

2.4. Membranes fotocurables

Tot i les bones característiques de funcionament de les membranes basades en matrius polimèriques de PVC, darrerament, en particular en la passada dècada, s'ha impulsat la recerca de noves formulacions per a membranes selectives a partir de processos de fotocuració.

Les limitacions de les membranes convencionals de PVC estan relacionades amb la dificultat d'automatitzar el procés d'obtenció dels sensors que les incorporen i, en particular per als transductors tipus ISFET, en el limitat temps de vida que presenten, quan es comparen amb els elèctrodes selectius que incorporen la mateixa membrana.

La substitució del PVC en la matriu inhabilita les formulacions optimitzades ja conegudes, ja que cal trobar, per al nous polímers, nous additius plastificants que a més de proporcionar unes propietats mecàniques adients, siguin compatibles amb la resta dels components. Així mateix, des d'un punt de vista químic, el plastificant haurà de proporcionar un adequat grau de selectivitat i de polaritat a la membrana. Cal considerar, finalment, per al cas específic de les formulacions fotocurables, l'existència d'altres components, com l'agent entrecruador i el reactiu fotoiniciador. Tot plegat, la recerca de noves matrius fotocurables presenta una doble dificultat, derivada de la manca d'experiència en aquest camp i de la utilització de nous materials i procediments d'obtenció.

Les darreres tendències en aquest camp i, en concret, l'aportació del nostre Grup de recerca, semblen mostrar el bon comportament dels sistemes fotocurables acrílics basats en matrius de poliuretà, inicialment estudiats per Bratov i col·laboradors [49]. Així, ha estat possible el desenvolupament de nous sensors per a ions amoni [50], potassi [51], hidrogen [52], nitrat [53], calci [54] i monocloroacetat [55], bé sobre transductors potenciomètrics o òptics.

L'aportació d'aquest treball es concreta en dues fites diferents. Inicialment, es va procedir a la selecció i posterior caracterització d'una membrana fotocurable per a anions tensioactius, la primera de la que hi ha referències, basada en una matriu de poliuretà acrilat, amb la incorporació de nous components a les formulacions, en particular de 2-cianofeniloctil èter com a plastificant [56]. Com aplicació, posteriorment va ser mostrada la possibilitat de preparar ISFETs que la incorporessin per tal de monitoritzar el contingut d'espècies aniòniques detergents en processos de fotodegradació [57].

2.4.1. Preparació de les membranes

Prèviament al revestiment dels suports transductors per mitjà de les membranes fotocurables, cal procedir a la preparació del còctel sensor. Aquest còctel està constituït per una barreja de diversos components, que inclou el ionòfor, el plastificant, el polímer i el fotoiniciador, als quals s'afegeix finalment tetrahidrofur per millorar la seva manipulació i el procés de deposició en la preparació de les membranes.

El ionòfor emprat va ser el parell iònic format pel tetradodecilamoni i el dodecilbenzesulfonat, d'igual forma com ho era en les membranes de PVC. El seu procediment d'obtenció i purificació ha estat descrit prèviament en la preparació de les anteriors membranes.

El polímer s'estructura en la membrana final gràcies a dos components bàsics: l'oligòmer, un material d'elevada viscositat que defineix el tipus i les característiques bàsiques de la matriu polimèrica, i l'agent entrecruador (anomenat també agent diluent), responsable de la reticulació del polímer i, per la seva menor viscositat, del grau de fluïdesa resultant en la formulació final del còctel. És important optimitzar la proporció de l'agent entrecruador, ja que definirà algunes de les característiques tècniques de la membrana com ara el seu grau de porositat, rigidesa, hidrofobicitat, etc. L'experiència amb aquests materials ens ha mostrat que els millors resultats, durant la utilització de l'oligòmer *Ebecryl* 270 i l'entrecruador hexandioldiacrilat, corresponent a la proporció en pes 83:17. Aquesta barreja és anomenada habitualment **prepolímer**. Les seves fórmules s'indiquen en la figura 36.

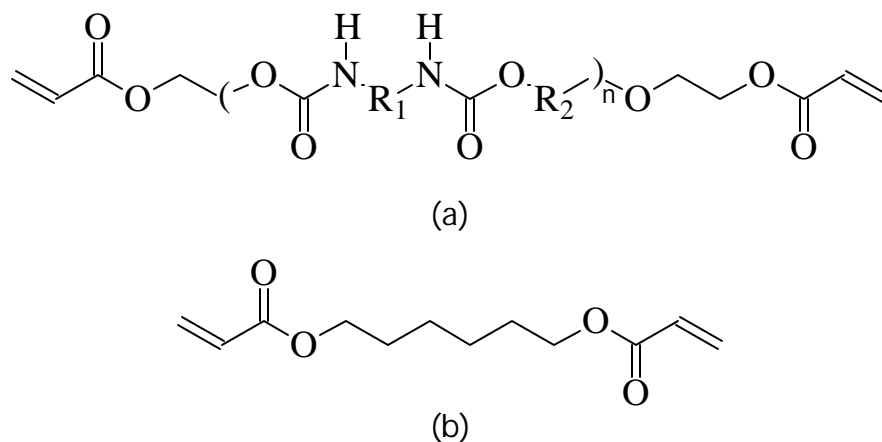


Figura 36

Constituents del prepolímer: (a) oligòmer *Ebecryl* 270 i (b) hexandioldiacrilat.

D'acord a les recomanacions del fabricant, un bon agent fotoiniciador per a la fotopolimerització d'uretans acrilats és una acetofenona, en concret la 2,2-

dimetoxi-2-fenilacetofenona (també coneguda com DMPAP o Irgacure 651), mostrada a la figura 37. Aquesta espècie esdevé molt reactiva quan absorbeix radiació ultraviolada propera, generant les espècies radicalàries (en especial el radical benzoil) que provoquen el procés de fotopolimerització. Per la seva elevada reactivitat, els agents fotoiniciadors són emprats en proporcions petites.

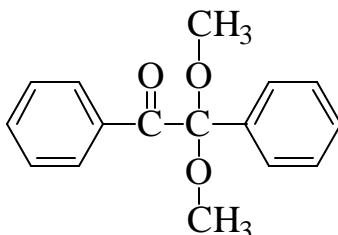


Figura 37

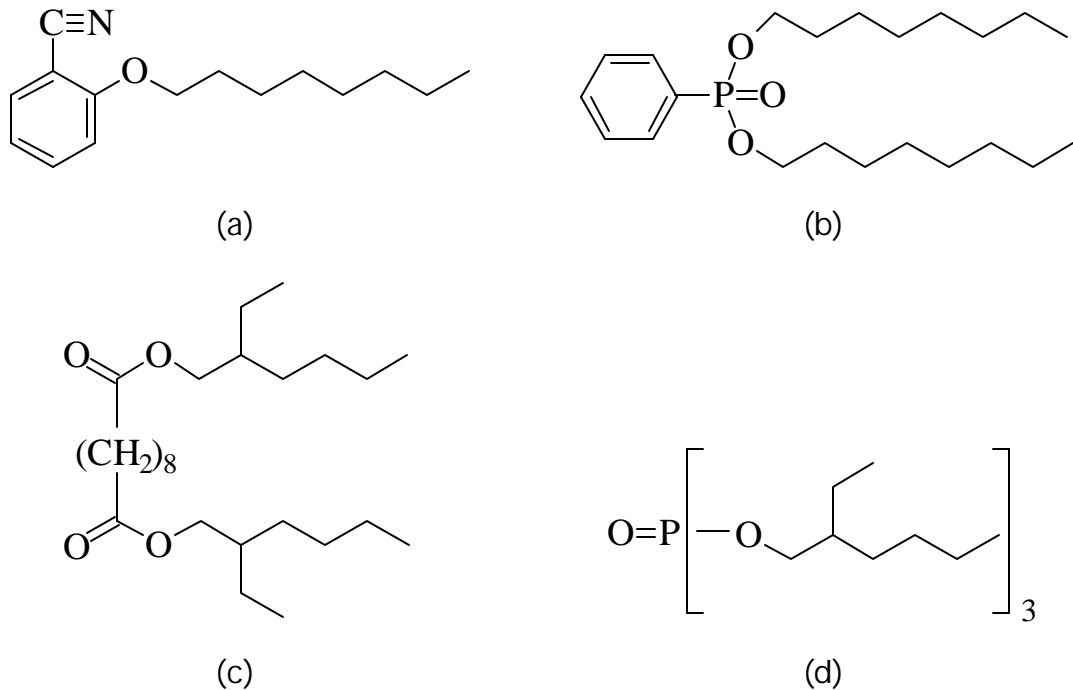
Estructura química de l'agent fotoiniciador DMPA.

