestes fites, a més, poden facilitar l'estudi evolutiu d'aquest camp de sensors, en situar l'origen d'aquestes aportacions. Una selecció d'aquelles que poden ser considerades com a més remarcables, es mostrada a la figura 45 i, en ella, pot observar-se la destacada contribució que ha efectuat el nostre Grup de recerca en els darrers anys.

Taula 26

Altres elèctrodes per a tensioactius aniónics.

Any	Composició de la membrana	Aplicacions	Configuració	Referències
1973	PVC, DOP, TDDMBA ⁺ o TOMA ⁺ , NS ⁻	1	A	[476]
1974	PVC, 1-decanol, TOMA ⁺ ABS ⁻	1, 5	C	[487]
1974	Silicona, Catalitzador, HDTMA ⁺ DS ⁻	2	A	[503-504]
1974/5	PVC, DOP, ABS ⁻ /ClO ₄ ⁻ ferroïna ²⁺	1	A	[477-478]
1975	Naftalè, nitrobenzè, TDDMBA ⁺ DBS ⁻	2	C	[509]
1977	PVC, TCP, HDTMA ⁺ DS ⁻ o PVC/PVC ⁺ , TCP, DS ⁻	1, 5	A	[479]
1979	Niló, NP, Hy ⁺ PDBS ⁻	1, 2	A	[506]
1980	PVC, TCP	2	A	[481]
1981	PVC, NPOE	2	C	[488]
1986	PVC, NPOE	1	A	[482]
1987/8	PVC, TCP, HDTMA ⁺ PS ⁻	1, 2	C	[489-490]
1988	PVC, TCP, HDTMA ⁺ PS ⁻	2, 4	D	[498]
1988	PVC, DOS, HDDMBA ⁺ Ch ⁻	1, 3	A	[483]
1989	PVC, TCP, Hy ⁺ DS ⁻ o HDTMA ⁺ DS ⁻ o HDTMA ⁺ DDS ⁻ o HDTMA ⁺ ODS ⁻	1, 2	C	[491-492]
1989/91	PVC, TCP, DMBR/DB	2	C	[493-495]
1990	PVC o PVC/PS, NPOE o DBP, poliestirè mercuriat	1, 2	C	[496]
1990	SA, TOMA ⁺ TS ⁻ , ptOP	1	C	[508]
1991	PVC, DNPOE	2	C	[497]
1992	PVC, NPOE, Na ⁺ TFMPB ⁻	2	A	[484]
1993/4	PVC, NPOE, TDA ⁺ DBS ⁻ o Hy ⁺ DBS ⁻	1, 2	B	[348, 512]
1994	PVC, DOS, HDDMBA ⁺ Ch ⁻	1	E	[502]
1995	PVC, NPOE, TDA ⁺ DBS ⁻	1, 4	D	[331]
1997/8	PVC, NPOE, TEGO ⁺ DS ⁻	1, 2, 4	A, C	[485, 499]
1999	PVC, NPOE, TDA ⁺ DBS ⁻	1, 2	E	[220]
1999/2001	PVC, NPOE, TDA ⁺ DBS ⁻	1, 4	D	[407, 500]
2000	PVC/PVC ⁺ , Elvaloy 742, DS ⁻	1	C	[505]
2001	PVC, NPOE, PPy ⁺ DBS ⁻ , Hy ⁺ Cl ⁻	1, 2	A	[74]
2001	PPy, PVC, NPOE, HDTMA ⁺ SS ⁻ o DDMA ⁺ TPB ⁻ o TOA ⁺ DS ⁻	1, 4	B	[510]
2001	PU-Acr, HDDA, DMPAP, CPOE, TDA ⁺ DBS ⁻	1	B	[160]
2001	PU-Acr, HDDA, DMPAP, CPOE, TDA ⁺ DBS ⁻	1, 3	E	[161]
2002	Pt PA ⁺ DS ⁻	1	C	[511]

Aplicacions: (1) Caracterització, corbes de calibratge; (2) Valoracions potenciomètriques; (3) Tècniques potenciomètriques incrementals; (4) Mesures en flux; (5) Estudis fisicoquímics.

Configuració: (A) Elèctrode convencional amb solució interna de referència; (B) Elèctrode convencional sense solució interna de referència (*all-solid-state*); (C) Elèctrode de fil recobert (CWE); (D) Elèctrode tubular; (E) ISFET.

Acronims (en ordre alfabètic): ABS⁻, alquilbenzesulfonat; Ch⁻, colat; CPOE, 2-cianofeniloctil èter; DB, blau de disulfina; DBP, dibutilftalat; DBS⁻, dodecilbenzesulfonat; DDMA⁺, didodecildimetilamoni; DDS⁻, dodecansulfonat; DMBr, bromur de dimidi; DMPAP, 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona; DOP, dioctilftalat; DOS, bis(2-etilhexil)sebacat (també conegut com dioctilsebacat); DS⁻, dodecilsulfat; HDDA, hexandioldiacrilat; HDDMBA⁺, hexadecildimetilbenzilamoni; HDTMA⁺, hexadeciltrimetilamoni; Hy⁺, Hyamine 1622; MB⁺, Blau de metilè; NP, nonilfenol; NPOE, *o*-nitrofeniloctil èter; NS⁻, α -naftalensulfonat; ODS⁻, octadecilsulfat; PA, polianilina; PDBS⁻, pentadecilbenzesulfonat; PPy, polipirrole; PPy⁺, polipirrole funcionalitzat; PS, poliestirè; PS⁻, 1-pentansulfonat; PU-Acr, poliuretà acrilat; PVC, policlorur de vinil; PVC⁺, policlorur de vinil funcionalitzat; ptOP, *p*-tert-octilfenol; SA, 1-octadecanol (també conegut com alcohol estearílic); SS⁻, octadecansulfonat (també conegut com estearil sulfonat); TCP, tricresilfosfat (també conegut com tritolilfosfat); TDA⁺, tetradodecilamoni; TDDMBA⁺, tetradecildimetilbenzilamoni; TEGO⁺, 1,3-didecil-2-metil-imidazoli (TEGOtrant^R A100); TFMPB⁺, tetrakis-[3, 5-bis(trifluorometil)fenil]borat; TOA⁺, tetraoctilamoni; TOMA⁺, trioctilmetilamoni; TPB⁺, tetrafenilborat; TS⁻, *p*-toluensulfonat.