En darrer terme, hem de considerar el plastificant. La seva selecció pot resultar crítica ja que pot definir la possible idoneïtat de la formulació, tant en funció de la compatibilitat que manifesti amb la resta dels components, com amb el procés de fotocuració. Aquesta darrera limitació és la que impedeix, per exemple, la utilització d'alguns bons plastificants per a d'altres medis, com ara alguns èters aromàtics funcionalitzats amb grups nitro (*o*-NPOE, *o*-NPPE), que bloquegen la fotocuració de la membrana (*quenching*). Altres publicacions recents han descrit aquest fenomen [50, 58], comprovat igualment en aquest treball experimental. En aquesta línia, Wolfbeis recomana en un recent estudi la possible aplicació de plastificants basats en alquil-èters del 2-cianofenil per a sensors òptics, ja que no presenten aquest inconvenient [59].

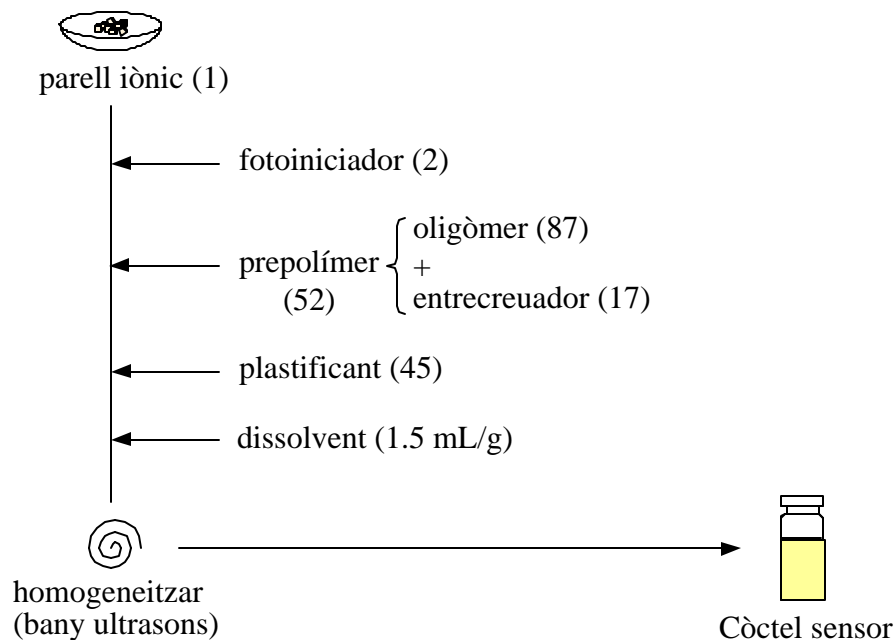
Després de descartar alguns plastificants com el dibutilftalat (DBP), bis(1-butilpentil)adipat (també conegut com di-(5-nonil)adipat, DNA) i el propi *o*-nitrofeniloctil èter (*o*-NPOE) per les deficientes propietats mecàniques de les membranes resultants, van ser seleccionats quatre nous plastificants, dels quals es mostra la seva estructura en la figura 38: cianofeniloctil èter (CPOE), dioctilfenilfosfonat (DOPP), bis(2etilhexil)sebacat (també conegut com dioctilsebacat, DOS) i, finalment, tris(2-etilhexil)fosfat (també conegut com trioctilfosfat, TOP).

El darrer component incorporat és el dissolvent, habitualment tetrahidrofur, que té per missió ajustar la viscositat de la barreja final i facilitar l'etapa posterior d'aplicació del còctel.

La preparació del còctel sensor suposa la pesada acurada dels components en un ordre preestablert i una intensa homogeneïtzació final mitjançant ultrasons (figura 39). La barreja final és molt reactiva i ha de reservar-se en vials perfectament estancs, en fred i protegida de la radiació visible, abans de procedir al seu dipòsit sobre els elèctrodes o ISFETs.

**Figura 38**

Estructura química dels plastificants estudiats: (a) CPOE; (b) DOPP; (c) DOS i (d) TOP.

**Figura 39**

Procés de preparació de les membranes fotocurables emprades en aquest treball. Entre parèntesis s'indiquen les quantitats relatives en pes per a una formulació tipus.

2.4.2. Preparació dels dispositius

En una primera etapa, el còctel sensor anterior va ser emprat en la preparació d'elèctrodes selectius de configuració convencional, mitjançant la seva aplicació sobre superfícies d'epoxi-grafit conductores. Aquesta configuració presenta, entre d'altres, els avantatges de fornir sensors de grandària habitual d'una forma relativament còmoda i econòmica. Després d'un estudi intensiu de les diverses membranes, es va procedir a la selecció de la formulació més interessant i a la seva optimització d'acord a possibles aplicacions finals. En un segon estudi, la membrana triada va ser utilitzada en el recobriments de dispositius tipus ISFET, els quals van facilitar els processos de monitorització final.

En essència, la formació de la membrana sobre la superfície transductora té lloc a partir de la mateixa seqüència experimental, indicada a la figura 40.

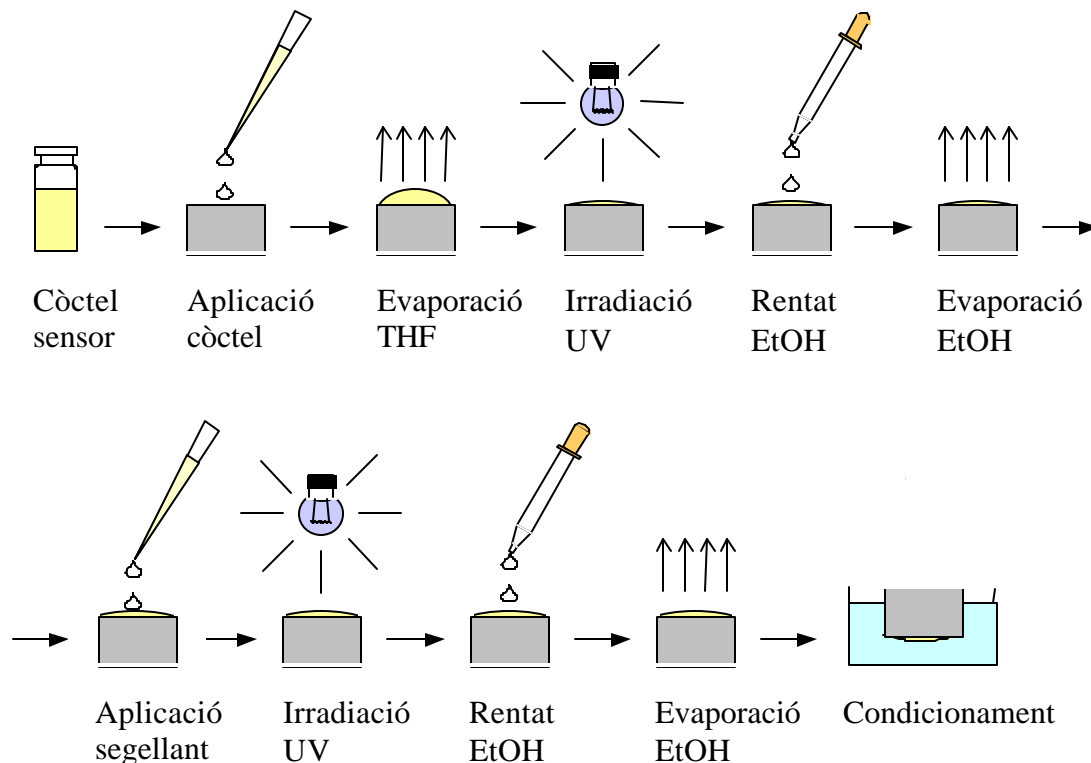


Figura 40

Procés emprat per a l'obtenció de sensors potenciomètrics que incorporen membranes fotocurables.

elèctrodes selectius

En la preparació dels elèctrodes selectius caldrà partir de superfícies perfectament netes i polides. Aquest fet ajudarà a fer el procés de revestiment de les membranes més reproduïble i conduirà a l'obtenció de pel·lícules de gruix més homogeni i millor adherència.

El procés s'inicia amb el dipòsit de 20 μL de còctel sensor mitjançant una micropipeta, prenent la precaució que no es formin bombolles sobre la superfície. Una vegada evaporat el medi dissolvent (aprox. 15 min a l'ambient del laboratori), s'irradia la superfície amb llum ultraviolada ($\lambda = 365 \text{ nm}$) durant 2 min, temps suficientment llarg com per assegurar la formació de la pel·lícula.

La presència de l' O_2 en el medi, que pot ocasionar un efecte *quenching* o de desactivació sobre la superfície del còctel aplicat, justifica que una part d'aquest no fotopolimeritzi. La porció no polimeritzada ha de ser eliminada mitjançant un rentat posterior de la membrana formada amb etanol.

Aquest efecte no limita de forma important el creixement de la membrana, ja que la quantitat de còctel emprat assegura l'obtenció de gruixos suficients.

Tot i la bona adherència de les membranes preparades sobre les superfícies d'epoxi-grafit, per tal d'augmentar el seu temps de vida i evitar possibles pèrdues d'adherència pels límits exteriors de la membrana, va ser format un anell exterior, a partir d'una cola formada per dos components, fotoiniciador i prepolímer, en una proporció en pes aproximadament 1:25. En aquest procés de segellat, ha d'evitar-se el cobriment de la membrana fotocurable anterior. Novament, l'aplicació de la mateixa radiació solidifica ràpidament la cola (30 s) i les parts no polimeritzades de la mateixa s'eliminen en un rentat amb etanol.

Els elèctrodes preparats són prèviament condicionats abans de la seva utilització, d'acord amb els procediments típics, introduint-los en una solució 0.100 mol/L de l'ió principal (DBS^-) durant 1 h i posteriorment en una segona solució $1.00 \cdot 10^{-3}$ mol/L durant 24 h.

ISFETs

Es parteix d'unitats ISFETs preparades en el Centre Nacional de Microelectrònica, muntades sobre tires de circuit imprès i amb la incorporació del connexió elèctric. Aquests dispositius se serveixen prèviament encapsulats amb una resina d'epoxi-acrilat, compatible amb el polímer fotocurable que serà incorporat posteriorment i amb la porta silanitzada.

Respecte al procés detallat anteriorment, la preparació d'aquests dispositius sensors mostra poques diferències.

En primer lloc, l'adherència de la membrana a la porta millora gràcies a la presilanització a què són sotmesos els ISFET en una de les operacions prèvies de fabricació. Aquest procés suposa la modificació química de la superfície de la porta, de forma que aquesta es funcionalitza amb la inclusió de grups acrilat, els quals assegurin una unió química posterior amb la membrana (figura 41).

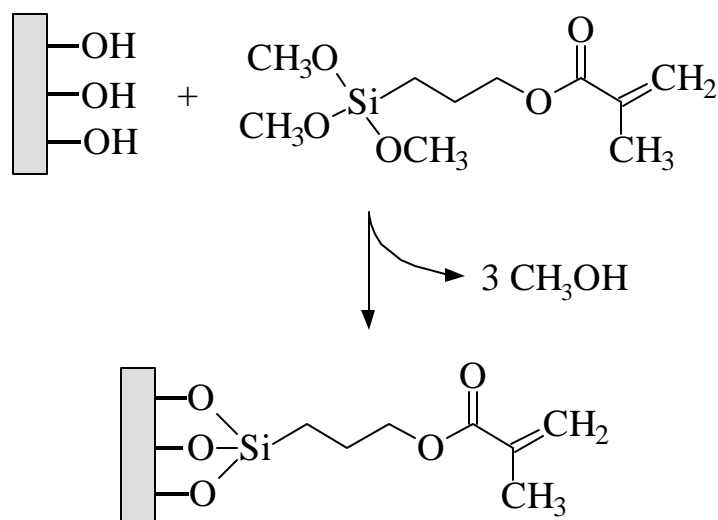


Figura 41
Procés de silanització.

Tanmateix, el desconeixement de l'eficàcia d'aquesta etapa sobre els dispositius fa que, just abans de l'aplicació del còctel sensor, sovint es procedeixi a un segon silanitzat sobre l'ISFET, però ara en condicions molt més suaus.

Una segona diferència important està determinada per la reduïda àrea de la porta, que disminueix el volum aplicat a només $2 \mu\text{L}$, amb el que el temps d'irradiació pot ser igualment més petit (1 min). Puntualment va ser estudiada la possibilitat d'incorporar, prèviament a la irradiació, una làmina de polièster (*Mylar[®]*) sobre el còctel aplicat per tal de minimitzar el possible efecte interferent de l' O_2 en el procés de fotopolimerització⁹.

Un darrer detall experimental a destacar, també relacionat amb les dimensions de l'ISFET, consisteix en la formació de l'anell segellant, però fent ús ara de màscares opaques de forma circular per protegir la membrana ja existent sobre la porta.

En un treball realitzat en paral·lel sobre altres membranes fotocurables, A. Beltran [53] va mostrar que els gruixos aconseguits mitjançant aquests procediments corresponien, aproximadament, a uns $200 \mu\text{m}$ per a ISEs i uns $20 \mu\text{m}$ per a ISFETs, d'acord a les mesures efectuades amb un perfilòmetre.

⁹ La làmina de polièster és transparent a la radiació UV emprada i, en quedar adherida sobre el còctel sensor, limitaria el possible efecte de l' O_2 durant el procés de fotopolimerització.

2.4.3. Estudi de les membranes

Per la facilitat i reproductibilitat del procés de preparació, tal com es va fer durant l'estudi de membranes basades en PVC, els polímers fotocurables van ser estudiats sobre cossos d'elèctrodes amb superfície d'epoxi-grafit. Per a cada formulació van ser preparats tres unitats.

Com és habitual en aquests procediments, l'estudi de les diferents membranes va comportar la determinació de les seves característiques químiques i dinàmiques al llarg del temps. En una etapa posterior, la selecció de la membrana més interessant va conduir a l'optimització de la seva formulació.

Quatre van ser les membranes estudiades, en funció del tipus de plastificant que incorporaven: CPOE, DOPP, DOS i TOP. Totes aquestes membranes van presentar un aspecte homogeni i brillant, tot i que la que incloïa DOPP, després d'alguns calibratges, va presentar problemes d'adherència al suport conductor, de forma que va ser descartada i no va ser possible completar alguns dels estudis.

calibratges

Totes les unitats van ser calibrades sis vegades, en diferents dies. L'estudi es va centrar en la resposta proporcionada per les membranes a l'ió principal, el dodecilbenzesulfonat, sobre un medi de calibratge d'aigua bidestil·lada, per així impedir possibles problemes de selectivitat i enlentiment en el temps de resposta per part d'altres possibles ions del medi.

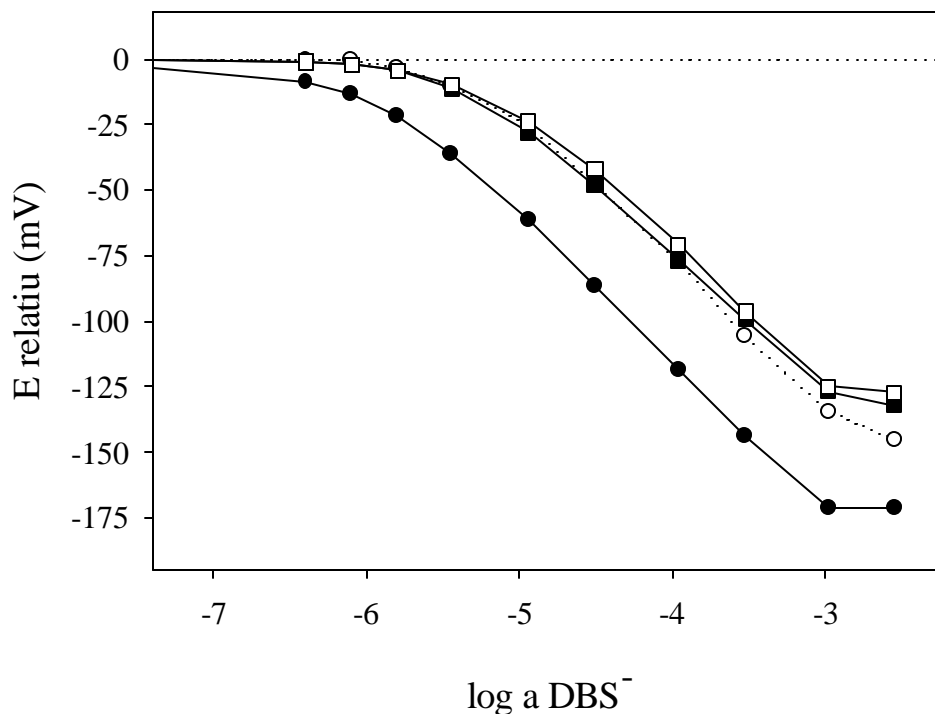
D'entre tots els estudis comparatius realitzats, justament, durant els calibratges, van aparèixer les diferències més notables, particularment en els valors de sensibilitat, límit de detecció i interval lineal de treball. La comparació es facilita presentant els resultats sobre una escala relativa de potencials (figura 42).

Respecte a aquestes característiques, el CPOE destaca amb millor resposta sobre la resta de plastificants, que presenten respostes similars.

temps de resposta

El temps de resposta va ser determinat sotmetent a les diferents membranes a un salt controlat d'activitat de l'ió principal en el medi, des de $1.00 \cdot 10^{-4}$ a $1.00 \cdot 10^{-3}$ mol/L i registrant, per a aquestes condicions experimentals, el temps necessari per tal d'assolir el 90 o 95 % de la resposta respecte d'un valor de potencial estacionari. Aquest paràmetre pot resultar crític per a certes aplicacions on el temps de contacte entre les solucions de treball i la membrana sensora sigui reduït, com ara en l'anàlisi per injecció en flux.

Els resultats trobats marquen un comportament diferenciat entre les membranes (taula 12), podent ser considerats com a òptims per al CPOE, acceptables per al TOP i DOS i, en canvi, no massa recomanables per al DOPP.