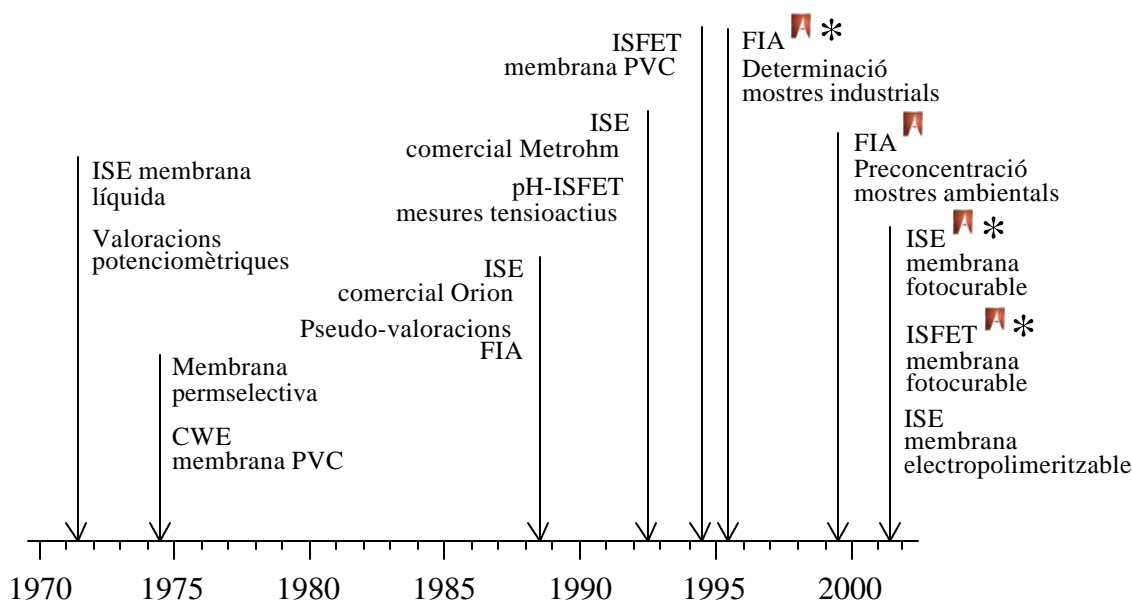


Figura 45

Fites més remarcables en l'evolució dels sensors potenciomètrics per a tensioactius aniónics.

■ Contribucions del GSB; * Contribucions d'aquesta Memòria.

El desenvolupament dels sensors potenciomètrics per a detergents aniónics, s'ha de circumscriure en un context més general, considerant l'evolució que ha tingut lloc en el camp dels elèctrodes selectius i les membranes. En aquest sentit, després de tres dècades d'aportacions per part de grups amb visions molt

diverses, avui dia es disposa de bons elèctrodes selectius, al mateix temps que d'un marc teòric on situar les interaccions polímer-plastificant-ionòfor que, específicament, presenten aquest tipus de membranes selectives. Prova de l'anterior és l'existència de múltiples patents i productes comercials relacionats amb aquest sector analític.

Ha estat la incursió de les noves tecnologies, de la mà de la microelectrònica i la informàtica, i un interès creixent per la problemàtica mediambiental, on hem de situar les darreres contribucions i les noves possibilitats de recerca. El limitat nombre de grups d'investigació en aquest camp hi condiciona la relativa baixa producció científica, com pot observar-se a partir de l'estudi del nombre de publicacions contingudes en les bases de dades bibliogràfiques més consultades (figura 46).

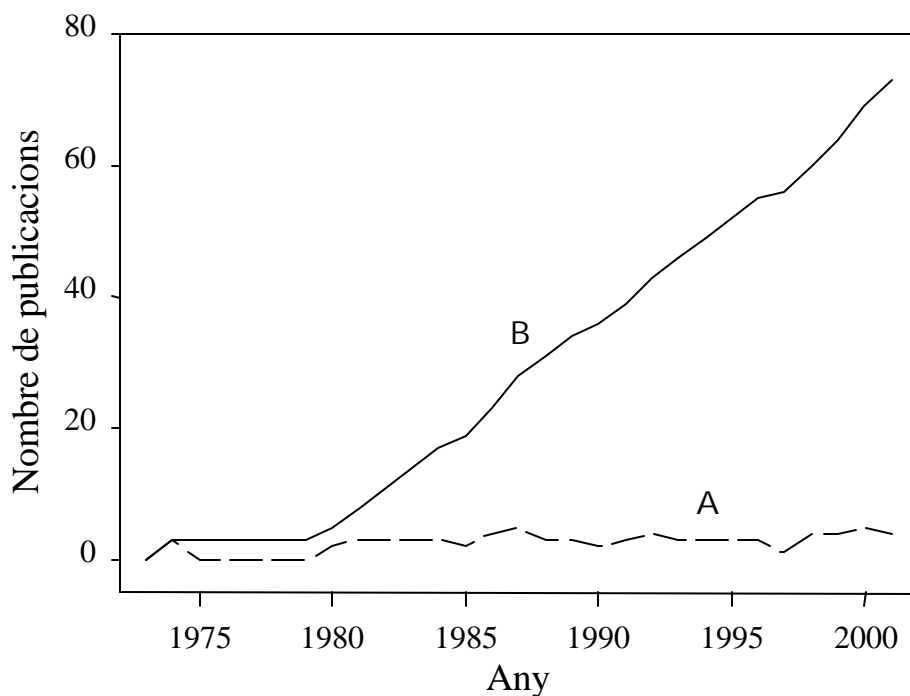


Figura 46

Evolució del nombre de publicacions referides a l'estudi dels elèctrodes selectius per a tensioactius aniònics i les seves aplicacions, d'acord a la informació obtinguda de les bases de dades *CAPlus* i *Medline*: (A) Nombre de publicacions anuals; (B) Nombre de publicacions totals (acumulades).

1.7.2. Els elèctrodes comercials per a tensioactius aniònics.

D'acord al coneixement del que disposem, referent al mercat de la instrumentació analítica i a l'oferta que actualment està disponible en Internet [513], possiblement en l'actualitat només tres empreses preparen elèctrodes selectius per a

tensioactius, tot i que d'altres han intentat el seu desenvolupament⁸⁵ i moltes més els comercialitzen. Alguns d'aquests productes, però, estan implantats en àrees geogràfiques més restringides, degut a la presència més reduïda d'alguna de les companyies fabricants en els mercats internacionals. En concret, *Thermo Orion* i *Metrohm* són les empreses que es disputen aquest mercat específic en el nostre entorn (figura 47).



Figura 47

Informació comercial d'elèctrodes selectius per a anions tensioactius de les dues companyies que lideren el mercat.

El primer elèctrode comercial per a tensioactius va ser el dissenyat per la companyia nord-americana *Orion Research* (actualment *Thermo Orion*) i posat en el mercat l'any 1988. L'elèctrode corresponia al model 9342BN (encara manté aquest codi) i, en els començaments, era ofertat per la companyia dins del sistema valorador *Orion 960 Autochemistry Surfactant System*, com a una alternativa automatitzada als mètodes manuals àmpliament estesos aleshores. Els procediments facilitats per l'empresa se centraven bàsicament en la determinació de rutina de tensioactius aniónics en control industrial, sobre mostres de consum com ara pasta de dents, xampús o netejadors domèstics, amb temps de valoració que en condicions favorables oscil·laven entre 2 i 5 min [515].