**Figura 42**

Calibratges típics realitzats sobre l'ió principal per les diferents membranes estudiades: (●) CPOE; (○) DOPP; (■) DOS i (□) TOP.

Taula 12

Temps de resposta corresponents al 90 i 95 % de la variació de potencial màxim en les condicions de l'experiència (veure el text per a una explicació més detallada). La comparació simultània d'ambdós valors mostra la tendència a l'estabilització del senyal.

temps de resposta (min)	CPOE	DOPP	DOS	TOP
90 %	0.50	2.11	1.44	0.73
95 %	0.53	6.19	4.61	1.71

En aquest cas, la variació de la resposta de potencial respecte al temps pot ser modelitzada per mitjà d'una funció exponencial negativa, tal com va ser mostrat, entre d'altres treballs, per Shatkey [60] i també per Morf i col·laboradors [61].

Aquesta observació suggereix que, de forma alternativa a les dades exposades, la comparació podria realitzar-se atenent al valor del pendent de la funció

$$\% \text{ salt} = f(\log t)$$

després de normalitzar les dades corresponents al percentatge de salt de potencial. La figura 43 mostra com el grau de dificultat per tal d'estabilitzar el senyal de potencial vers el valor final estacionari és coherent amb els valors mostrats anteriorment (CPOE < TOP < DOS < DOPP)

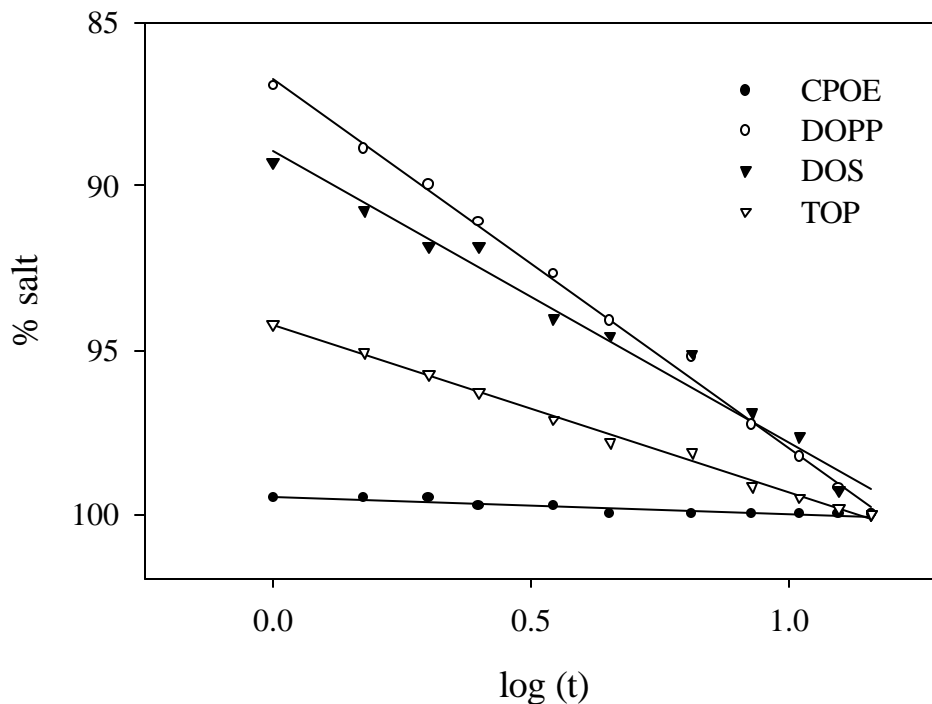


Figura 43

Estabilització del senyal de potencial a partir d'un minut. En ordenades, es mostra el percentatge de salt de potencial assolit respecte a l'estat estacionari fixat a les experiències (15 min). En abscisses, es mostra el logaritme decimal del temps transcorregut des de la provocació del salt de concentracions. El valor del pendent de les funcions mostrades està relacionat directament amb les característiques de resposta dels sensors estudiats.

pH

Els diagrames de Reilley són l'eina emprada per a la determinació del rang útil de treball. En aquest cas, es van fixar les concentracions de l'ió principal i del fons iònic en el medi ($[K_2SO_4] = 0.166 \text{ mol/L}$, $I = 0.5 \text{ M}$; $[DBS^-] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) i, posteriorment, es van enregistrar els valors dels potencials subministrats per les membranes en variar el pH, a partir de l'addició de solucions d'àcid o base concentrades per no modificar les concentracions anteriors de forma apreciable.

En la figura 44 s'observa el bon comportament general de les membranes estudiades enfront al pH, tot i que apareixen diferències entre la que conté CPOE i les altres. La primera, presenta un interval més ampli on es manté la resposta enfront al pH i, en els pH extrems, igualment, un comportament més estable. La definició d'aquests intervals s'ha realitzat considerant els valors límits de pH pels quals la variació màxima dels valors de potencial no superés els 2 mV. D'acord a

aquest criteri, els intervals d'estabilitat de la resposta enfront al pH han estat per al CPOE, DOS i TOP, respectivament, de 8.6, 5.6 i 5.9 unitats de pH.

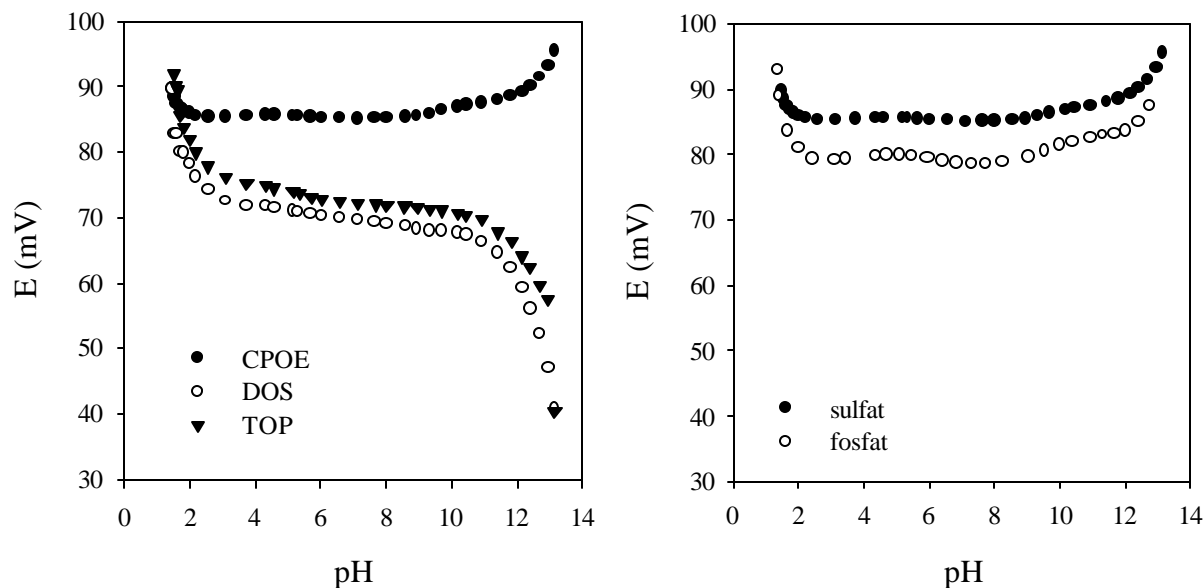


Figura 44

Diagrames de Reilly. A l'esquerra, comparació entre els rangs útils de pH de treball corresponents als plastificants estudiats. A la dreta, estudi comparatiu de l'efecte de l'ió sulfat i fosfat presents en el medi d'avaluació respecte al pH del medi, sobre la membrana que conté CPOE.

interferències

Han estat determinats els coeficients de selectivitat potenciomètrica per a diversos ions inorgànics comuns, així com per a altres anions tensioactius. El procediment experimental va seguir els principis del mètode de les dissolucions mesclades, en el que s'estudia la variació de l'activitat de l'ió principal sobre una solució que conté un nivell constant d'interferent. El medi d'avaluació contenia, per tant, la sal dissolta que inclou l'ió interferent corresponent en aigua bidestil·lada. No es va actuar sobre el pH ni sobre la força iònica, de forma que les activitats en els diferents punts dels calibratges efectuats en aquestes condicions, corresponents tant a l'espècie principal com la interferent, van ser determinades a partir de l'equació estesa de Debye-Hückel.

Per al cas d'espècies dependents del pH del medi, per exemple els anions derivats de les ionitzacions consecutives de l'àcid *o*-fosfòric, una forma de controlar el comportament interferent d'aquests ions, consisteix en incorporar-los com a fons iònic en la realització dels diagrames de Reilly. A tall d'exemple (figura 44), el bon comportament dels ions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} es manifesta per l'estabilitat de la

resposta de potencial¹⁰, assumint, per comparació amb l'ió sulfat, que el comportament en els pH extrems és degut a una limitació pròpia de la membrana. L'interès d'aquest estudi està relacionat amb aquelles determinacions en les que calgui treballar en medis de pH controlats, on la possible espècie interferent present en el medi pot ser diferent de l'avaluada¹¹.