Malgrat els avantatges que comportava la utilització d'aquest elèctrode, particularment en termes d'objectivitat en la determinació del punt final de les valoracions, la reducció del temps d'anàlisi i l'eliminació de dissolvents orgànics

⁸⁵ *Radiometer America Inc.*, una de les empreses més importants en el camp dels ISEs, va estudiar la possibilitat d'automatitzar la determinació de tensioactius en productes de neteja personal [514], però no va arribar a desenvolupar ni a oferir en la seva oferta comercial aquest tipus d'elèctrodes selectius [194].

nocius en els procediments analítics, la introducció de les tècniques potenciomètriques a l'anàlisi habitual de detergents no va ser immediata. Alguns dels problemes estaven determinats per la resistència al canvi per part dels laboratoris de control de qualitat, que aplicaven des de feia molts anys mètodes ben coneguts i establerts. Un segon problema estava relacionat amb l'obtenció de resultats lleugerament discrepants entre ambdós mètodes quan s'analitzaven certes mostres reals.

L'elèctrode 9342BN respon tant a tensioactius aniònics com a catiònics i està dissenyat per a la seva utilització en valoracions potenciomètriques [192]. D'acord a les dades del fabricant, es tracta d'un elèctrode indicador de membrana plàstica, sense més indicació a la possible composició d'aquesta. Com a característiques es destaquen el seu rang de treball (entre 2 i 12 unitats) i el seu límit de detecció per a tensioactius aniònics, al voltant de 10^{-5} M.

Durant la seva utilització, els requeriments analítics estan determinats per la concentració de les mostres detergents (entre 10^{-2} M i 10^{-5} M) i el tipus d'aquestes. Per a mostres aniòniques, sulfatades o sulfonades, es procedeix a la valoració amb Hyamine 1622, acidificant la mostra, si és necessari, amb HCl o àcid cítric ($2.5 < \text{pH} < 4.5$). En el cas de la determinació de detergents catiònics, el pH ha d'estar al voltant de 3 i pot corregir-se amb l'addició dels mateixos àcids, i s'empren com a reactiu valorant solucions patró de dodecilsulfat de sodi.

Com a recomanacions generals del fabricant, s'indica evitar la formació excessiva d'escuma, que pot conduir a resultats erronis, amb un control suau de l'agitació, diluint les mostres tant com sigui possible. A més, els procediments d'*Orion* recomanen la utilització d'un additiu, Triton^R X-100 (un tensioactiu no iònic), en totes les mostres per tal d'ajudar a mantenir la membrana neta i en bones condicions de treball, així com l'ús d'aigua acidulada per rentar l'elèctrode entre diferents mostres [516-517].

Aquest elèctrode ha estat emprat per diferents investigadors en l'estudi de noves aplicacions o, més habitualment, en assajos comparatius amb nous ISEs per a detergents.

Gallegos [518] va comprovar com el 9342BN responia de forma estable a l'ió tetrafenilborat, encara que amb una resposta subnernstiana (36 mV/dècada), el que el feia aplicable a la monitorització de valoracions de complexos no iònics de Ba^{2+} amb solucions patró de tetrafenilborat de sodi. El salt de potencial sobre el punt d'equivalència (superior als 100 mV) era suficient per a una adequada determinació de certs tensioactius no iònics. L'estudi conclou que la robustesa d'aquest elèctrode és superior a la dels CWE ja publicats per a treball de rutina, amb un temps de vida (en condicions de laboratori) superior als set mesos. Com a contrapartida, durant les successives valoracions es produeix un aparent canvi en la selectivitat de la membrana que pot ser reversible.

Alguns treballs del nostre grup han proporcionat l'ocasió de comparar els resultats obtinguts amb les pròpies membranes desenvolupades, convencionals [348] o fotocurables [160] i els proporcionats per l'ISE d'*Orion*. Respecte a l'elèctrode de membrana de PVC, les característiques de resposta química són similars, fet que remarca que les darreres formulacions de membrana segueixen línies suficientment establertes, una vegada que es coneix bé el comportament de molts ionòfors i plastificants. Quant al temps de resposta, en les condicions comparatives de l'assaig, l'elèctrode comercial respon i estabilitza les lectures de potencial d'una forma més lenta, el que dificultaria la seva utilització, per exemple, en processos de monitorització en continu. Finalment, en el cas de les formulacions fotocurables, tot i que cal considerar que els sistemes són diferents, les diferències més importants tenen lloc en el grau de selectivitat de les diferents membranes: d'una banda la membrana fotocurable és menys sensible a les interferències, però de l'altra la resposta de l'ISE Orion a diferents tensioactius aniònics és més semblant, el que li permetria ser emprat en millors condicions com a detector o en la determinació global d'aquest tipus d'espècies.

Dins del mercat europeu, l'empresa suïssa *Metrohm* cap a 1975 ja recomanava la utilització d'ISEs basats en PVC (per a nitrat, calci o tetrafluoroborat) en valoracions de detergents. En l'actualitat, presenta l'oferta més àmplia en elèctrodes selectius per a tensioactius, desenvolupats en col·laboració amb la casa *Th. Goldschmidt AG* [263], així com més de 200 aplicacions (particularment del món industrial). El primer elèctrode específicament dissenyat per a tensioactius de *Metrohm* va aparèixer en el mercat en 1992 (el 6.0504.150 *High Sense Surfactant Electrode*⁸⁶). Li van seguir en 1995 el *NIO Surfactant Electrode* 6.0507.010 per a tensioactius no iònics i l'*Ionic Surfactant Electrode* 6.0507.120; en 1996 el *Surfactrode Resistant* 6.0507.130 per a valoracions potenciomètriques en dues fases de tensioactius iònics i en 1998 el *Surfactrode Refill* 6.0507.140 per al mateix tipus d'aplicacions. Aquests darrers dos elèctrodes són resistent a medis dissolvents orgànics i els únics d'aquestes característiques disponibles comercialment [520]. Ens centrarem en l'oferta relacionada amb els tensioactius iònics.

El *High Sense Surfactant Electrode* està basat en una típica membrana de PVC de tres components. La matriu és de PVC i el ionòfor i el plastificant han estat optimitzats per a la determinació de tensioactius iònics. El fabricant recomana que la membrana no estigui en contacte amb dissolvents orgànics com acetona, tetrahidrofuran o cloroform [193]. Els detergents aniònics (excloent els sabons) són valorats amb aquest elèctrode a pH = 3, recomanant-se la utilització de solucions patró de TEGO^Rtrant A100, disponibles únicament a partir de la pròpia

⁸⁶ Anteriorment al llançament comercial d'aquest primer elèctrode de tensioactius de *Metrohm*, *ASTEC GmbH* (*Agentur für Sensortechnologie*, Münster, Alemanya) va presentar el *ASTEC surfactant sensitive electrode model TSE 01/91*, que actualment correspon al *High Sense de Metrohm* [459]. Schulz i Gerhards afirmen haver desenvolupat la formulació d'aquesta membrana comercial [519].

companyia⁸⁷. En el cas de la determinació de detergents catiónics, el medi s'ajusta a pH = 10 (a excepció dels *esterquats* inestables en medi alcalí i valorables a pH entre 2 i 3) i les solucions patró més apropiades són les de dodecilsulfat de sodi, aquestes d'abast general. Si la matriu de la mostra conté tensioactius no iònics (fet habitual en molts productes de consum), l'addició de metanol al medi condueix a l'obtenció de corbes de valoració més fàcilment avaluables.

En l'actualitat, per a la determinació d'ions tensioactius en medi aquós *Metrohm* proposa el treball amb l'*Ionic Surfactant Electrode* [263], presentat amb un nou disseny de configuració sòlida. L'experiència amb el primer model, el *High Sense*, demostrava que el material electroactiu de l'elèctrode, pels propis equilibris de bescanvi en els que es veia sotmès, es perdia al llarg de la seva utilització. Aquest procés estava afavorit pel comportament dels analits tensioactius, ja que en disminuir la tensió superficial, s'afavoria la penetració del medi aquós a la membrana. Amb el nou disseny, consistent en una membrana de PVC que revesteix una llarga barra de grafit, s'obtenen resultats comparables respecte a l'altre model però amb un temps de vida superior del dispositiu.

L'existència de certes limitacions amb l'ús dels elèctrodes anteriors poden ser solucionades amb els *Surfactrodes* [523]. El primer d'ells, el *Surfactrode Resistant*, conté com a element electroactiu un acrilat de silicona modificat iònicament, polimeritzat sobre un material conductor (grafit), el que evita que pugui ser eliminat per dissolvents orgànics. Sembla, a més, adequat per a la determinació de detergents iònics en matèries primeres, formulacions cosmètiques en presència d'olis (emulsions) i en lubricants. En el segon, el *Surfactrode Refill*, el ionòfor s'incorpora a l'elèctrode en forma d'una pasta conductora, optimitzada per ser emprada en valoracions de dues fases amb una regeneració contínua de la membrana que incideix en l'obtenció d'una ràpida resposta en l'elèctrode. Les aplicacions habituals d'aquest model se centren en la valoració de mostres a pHs superiors a 10 (com ara els sabons).

Aquests nous elèctrodes, d'acord a la informació tècnica subministrada per la companyia, treballen bé en matrius complexes, són resistents en medis orgànics (amb presència d'alcohols, cetones, hidrocarburs i dissolvents clorats) i, a més, permeten treballar de forma similar a la clàssica valoració Epton de dues fases.

Cal tenir en compte que, fins a l'actualitat, la valoració Epton (ISO 2271) [419] és el mètode de referència en el control industrial de productes tensioactius i els laboratoris de control requereixen de la contrastació d'aquest procediment amb els nous mètodes potenciomètrics, prèviament a la possible substitució del mètode

⁸⁷ En la primera informació tècnica facilitada per la companyia en 1992 [521], es recomanava la valoració de tensioactius aniònics amb solucions patró, de fàcil adquisició, de clorur d'hexadecilpiridini o Hyamine 1622, tal com indicaven els estudis publicats sobre el desenvolupament d'ISEs a tensioactius o, fins i tot, la seva competidora *Orion*. Més endavant, després de diversos estudis comparatius, *Metrohm* recomana únicament TEGO^Rtrant A-100 [522].

establert. Amb aquesta finalitat, la primavera de 1998 els elèctrodes *Surfactrode Resistant* i *Surfactrode Refill* de *Metrohm* van ser comparats amb el mètode manual d'Epton en un ampli exercici europeu d'intercomparació de laboratoris (amb la participació de CESIO, AISE i GAT)⁸⁸. L'objectiu d'aquest test era la possible validació de les tècniques potenciomètriques com a alternativa al mètode d'Epton. La bona correspondència dels resultats obtinguts en l'anàlisi de diferents tensioactius aniònics i mostres de detergents, està permetent l'elaboració de nous procediments analítics estàndards alemanys i europeus [524].

En un intent de donar resposta a d'altres situacions analítiques, *Metrohm* (segons Schulz [525]), en col·laboració amb altres institucions de recerca, està desenvolupant un tercer elèctrode de la sèrie, l'anomenat *Surfactrode Silicon*, orientat a la valoració potenciomètrica de tensioactius iònics basats en siloxans modificats. Tots aquests elèctrodes s'integren en equips valoradors [526].

Com a tercera font, en el mercat americà recentment la *Phoenix Electrode Company* de Houston [527] ha presentat a preus competitius dos nous elèctrodes per a tensioactius iònics, els corresponents als models SUR1501 (elèctrode indicador) i SUR1502 (elèctrode combinat). Aquests dispositius, idèntics quant a les característiques de la membrana polimèrica, presenten una resposta similar a diversos tensioactius (fet habitual en aquest tipus d'elèctrodes) i poden ser muntats, alternativament, en una disposició *FlowThru*. El fabricant destaca, com a característiques més remarcables, : un ampli rang de treball, d'1 a 12000 ppm (10^{-5} a 5×10^{-2} M); un rang de pH de treball, entre 2 i 12 unitats, una reproductibilitat en les mesures del ± 2 % i un temps de resposta (95 %) de 30 segons (en cap d'aquestes característiques s'indica sobre quines espècies i en quines condicions de determinació). L'elèctrode està, també, dissenyat per a les valoracions potenciomètriques de tensioactius iònics emprant solucions patrons d'Hyamine o dodecilsulfat proporcionant, en condicions favorables, salts de potencial en el punt d'equivalència superiors a 200 mV.

1.7.3. Les valoracions potenciomètriques dels tensioactius aniònics

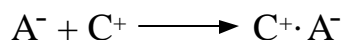
D'entre totes les aplicacions desenvolupades amb els elèctrodes selectius a tensioactius aniònics destaquen, pel volum de publicacions i la repercussió directa en l'àrea del control de la qualitat, les valoracions potenciomètriques.

En aquests protocols analítics, l'elèctrode selectiu és emprat com a un simple indicador del punt final de la reacció, en un sistema potencialment automatitzable.

⁸⁸ **CESIO**, *Comité Européen des agents de Surface et leurs Intermédiaires Organiques* (Comité europeu dels agents de superfície i els seus intermediaris orgànics); **AISE**, *Association Internationale de la Savonnerie, de la Détergence et des Produits d'Entretien* (Associació internacional de les indústries del sabó, de la detergència i dels productes auxiliars de neteja); **GAT**, *Gemeinschafts-Ausschuss Tenside* (*Cooperative Committee on Surfactants*, Comitè cooperatiu sobre tensioactius).

Els requeriments exigibles als elèctrodes són, per tant, menys restrictius i el que es destacarà en la resposta de l'elèctrode serà la seva bona reproductibilitat, robustesa i temps de vida, per sobre, per exemple, del límit de detecció o la selectivitat de la seva membrana a l'ió principal. En aquest sentit, fins i tot, pot arribar a ser interessant que la membrana respongui de forma similar tant a diferents anions tensioactius com al reactiu valorant. Aquesta característica pot facilitar l'obtenció de salts de potencial suficientment importants en les proximitats dels punts d'equivalència i estendre l'aplicació de la tècnica a una diversitat més gran de mostres.