La determinació dels coeficients de selectivitat va ser portada a terme ajustant les dades experimentals al model de Nikolski-Eisenman,

$$E_{\text{exp}} = E^0 + s \log (a_{\text{DBS}} + \sum K_{\text{DBS, int}}^{\text{pot}} a_{\text{int}}^{1/z_{\text{int}}})$$

a partir de l'algorisme de Levenberg-Marquardt¹², inclòs en el programari de *SigmaPlot for Windows* v. 4.00 (SPSS Inc.). Els valors trobats són mostrats a la taula 13.

Taula 13

Coefficients de selectivitat trobats, expressats en forma de -log, corresponents a les membranes estudiades, prenent com a referència a l'ió dodecilbenzesulfonat com a ió primari. Addicionalment, s'inclouen els valors dels mateixos coeficients per a dues membranes de PVC, la desenvolupada anteriorment amb NPOE i la corresponent a l'elèctrode comercial de tensioactius *Orion 93-42*.

Ió interferent	Concentració, mol/L	CPOE	DOS	TOP	NPOE	Orion
sulfat	1.0 10 ⁻²	4.75	4.68	4.57	4.05	4.15
hidrogencarbonat	1.0 10 ⁻²	3.62	3.63	3.34	3.15	3.42
clorur	1.0 10 ⁻³	3.21	2.96	3.05	2.51	2.18
nitrat	1.0 10 ⁻³	3.15	2.92	3.08	1.32	1.10
α-olefines sulfatades	1.0 10 ⁻³	1.06	1.05	1.05	0.68	0.30
dodecilsulfat	1.0 10 ⁻³	1.11	1.13	0.99	0.26	0.30

Una primera anàlisi de les dades anteriors mostra com les membranes fotocurables assajades presenten una alta selectivitat cap a l'ió principal, el que indicaria la possibilitat d'aplicar-les en l'anàlisi de mostres reals en les que la

¹⁰ L'interval de pH en el que predominen aquests anions està determinat pels corresponents valors de pKa del H₃PO₄ (2.12, 7.21 i 12.32).

¹¹ Un cas típic és el corresponent als anions derivats dels oxoàcids basats en P, presents en moltes formulacions comercials com a additius, al costat de barreges de materials actius com sabons i detergents aniónics. En aquest cas, la determinació potenciomètrica del contingut en sabons (en pH bàsic) i dels anions tensioactius (en pH àcid) podria incidir sobre el grau d'interferència del medi.

¹² Algorisme de regressió no lineal que minimitza uns residuals quadràtics d'ajust.

presència d'ions inorgànics en forma de càrregues o additius resultés significativa. D'entre elles, però, les formulacions contenint CPOE mostren uns resultats lleugerament més favorables, dins del bon grau de selectivitat mostrat per totes elles. Pot observar-se, també, com aquestes membranes segueixen la seqüència prevista en la sèrie de Hofmeister



D'igual forma, la bona selectivitat cap a altres anions tensioactius ha de permetre l'estudi d'aquestes espècies.

selecció de la millor membrana

De la consideració conjunta de les característiques que presenten les diferents membranes fotocurables, se'n dedueix un millor comportament per a aquelles que incorporen el plastificant CPOE.

La comparació entre elles, es realitza d'acord al mateix mètode emprat en la selecció de les membranes per a PVC¹³ (veure 2.3.3.). Així, inicialment són triats els criteris de comparació de forma que resultin proporcionals a la propietat desitjada i posteriorment es normalitzen mitjançant la tipificació dels valors corresponents, atenent al valor mig i a la desviació estàndard de la sèrie que es compara.

La taula 14 mostra els criteris de comparació i els valors tipificats resultants.

Taula 14

Propietats normalitzades corresponents a les membranes fotocurables estudiades: (P1) linealitat; (P2) límit de detecció; (P3) reproductibilitat; (P4) sensibilitat; (P5) temps de resposta (corresponent al 95 % del salt); (P6) interval de pH de treball; (P7) interferència d'anions inorgànics i (P8) resposta a altres anions tensioactius. En el cas del DOPP, les deficientes propietats mecàniques de la membrana van impossibilitar la finalització de tots els estudis. Per a cada propietat es remarca el valor més alt (verd) i baix (color fúcsia) de la sèrie.

Membrana	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	Σ
CPOE	-1.29	1.34	1.50	1.58	1.21	1.41	1.38	-0.63	6.50
DOPP	-0.12	-0.61	-1.21	-0.09	-1.30				
DOS	-0.12	-1.25	0.20	-0.31	-0.60	-0.82	-0.41	-0.78	-4.09
TOP	1.52	0.53	-0.49	-1.18	0.69	-0.59	-0.96	1.41	0.92

¹³ En aquest cas, però, es considera també l'interval de pH de treball, ja que a diferència de les membranes de PVC, aquí suposa un criteri diferenciador.

2.4.4. Optimització de la membrana seleccionada

Algunes proves preliminars van confirmar que un percentatge situat al voltant del 45 % de plastificant en aquests tipus de membranes els hi atorgava un aspecte homogeni i robust al mateix temps que bones propietats plàstiques i d'adherència sobre les superfícies d'epoxi-grafit.

Així, doncs, es va estudiar l'optimització de la formulació de les membranes en un interval de concentracions del plastificant situat al voltant del valor anterior. En concret, es van preparar tres unitats per a composicions que contenen el 40, 45, 50 i 55 % de CPOE, mantenint la resta de components en les proporcions habituals i ajustant, en darrer terme, el percentatge de prepolímer fins a fer la suma de percentatges igual a 100.

Va ser assumit que tant l'interval de pH de treball com les característiques de selectivitat en la resposta, depenen bàsicament dels components electroactius en la membrana i no de la proporció en la que es troba un determinat plastificant, de forma que aquests paràmetres no es van tornar a considerar en les successives avaluacions.

La metodologia seguida per fixar la composició més idònia, es fonamenta en les següents etapes:

- (a) són seleccionades diverses propietats de la membrana, de forma que el conjunt d'aquestes proporciona una informació suficient sobre el grau d'idoneïtat de la resposta;
- (b) es procedeix a la mesura de les propietats anteriors per a cada composició al llarg d'un període previst d'avaluació;
- (c) cada propietat (P_i) és quantificada a partir d'un procés de normalització. Aquest consisteix en considerar l'interval constituït pels valors que disten a ± 2 desviacions estàndards del valor mig i en fer correspondre a aquests límits els valors de 0 i 100;
- (d) es defineix un índex de qualitat (QI) que reflecteix la idoneïtat del funcionament de les membranes, de forma que el seu valor és una combinació lineal de les n propietats P_i considerades:

$$QI = f_1 P_1 + f_2 P_2 + \dots + f_n P_n$$

$$\sum f_i = 1$$

- (e) d'acord a l'aplicació final, es prioritza convenientment els coeficients f_i i es troba, així, un valor de QI per a cada composició de la membrana;

(f) es modelitza la resposta **QI** vs % plastificant, determinant els valors corresponents al màxim de la funció i la bondat de l'ajust.

No totes propietats considerades evolucionen en el mateix sentit al variar la proporció de plastificant. Per exemple, en el cas de la membrana que ens ocupa, va observar-se com a l'incrementar-se el contingut en CPOE, la sensibilitat i la reproductibilitat milloraven però, al mateix temps, la linealitat, el límit de detecció i el temps de resposta mostraven valors pitjors (taula 15).

Taula 15

Valors normalitzats de les propietats considerades en l'avaluació del **QI** de cada membrana: (P1) linealitat; (P2) límit de detecció; (P3) reproductibilitat; (P4) sensibilitat; (P5) temps de resposta (corresponent al 95 % del salt).

% CPOE	P1	P2	P3	P4	P5
40	17.26	67.80	66.39	18.16	78.92
45	44.00	69.70	64.07	46.46	61.17
50	72.30	46.64	56.51	57.15	37.40
55	66.44	15.94	13.04	78.24	22.51

Aquesta variabilitat en la resposta ocasiona, en funció de quines siguin les P_i més prioritzades, diverses possibles situacions intermèdies en les que la funció anterior **QI** vs % plastificant pot adquirir una situació de màxim, el qual correspon a la composició òptima de la membrana per a l'aplicació seleccionada.

Com a exemples, han estat trobades diverses composicions per a la membrana, en relació a possibles aplicacions finals en les que seria aconsellable la prioritjació d'una determinada característica (taula 16).

Taula 16

Valors de la membrana optimitzada d'acord a certes possibles aplicacions. En el cas de prioritzar una determinada prioritat, ha estat ponderada el doble que la resta.

Aplicació	Propietat prioritzada	coeficient de correlació, r	QI	% CPOE
General	Cap	0.9998	57.4	45.9
Valoracions potenciomètriques	Sensibilitat	0.9920	57.2	47.5
Addicions estàndard	Linealitat	0.9997	59.1	45.1
Mostres amb baixa concentració	Límit de detecció	0.9971	59.3	45.3
Mesures amb bona reproductibilitat	Reproductibilitat	0.9966	56.3	47.7
Mesures en flux continu	Temps de resposta	0.9998	58.0	44.1

Tots els casos anteriors s'ajusten perfectament al model previst, amb bons coeficients de correlació. A més, en tots els casos el valor del QI, per a la composició optimitzada supera el valor central de 50, el que pronostica un bon comportament per a la formulació resultant.