Químicament, les valoracions potenciomètriques de tensioactius aniònics en fase aquosa són les més habituals⁸⁹ i es fonamenten en la reacció



on C^+ representa al reactiu de valoració (un tensioactiu catiónic lipofílic) i A^- a l'anàlit (un tensioactiu aniònic lipofílic). El producte de la reacció $C^+ \cdot A^-$ és un parell iònic de limitada solubilitat en el medi aquós⁹⁰.

Hi ha una àmplia bibliografia disponible sobre l'aplicació de les valoracions potenciomètriques a l'anàlisi dels diversos grups de tensioactius aniònics. Un recull de les més significatives es presenta a la taula 27.

Al marge de l'aparició de nous sensors i la seva aplicació en les valoracions, la validesa d'aquestes tècniques ha estat contrastada àmpliament per entitats normalitzadores. En concret, el mètode potenciomètric per a la determinació de la matèria activa en detergents va ser adoptat com a anàlisi estàndard en els Estats Units en els anys 80 [458], després d'algunes proves prèvies [532].

L'estudi de la corba de valoració potenciomètrica obtinguda permet la possibilitat de recollir més informació al llarg de la reacció analítica efectuada, a diferència de la localització del punt final que té lloc amb els indicadors visuals (figura 48). A més, de forma comparativa, l'automatització del procés analític ofereix més reproductibilitat i tractaments més rigorosos i objectius per a la localització del punt final.

⁸⁹ Ja ha estat comentat com hi ha comercialment disponibles alguns elèctrodes pensats per al seu ús en medi dissolvents orgànics, bé per exigències del propi medi de la mostra o bé per garantir l'obtenció de resultats més comparables als proporcionats pel mètode de les dues fases.

⁹⁰ En el cas dels tensioactius no iònics, només són valorables els aductes de polioxietilè (d'altra banda els més freqüents). La valoració té lloc mitjançant la transformació, per addició d'una sal metàl·lica, en un compost pseudocatiònic [263].

Taula 27

Resum de les valoracions potenciomètriques per a tensioactius aniònics descrites a la bibliografia. El significat dels acrònims corresponents ja ha estat mostrat en les taules anteriors.

Mostra valorada	Solució valorant	Elèctrode emprat	Referència	Comentaris
Alquilsulfats	HDDMBA ⁺ Cl ⁻	Membrana líquida	[468]	Valoració de mescles
Detergents	Hyamine 1622	ISE convencional	[481]	Bona reproductibilitat
DS ⁻ , DBS ⁻ , mostres comercials	Zephiramine ¹	Membrana líquida	[466]	Validació amb el mètode d'Epton
DS ⁻ , DBS ⁻ , DOSS ⁻ , OS, sabons	HDPy ⁺ Cl ⁻ HDTMA ⁺ Br ⁻ Hyamine 1622	Orion 93-05 BF ₄ ⁻	[528]	Mescles de detergents sintètics i sabons
DS ⁻ , sulfonats comercials	HDPy ⁺ Br ⁻ Septonex ²	CWE	[488, 497]	Validació amb el mètode d'Epton
DS ⁻ , derivats benzesulfonats	HDTMA ⁺ Br ⁻	CWE	[529]	Valoració d'altres anions orgànics
Tensioactius iònics i no iònics	Hyamine 1622	CWE	[493]	US Patent
LAS, DS ⁻ , AOS, SS ⁻ , tensioactius basats en silicones	Hyamine 1622	ISE convencional CWE	[484]	Valoració en presència de sals i tensioactius no iònics
DBS ⁻ , DS ⁻ , AOS, TEADS ⁻ , DOSS ⁻	Hyamine 1622	ISE all-solid-state	[512]	Valoració automàtica. Comparació amb el mètode d'Epton
Detergents iònics	TEGO ^R trant A100	Metrohm High Sense	[519]	Optimització de valoracions potenciomètriques
Alquilsulfats, alquilbenzesulfonats	Hyamine 1622	Metrohm High Sense	[530]	Extracció prèvia en fase sòlida d'emulsions
Productes comercials	TEGO ^R trant A100	ISE convencional CWE	[485]	Comparació amb el mètode d'Epton
Mono i disulfats d'alquil industrials	Hyamine 1622 TEGO ^R trant A100	Metrohm High Sense	[531]	Resolució de mescles
DBS ⁻ , DS ⁻ , AOS, productes comercials	Hyamine 1622	ISFET	[220]	Comparació de resultats amb ISE

¹ Clorur de tetradecildimetilbenzilamoni

² Bromur de 1-(etoxicarbonil)pentadeciltrimetilamoni

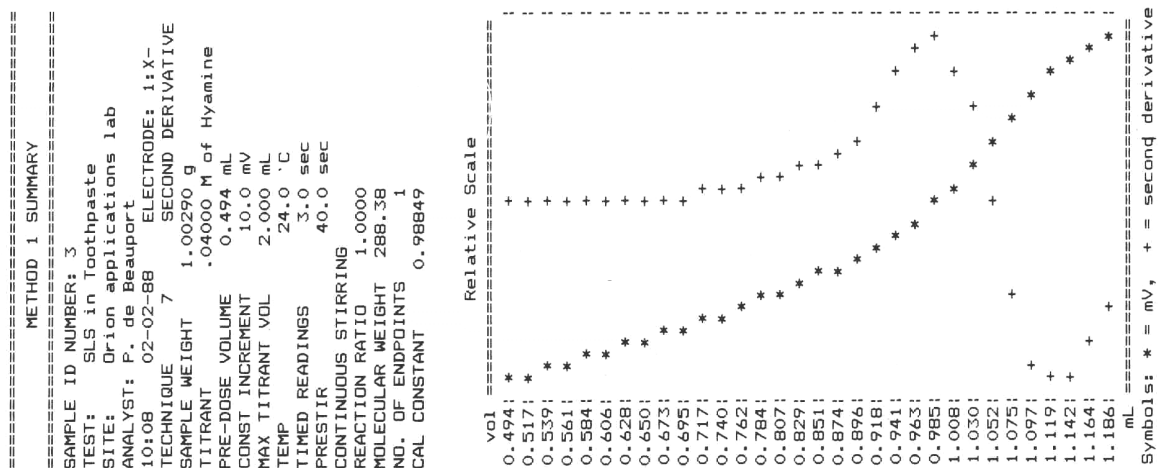


Figura 48

Butlletí analític d'una valoració potenciomètrica realitzada amb un elèctrode comercial, corresponent a la determinació de dodecilsulfat en un dentífric. S'adjunta l'anàlisi dels resultats mitjançant segones derivades.

Per a nivells de concentració del tensioactiu situats dins de l'interval de resposta de l'elèctrode, les corbes de valoració poden mostrar certes diferències depenent de diversos factors, principalment el tipus d'anió tensioactiu valorat, la composició de la solució patró catiònica valorant i el pH del medi de valoració.