La figura 45 mostra l'exemple desenvolupat per a una membrana d'utilització general. Pot observar-se la clara situació de màxim, les coordenades del qual poden ser determinades igualant a zero la primera derivada de la funció trobada:

$$\begin{aligned}
 \text{QI} &= y_0 + ax + bx^2 \\
 (d\text{QI}/dx) &= a + 2bx = 0 \\
 x_{\text{màxim}} &= -a/2b
 \end{aligned}$$

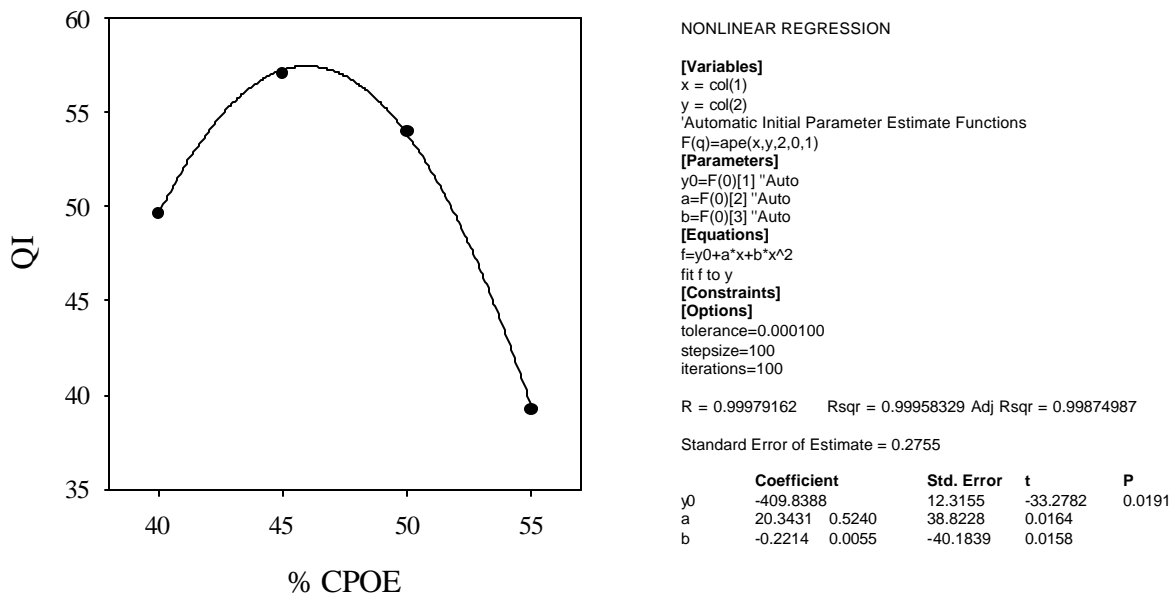


Figura 45

Optimització resultant per a una membrana d'ús general ($f_1 = f_2 = \dots = f_n$). A l'esquerra, representació de la funció resultant. A la dreta, anàlisi de la funció (Sigma Plot 4.00).

caracterització

Una vegada fixades les possibles composicions de la membrana, va ser triada la formulació que corresponia a un ús general (45.9 % p/p CPOE) i estudiada la seva resposta a partir de tres noves unitats.

Per la particular composició del ionòfor emprat, era previsible una resposta de la membrana sensora tant a anions com a cations tensioactius. Així, doncs, la caracterització de la membrana seleccionada va ser portada a terme sobre

dodecilbenzesulfonat, dodecilsulfat, tetrapropilensulfonat i també sobre Hyamine i l'hexadeciltrimetilamoni.

Els procediments de treball van ser els ja referits anteriorment i van conduir als paràmetres de calibratge indicats a la taula 17.

Taula 17

Resum dels paràmetres de calibratge obtinguts per a diferents espècies tensioactives. Les dades que es presenten corresponen als valors mitjans per a 30 determinacions en el cas de l'ió principal (DBS⁻) i 6 per a la resta de les espècies. Entre parèntesis s'indica la desviació estàndard relativa corresponent a cada sèrie de valors.

Ió tensioactiu	sensibilitat (mV/dècada)	pLD	coeficient de correlació, r (n punts)
DBS ⁻	-58.1 (2.8 %)	6.10 (1.9 %)	-0.9997 (n ≥ 5)
DS ⁻	-51.9 (4.1 %)	5.60 (2.1 %)	-0.9993 (n = 4)
TPBS ⁻	-61.2 (1.3 %)	5.94 (0.7 %)	-0.9994 (n = 5)
Hy ⁺	50.9 (5.2 %)	6.76 (4.0 %)	0.9996 (n = 7)
HDTMA ⁺	38.9 (4.3 %)	5.42 (1.9 %)	0.9971 (n = 4)

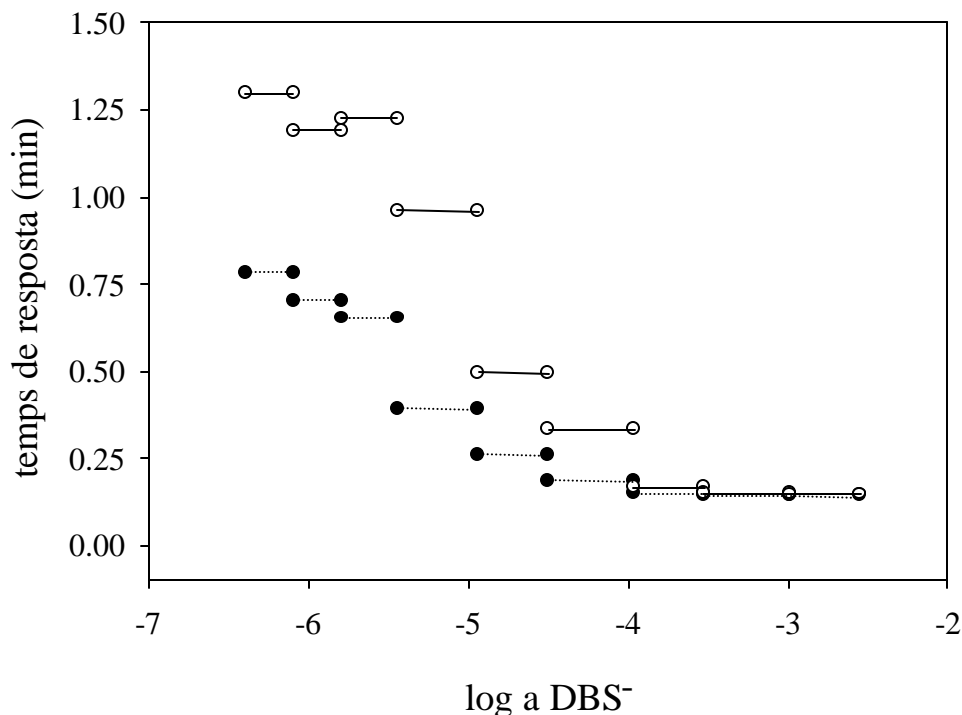
Les dades anteriors confirmen la possibilitat d'emprar la membrana desenvolupada per a altres anions tensioactius d'estructura química similar. En el cas dels cations considerats, la membrana respon millor per a la Hyamine, amb millor sensibilitat, límit de detecció, linealitat i rang de treball, suggerint l'elecció d'aquest patró per a la valoració potenciomètrica de tensioactius aniònics.

Quant al temps de resposta de les membranes, atès que la seva quantificació depèn de les condicions experimentals imposades, es va decidir estudiar la seva variació al llarg de l'interval de concentracions en el que respon la membrana.

El seguiment dels valors de potencial necessaris per avaluar els temps de resposta per a cada salt de concentració imposat, va ser portat a terme mitjançant l'adquisició de dades via ordinador personal, amb el que es mantenia connectat un potenciòmetre amb un port sèrie de comunicacions RS-232-C. Aquest procés va ser controlat a partir de programari específicament desenvolupat en Qbasic.

La figura 46 mostra la variació d'aquest paràmetre al llarg d'un típic calibratge, entre els valors propers al límit de detecció i la concentració micel·lar crítica.

El comportament observat deixa establert que la velocitat de resposta s'incrementa de forma proporcional al nivell de tensioactiu, enlentint-se en la zona corresponent al límit de detecció. Durant el treball habitual en la zona lineal del calibratge, els temps de resposta (95 %) són inferiors al minut (entre 0.15 i 0.96 min).

**Figura 46**

Variació del temps de resposta en funció del salt de concentracions de l'ió principal: (●) 90 % i (○) 95 %.

2.4.5. Aplicacions dels ISFETs de membrana fotocurable

Les membranes optimitzades sobre elèctrodes selectius van ser dipositades sobre ISFETs d'acord al procediment comentat anteriorment. El treball amb aquests dispositius es va centrar en dos estudis particulars.

En el primer d'ells, es va mostrar la fiabilitat dels dispositius mitjançant l'evolució dels paràmetres de calibratge al llarg del període d'avaluació, el que va permetre també assegurar que, tant en termes de sensibilitat com de precisió, la resposta no diferia significativament ($P = 0.05$) de la proporcionada en iguals condicions pels dispositius ISEs estudiats anteriorment.

La darrera aplicació va consistir en la monitorització del contingut d'anions tensioactius (DBS^- i DS^-) en un procés de degradació. En el cas seleccionat, aquestes espècies eren fotodegradades mitjançant la irradiació de llum UV propera, en presència de semiconductors (TiO_2) com a catalitzadors. Aquest mètode suposa una alternativa a la biodegradació d'aquestes espècies, en condicions de fàcil control i velocitat de procés acceptables, i condueix a l'obtenció de productes de degradació no problemàtics (CO_2 , H_2O , SO_4^{2-}).

comparació de la resposta entre dispositius ISFET i ISE

Durant un període de tres setmanes es van realitzar diversos calibratges a l'ió principal a partir dels ISFETs preparats. Les dades proporcionades permeten una ràpida comparació amb les trobades anteriorment, emprant la mateixa formulació de membrana, sobre els elèctrodes selectius (taula 18).

Taula 18

Paràmetres de calibratge corresponents als dispositius ISE i ISFET. Entre parèntesis s'indica la desviació estàndard relativa de la sèrie corresponent.

Paràmetre	ISE	ISFET
Nombre de calibratges	30	13
Sensibilitat (mV/pDBS ⁻)	58.1 (2.8 %)	57.5 (3.4 %)
Coefficient de correlació, r	0.9997 (n ≥ 5)	0.9998 (n = 5)
Interval lineal de resposta (mol/L)	1.0 10 ⁻³ a 1.0 10 ⁻⁶	3.0 10 ⁻³ a 1.0 10 ⁻⁶
Límit de detecció (mol/L)	7.9 10 ⁻⁷	1.2 10 ⁻⁶
Temps de resposta (min)	< 1.0	< 0.7

En conjunt, les dades corresponents als paràmetres estudiats són força semblants. Únicament és destacable, respecte als ISFETs, una millora en les seves característiques dinàmiques de resposta i una lleugera pèrdua tant en el límit de detecció com en l'interval lineal de treball.

Respecte a la possible diferència de sensibilitat entre ambdós sensors, no es va detectar una diferència significativa (95 % nivell de confiança) entre els valors mitjans corresponents als pendents de calibratge. En aquest cas, la comparació d'ambdues sèries de dades a partir del test t d'Student va proporcionar els valors $t_{\text{calculat}} = 1.04$ i $t_{\text{tabulat}} = 2.02$.

Quant a la possible diferència de reproductibilitat entre els dispositius, es va procedir a la comparació de les variàncies corresponents a les mateixes sèries anteriors, incorporant així el possible efecte sobre la dispersió dels resultats, derivat del temps d'utilització de les membranes. Novament, els valors trobats per aplicació del test de diferències de precisió (amb el mateix nivell de confiança) van establir que les diferències existents entre les variàncies no eren significatives ($F_{\text{calculat}} = 1.45$, $F_{\text{tabulat}} = 2.10$)

estudi de processos de fotodegradació

Entre d'altres compostos orgànics, els tensioactius poden causar problemes mediambientals degut als seus temps de permanència en el medi, derivats directament dels processos de descomposició natural. La biodegradació d'aquests contaminants a través de bacteris resulta restrictiva i selectiva i pot arribar a no ser

efectiva en les aigües estancades i en fangs activats com a conseqüència de l'aclimatació microbiana [62].

Els compostos tensioactius són utilitzats en una gran diversitat d'aplicacions, de forma que el seu control requereix del desenvolupament tant de tècniques de detecció com de tractament de residus, particularment en matrius aquoses.

Correntment les tecnologies emprades en la purificació d'aigües fan ús de forts oxidants químics com el clor o l'ozó, que a part de presentar una manipulació perillosa poden conduir a la formació de compostos problemàtics.

En l'actualitat, diferents alternatives, actualment en fase de desenvolupament, han conduït als coneguts processos d'oxidació avançada (*Advanced Oxidation Processes*, AOP's)[63-65], fonamentats bàsicament en la generació de radicals hidroxil per tal de dur a terme la destrucció de múltiples contaminants.

Un dels mètodes més estudiats suposa el tractament o la purificació d'aigües residuals a partir de la fotomineralització dels contaminants presents, mitjançant la utilització de materials semiconductors¹⁴. Aquests processos proporcionen efluents no perillosos per al medi ambient i resulten interessants en productes de baixa biodegradació, particularment per ser eficients, senzills i emprar dispositius econòmics. Al mateix temps, permeten un control directe sobre el procés actuant, senzillament, sobre la font de radiació UV.

Una de les limitacions dels AOPs prové de la naturalesa dels propis materials. En aquest cas, només alguns semiconductors, com ara algunes formes del TiO₂, presenten certs avantatges pràctics en la seva utilització¹⁵ [66-67].

En la literatura, diferents treballs han tractat de la fotocatalisi heterogènia de diverses famílies de productes tensioactius mitjançant la utilització de partícules de semiconductor [68-73], en particular per a dodecilbenzesulfonat [72, 74-75] i dodecilsulfat [62, 72]. En aquest cas, l'efecte de la càrrega i l'estructura sobre la fotodegradació dels tensioactius és important i es troba que, en general, la velocitat de degradació segueix l'ordre aniònics > no iònics > catiònics [75-76].

L'estudi d'aquests processos permet afirmar que la fotodegradació de tensioactius basada en la utilització de partícules semiconductoras de TiO₂ representa un mètode interessant i senzill, en el qual el catalitzador pot ser recuperat sense pèrdua d'eficàcia [77].

¹⁴ La producció de radicals hidroxil pot tenir lloc de dues formes diferents: per electròlisi o per fotocatalisi (la emprada en aquest treball).

¹⁵ El semiconductor TiO₂ existeix en tres formes cristal·lines: anatasa, rutil i brookita. Anatasa i rutil són les formes més comuns, sent la primera la més efectiva en els processos de fotodegradació [79].

La figura 47, mostra el mecanisme bàsic acceptat en aquests processos [70, 78].

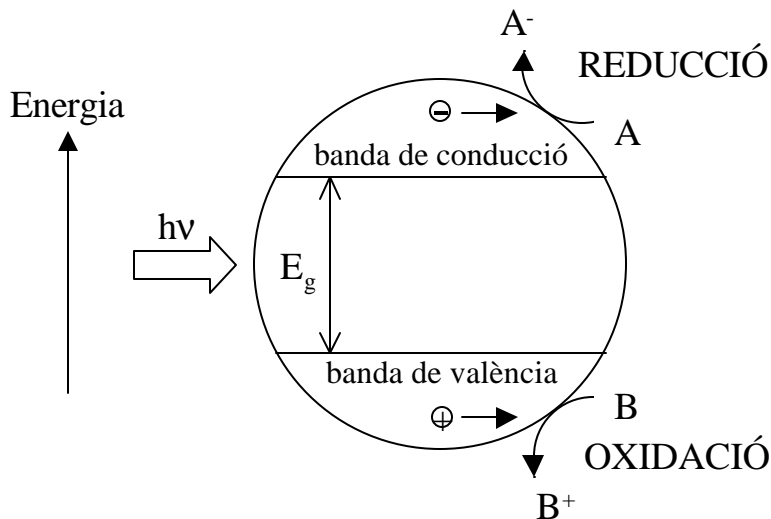
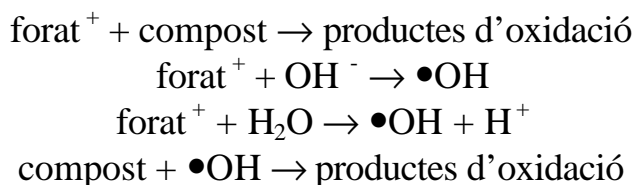


Figura 47

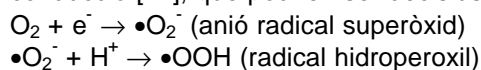
Procés de formació dels parells electró-forat quan una partícula de semiconductor és il·luminada per una radiació d'energia superior al *gap* existent entre les bandes de conducció i de valència (E_g). L'espècie A reacciona amb els electrons i pateix un procés de reducció. L'espècie B reacciona amb els forats i s'oxida.

Mitjançant l'absorció de fotons d'energies superiors a les corresponents a la diferència existent entre les bandes de conducció i de valència (*band gap*), es promocionen electrons a la banda de conducció, restant forats a la banda de valència. La producció simultània sobre la superfície de TiO_2 de parells electró-forat és la responsable dels processos de fotodegradació que tenen lloc sobre les molècules orgàniques.