En relació al tipus d'anió tensioactiu determinat, en el cas dels alquilsulfats i els alquilbenzesulfonats les corbes de valoració obtingudes són molt similars a les habituals en els sistemes àcid-base i solen permetre l'establiment del punt final amb seguretat. Per a aquestes substàncies, la corba de valoració pot ser fàcilment avaluada amb algorismes o valoracions automàtiques. Els sulfats d'aquil-èter, però, presenten pitjors corbes de valoració, amb una resposta més inestable, menors salts de potencial i línies de base deformades en augmentar el nombre de fraccions d'òxid d'etilè en la molècula. En aquest cas, l'avaluació de les corbes de valoració pot arribar a ser difícil i, de vegades, impracticable.

L'elecció de la solució valorant té una importància decisiva sobre la valoració. A l'augmentar el caràcter lipofílic del reactiu catiònic es formen productes més insolubles, el que determina tant la forma de la corba com la possibilitat de detectar concentracions inferiors [417].

Cal tenir en compte, que els requisits per esdevenir un material de referència, limiten el nombre de possibles patrons tensioactius, malgrat la possible idoneïtat

química de la substància [415, 533]. En la taula 27 anterior ha estat mostrat el reduït grup de substàncies catióniques que han estat emprades en l'estudi de les valoracions potenciomètriques dels detergents aniònics. En realitat, com a substàncies patró avui dia són seleccionades en la pràctica la Hyamine 1622 i el TEGO^Rtrant A100 [475].

La Hyamine 1622 va ser adoptada per la *Japan Industrial Standard* com a substància tensioactiva catiónica estàndard en 1978 [534] i ha estat, fins a l'actualitat, el patró per excel·lència en les volumetries de tensioactius aniònics, tant en el mètode clàssic de les dues fases com en els recents mètodes potenciomètrics.

Aquests darrers anys s'està introduint amb força un patró alternatiu: el TEGO^Rtrant A100, àmpliament estudiat per Schulz [519] i actualment recomanat i subministrat per *Metrohm*. El TEGO^Rtrant 100 està desplaçant a l'estàndard Hyamine 1622 i sembla superar a aquesta en l'obtenció de corbes de valoració amb salts de potencial més pronunciats i, en particular, en la determinació d'alquilsulfats de cadena curta, indetectables amb la Hyamine 1622. El comportament diferencial pot ser explicat per l'estructura de les dues molècules (figura 49).

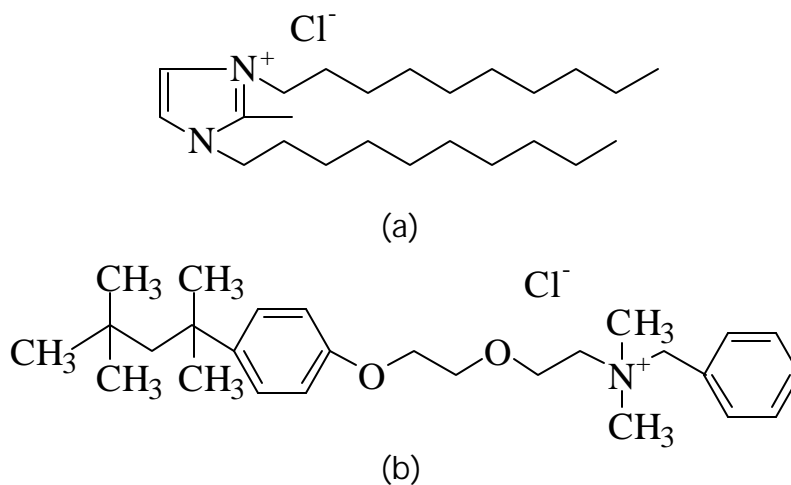


Figura 49

Estructura química de tensioactius catiónics patrons: (a) TEGO^R A100, clorur d'1,3-didecil-2-metilimidazoli; (b) Hyamine 1622, clorur de benzildimetil[2-[2-(*p*-1,1,3,3-tetrametilbutilfenoxi)etoxi]etil]amoni.

Comparativament, durant la formació dels compostos resultats de la reacció, en l'estructura de la Hyamine els grups fenoxi i etoxi actuen proporcionant un caràcter més hidrofílic als complexos formats. Per això, l'associació entre el TEGO^R i les molècules de detergent amb cadenes alquílques més curtes, degut a la baixa lipofilitat d'aquestes, resulta més favorable. La situació ja no esdevé crítica per a detergents amb cadenes alquílques més llargues, on l'augment corresponent del

caràcter lipofílic incideix favorablement en la utilització de qualsevol d'aquests patrons.

Aquesta limitació, vinculada a la longitud de la cadena alquíllica, és coneguda des de fa temps. Així, en el cas dels alquilsulfats, les primeres valoracions potenciomètriques que es van efectuar amb membranes líquides ja mostraven com el salt de potencial en la corba de valoració augmentava proporcionalment al nombre d'àtoms de carboni d'aquesta cadena [468, 480]. Es pot afirmar, d'acord a l'experiència, que únicament són valorables amb seguretat els anions tensioactius que posseeixen una cadena alquíllica amb un mínim de 8-10 àtoms de carboni i que, a més, incloguin una terminació iònica definida [529]. En aquest cas, les molècules amb grups hidrofílics addicionals presenten transicions més suaus en la proximitat del punt final, en correspondència amb la mateixa dificultat que apareix en l'observació del canvi de color quan s'aplica el mètode de les dues fases.

Quant al rang de treball útil de pH, molts dels elèctrodes basats en membranes de PVC, presenten valors similars, habitualment entre 2 i 12 unitats. Aquesta possibilitat permet discriminar, en funció del pH, algunes de les espècies valorables. El cas més comú consisteix en la resolució de la mescla formada per un tensioactiu aniònic sintètic (per exemple un alquilsulfonat) i un sabó (alquilcarboxilat) [528]. A pH 10 són valorats la suma de les dues espècies, mentre a un pH àcid, entre 2 i 3, únicament els alquilsulfonats reaccionen amb la solució valorant, mentre precipita el corresponent àcid carboxílic. Aleshores, la diferència entre ambdues valoracions proporciona el contingut en sabó. També és possible la resolució de certes mescles de tensioactius catiónics⁹¹.

Finalment, hi ha altres aspectes experimentals a tenir en compte. És important controlar la formació d'escuma, mitjançant una agitació moderada i la possible addició de metanol, que en minvar les propietats tensioactives dels detergents en solució, redueix la formació de bombolles d'aire en el sistema i permet l'obtenció de lectures més estables. Un avantatge addicional, degut a l'ús del metanol, és que la membrana dels elèctrodes resta neta per més temps. En qualsevol cas, la presència d'aquest alcohol no ha de superar el 10-15 %, ja que podria facilitar la pèrdua del ionòfor de la membrana. En altres casos, es recomana l'addició de tensioactius no iònics, com a agents humectants (cas de l'elèctrode *Orion* 9342BN), solució recomanable en particular per a les membranes velles [519].

La introducció de les valoracions potenciomètriques de detergents en el control de qualitat, ha estat habitualment subjecta a la comparació amb el mètode de referència estàndard.

⁹¹ Per exemple, es possible la diferenciació entre amines i compostos d'amoni quaternari. A pH 5 es valoren tots dos tipus de funcions nitrogenades, en canvi, a pH 10 únicament l'amoni quaternari és detectat. Com que els detergents basats en molècules d'amoni quaternari es produeixen habitualment a partir d'amines terciàries, aquesta anàlisi permet la determinació del grau de quaternització assolit en les condicions de la reacció.

A diferència de la clàssica valoració d'Epton en dues fases, la utilització dels elèctrodes selectius a detergents pot proporcionar molts avantatges [290]:

U en anàlisi de rutina pot aconseguir-se una fàcil automatització, reduint el temps d'anàlisi fins a 2-5 minuts per mostra, al mateix temps que se simplifica el treball analític,

U un treball analític conforme a Bones Pràctiques de Laboratori,

U un menor consum de reactius, sense la utilització de solvents orgànics hepatotòxics (habitualment cloroform) o mutagènics (indicador colorimètric),

U respecte als mètodes clàssics, un nivell d'interferència d'espècies alienes inferior,

U bona seguretat en la determinació del punt final (menys subjectiva), amb una precisió no inferior a la proporcionada pels mètodes estàndards,

U l'eliminació dels problemes associats a la possible terbolesa o coloració de la mostra,

U no cal, normalment, preparació de la mostra, tret d'una possible dilució per situar-la en les condicions idònies de valoració i un possible ajust del seu pH,

U responen, normalment, tant a tensioactius aniònics com a catiònics i, a més, poden emprar-se concentracions més elevades de la solució valorant, millorant així la detecció del punt final.

Quant als inconvenients:

U els límits de detecció són pitjors, actualment situats en l'ordre de pocs ppm (en funció del tensioactiu), el que fa, en principi, no utilitzable la valoració per a la determinació de nivells ambientals⁹².

U la vida dels dispositius està limitada, generalment, a alguns mesos, amb una pèrdua gradual de les seves característiques de resposta.

U respecte a la valoració manual, suposa més complexitat instrumental si es fa ús de valoradors automàtics (cada vegada, d'altra banda, més presents en els laboratoris de control), i

U el seu ús en valoracions potenciomètriques (i en tècniques de potenciometria directa) pot requerir d'un condicionament previ dels elèctrodes.

⁹² La detecció potenciomètrica de traces de tensioactius iònics (per sota del ppm) només ha estat satisfactòria emprant una etapa de preconcentració.

En resum, la incorporació dels elèctrodes selectius en l'anàlisi de detergents representa una clara alternativa als procediments de referència, més simple i ecològica, que els fa clarament competitius en el terreny de control industrial, una vegada ha estat establert l'obtenció de resultats similars amb aquesta tècnica [524]. Tanmateix, pel moment, la seva limitació més important està en la determinació directa de baixes concentracions, el que no els fa aptes per a control ambiental.

1.7.4. L'aportació del Grup de Sensors i Biosensors de la UAB

El Grup de Sensors i Biosensors va començar l'estudi del sensors potenciomètrics per a tensioactius aniònics l'any 1990, mitjançant una cerca sistemàtica de possibles membranes sensores basades en matrius de PVC.

En una primera etapa, van ser seleccionades diverses formulacions on els possibles components ionòfors i plastificants resultaven compatibles i estables en la formulació de la membrana.

En aquest sentit, van ser preparats, com a components ionòfors, algunes combinacions basades en l'associació entre un catió i un anió tensioactius. Els cations seleccionats van ser Hyamine, hexadeciltrimetilamoni, tetraheptilamoni i tetradodecilamoni i els anions corresponents dodecilsulfat i dodecilbenzesulfonat. Com a plastificants, algunes publicacions recents proposaven la utilització d'alguns nitrocompostos i, és per això que, van ser finalment estudiats l'*o*-nitrofenilòctil èter i l'*o*-nitrofenilfenil èter, una vegada que alguns assaigs previs van descartar la utilització d'altres components plastificants, com per exemple els alcohols de cadena llarga [536-537].

Més endavant, un estudi més ampli, sobre la selectivitat i el comportament dinàmic de les membranes va conduir a la selecció de dues possibles formulacions. En elles el plastificant ideal resultava ser l'*o*-nitrofenilòctil èter, mentre que com a ionòfors podia resultar interessant l'elecció de dos possibles parells iònics: els formats entre la Hyamine i el dodecilbenzesulfonat i el corresponent entre el tetradodecilamoni i el dodecilbenzesulfonat.

Les membranes polimèriques de PVC, basades en els components anteriors, van ser aplicades sobre superfícies conductores d'epoxi-grafit, desenvolupades en el nostre Grup de recerca. Els elèctrodes selectius resultants, amb referència interna sòlida, van ser àmpliament caracteritzats en base a procediments normalitzats sobre el comportament químic i dinàmic de les membranes al llarg del temps i, simultàniament, comparats amb dispositius comercials [348].

Aquests resultats van constituir l'inici de diverses aplicacions posteriors. Entre elles, hi cap destacar: les valoracions potenciomètriques automàtiques de mostres detergents industrials [512], la posada a punt d'un sistema FIA amb elèctrodes tubulars per al control de banys de neteja [331], la preparació d'un dispositiu

ISFET selectiu a anions tensioactius per a valoracions potenciomètriques [220] i, finalment, la construcció d'un analitzador per a tensioactius aniònics en mostres ambientals, prèvia concentració [407], que ha conduït al disseny d'un equip comercial, l'*Aquatens*^R.

Més recentment, una segona línia de recerca ha estat oberta amb el disseny i l'optimització de membranes fotocurables de poliuretà-acrilat, plastificades amb 2-cianofenilòctil èter, que contenen, com a ionòfor, un dels parells iònics sintetitzats per a les membranes de PVC, el format entre el tetradodecilamoni i el dodecilbenzesulfonat [160]. Una aplicació resultant d'aquesta membrana ha estat la preparació de dispositius ISFETs de membrana fotocurable i l'estudi de processos de fotodegradació [161].

Part d'aquesta recerca està inclosa en la present Memòria i, en ocasions, ha constituït l'inici d'un seguit de nous treballs. Algunes de les aportacions del nostre Grup de recerca destacables en aquest camp es mostren a la figura 50.

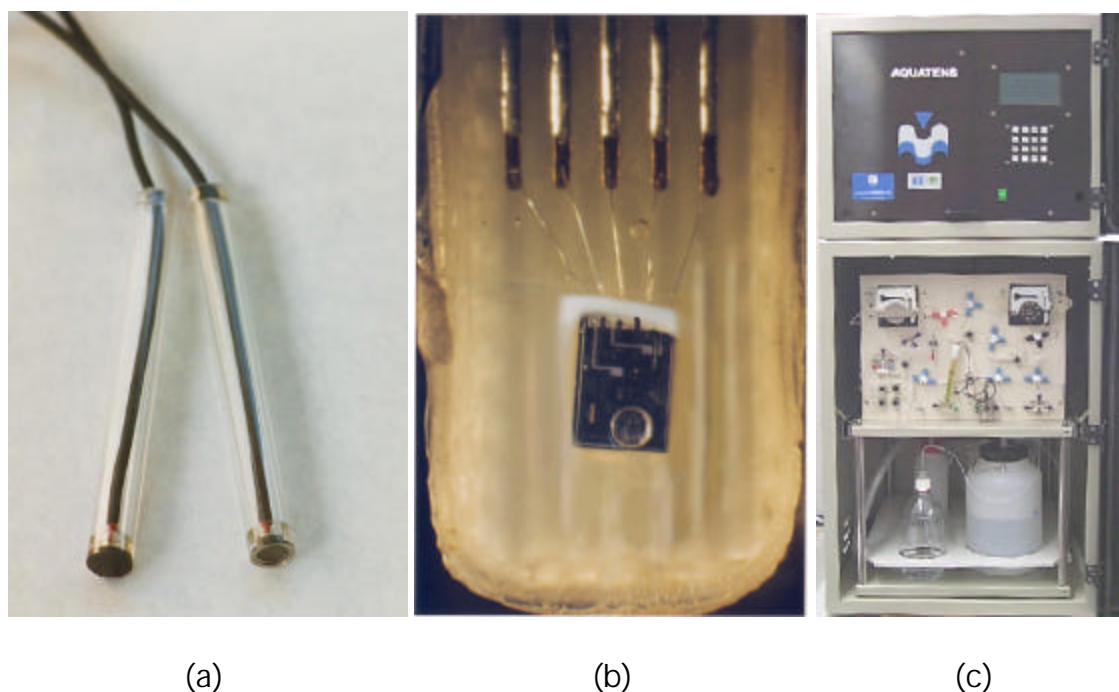


Figura 50

Aplicacions desenvolupades en el GSB per a la determinació de tensioactius aniònics: (a) Elèctrodes selectius *all-solid-state*; (b) ISFETs de membrana fotocurable i (c) analitzador *Aquatens*^R (fabricat per *Aquatec*, del Grup d'Aigües de Barcelona).

De forma comparativa, la producció científica del Grup de Sensors i Biosensors en aquesta àrea, degut a la possibilitat d'integrar diferents línies metodològiques de recerca, ha estat important.

Una anàlisi de les publicacions indexades en els bases *CAPlus* i *Medline* a partir de la dècada dels 90, en relació al disseny de sensors potenciomètrics per a tensioactius aniònics i les seves aplicacions (ISE, ISFET, FIA, valoracions, estudis fisicoquímics, etc.), mostra l'existència d'un reduït nombre de grups de recerca en aquesta àrea⁹³, la concentració de l'activitat investigadora en Europa i, específicament, l'aportació catalana, centrada en el GSB⁹⁴ (figura 51).

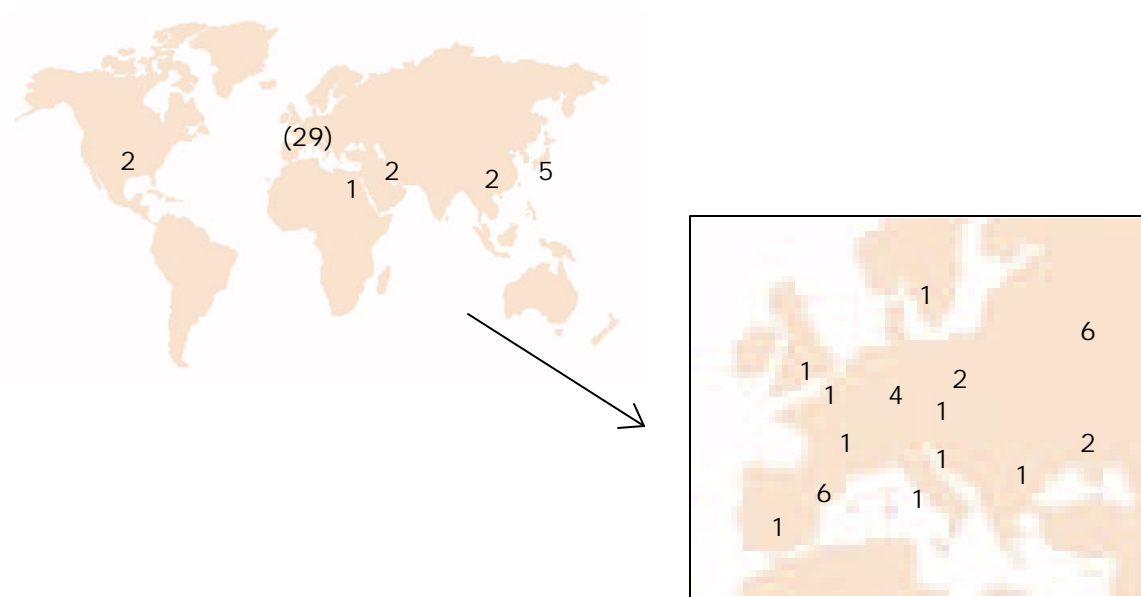


Figura 51

Distribució geogràfica del nombre de publicacions relatives als elèctrodes selectius d'anions tensioactius i les seves aplicacions. Font: referències indexades en les bases de dades *CAPlus* i *Medline*.

⁹³ Els grups de recerca actius actualment en aquesta àrea són, bàsicament, els constituïts per Schulz i Gerhards en Essen (Alemanya), Kauffmann i Gerlache en Brusel·les (Bèlgica), Buschmann en Münster (Alemanya), el GSB (UAB) i, més recentment, Alizadeh i Mousavi en Teheran (Iran).

⁹⁴ L'activitat científica catalana dins del camp de la Química Analítica és sorprenent. Recentment, en un treball publicat a *Anal. Chem.* [537], es mostrava com la producció científica en termes relatius al PIB estava encapçalada a nivell mundial per l'Estat espanyol i Suècia. En un segon estudi comparatiu entre Catalunya i l'Estat espanyol no es mostren diferències entre ambdós àmbits territorials quant a la producció relativa en la mateixa àrea de coneixement [538]. En termes absoluts, Estats Units, Japó i Alemanya encapçalen el nombre de publicacions, entre les quals hi destaca la producció de patents.

Malgrat l'exhaustivitat de les bases de dades consultades, cal tenir en compte que no sempre es comptabilitzen les publicacions *secundàries* redactades en llengües més minoritàries, així com altres tipus de documents. Aquest seria el cas, per exemple, de les monografies especialitzades o els informes derivats de l'activitat investigadora industrial, encara que respecte a aquest sector estan considerades les patents corresponents als països més industrialitzats. Malgrat aquestes limitacions, inherents a qualsevol estudi bibliomètric, les conclusions indicades poden ser considerades com a prou il·lustratives.