Esquemàticament, l'oxidació dels compostos orgànics pot tenir lloc directament sobre la superfície del semiconductor o a partir dels radicals hidroxil produïts¹⁶ a partir de molècules d'aigua o ions hidroxil:



¹⁶ S'ha postulat la possible generació d'altres radicals per acció de l' O_2 sobre la banda de conducció [72], que podrien ser decisius en les fases inicials de la fotodegradació:



En el cas particular dels tensioactius aniónics, la ruta de fotodegradació resulta complexa i no ha estat clarificat completament el seu mecanisme, encara que alguna de les espècies intermèdies ha estat identificada. Així, si la molècula conté grups aromàtics, després de la generació dels radicals, l'anell hidroxilat s'obre per formar diòxid de carboni després de diverses etapes que inclouen, com a intermedis, a aldehids i compostos carboxilats (evidenciat per RMN). En el cas d'una llarga cadena alquílica, la fotodegradació té lloc com a conseqüència de l'atac de $\bullet\text{OH}$ en posicions α , β o ω per formar diferents intermedis que evolucionen, finalment fins a CO_2 [72]. Simultàniament, els grups que contenen àtoms de sofre són fotooxidats a ions sulfat [79].

U Efecte del TiO_2 sobre la resposta dels ISFETs

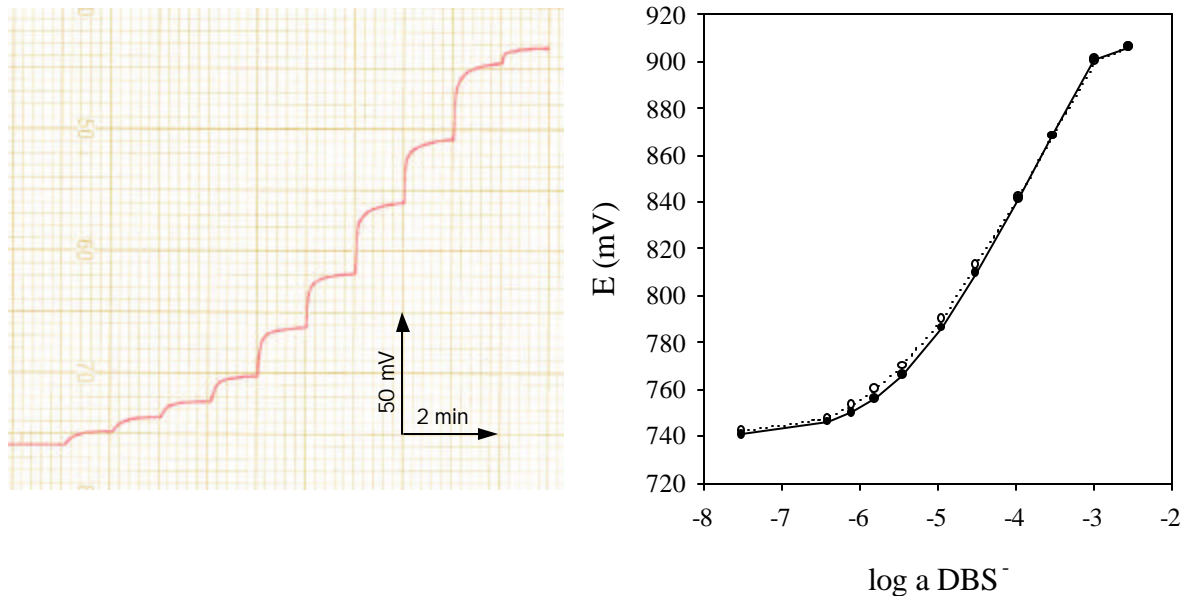
Abans de procedir al seguiment de les concentracions d'anions tensioactius en un procés de fotodegradació, va avaluar-se la possible influència que el medi podia exercir sobre la resposta dels ISFETs preparats. A tal efecte, es va realitzar tot un seguit de calibratges sobre l'ió principal a diferents nivells de concentració del semiconductor¹⁷ (TiO_2), entre 0 i 200 ppm.

És conegut que una de les variables a tenir en compte per augmentar la velocitat de fotodegradació és la concentració del semiconductor utilitzada. Aquest valor, però, té un límit físic ja que en incrementar la seva concentració s'incideix directament sobre la terbolesa del medi. Aquest paràmetre, que actua en un sentit contrari, redueix significativament per fenòmens de dispersió la quantitat de radiació efectiva. El nivell de concentracions estudiat constitueix un compromís entre ambdues situacions i, de forma afegida, limita l'efecte de la formació de possibles agregats sobre la porta de l'ISFET [80].

La figura 48 mostra el bon comportament dels dispositius sensors en els medis de treball, mantenint la seva resposta pràcticament idèntica en presència de TiO_2 . El cas presentat correspon al màxim nivell de concentració de TiO_2 estudiat, encara que es va observar una resposta semblant per a les diferents concentracions de assajades, amb un manteniment del valor de la sensibilitat, interval de treball i límit de detecció.

Cal remarcar la senzillesa i efectivitat que suposa l'elecció dels ISFETs en la determinació d'anions tensioactius per a aquest medi particular. Les alternatives instrumentals, tant basades en mètodes òptics com cromatogràfics, implicarien la difícil separació prèvia del semiconductor utilitzat i, en qualsevol cas, temps d'anàlisi i complexitat instrumental superiors.

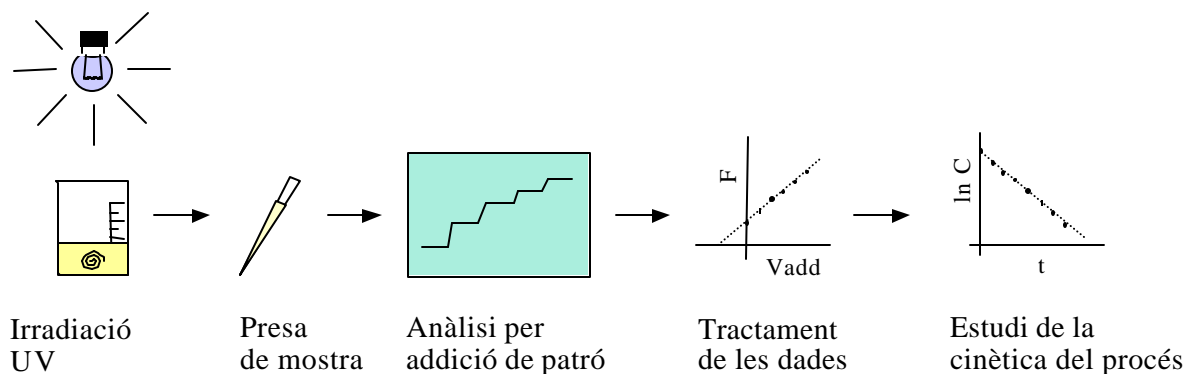
¹⁷ En la major part dels treballs recents sobre el tema, s'ha adoptat com a estàndard el diòxid de titani *Degussa*, amb unes característiques de qualitat fixades, bàsicament la proporció anatasa/rutil (80:20) i l'àrea superficial (aprox. 55 m²/g).

**Figura 48**

Calibratges efectuats amb ISFETs fotocurables. A l'esquerra, enregistrament sobre aigua, coincident a la corba (●). A la dreta, s'estudia el possible efecte de la presència de TiO_2 en el medi, incorporant la corba de calibratge corresponent a una dispersió de 200 ppm de TiO_2 (○).

U Procés de fotodegradació

Posteriorment, després d'algunes proves inicials, es va procedir a fixar les variables del procés de fotodegradació (figura 49), d'acord a les característiques generals d'aquests processos.

**Figura 49**

Esquema de l'estudi realitzat corresponent a la monitorització del procés de fotodegradació d'anions tensioactius.

Un vas de precipitats que contenia 50 mL d'una solució patró d'anió tensioactiu (100 ppm) amb una concentració adequada de TiO_2 (200 ppm), en contínua

agitació va ser irradiat per una làmpada d'ultraviolat de longitud d'ona llarga ($\lambda = 365 \text{ nm}$). A temps controlats, mitjançant una micropipeta van ser extretes del sistema successives alíquotes de $1000 \mu\text{L}$ que van lliurades a un petit recipient de valoració (5 mL). En aquest recipient, tot seguit es va introduir el sensor combinat format pel dispositiu ISFET i un sistema de referència simplificat (format per un fil de $\text{Ag} | \text{AgCl}$), connectat convenientment a l'isfet-metre i un registrador.

Després de l'estabilització de la lectura de potencial (1-2 min), es va procedir a l'anàlisi de la mostra anterior mitjançant l'addició successiva de volums de patró (200 μL , 1000 ppm). Finalment, a partir de les dades extretes de l'enregistrament i coneguda la sensibilitat del dispositiu per un calibratge anterior efectuat sobre el medi de treball, es va obtenir la concentració de tensioactiu no degradat (figura 50).

Per tal de validar els resultats, va ser realitzada, igualment, una experiència que a mode de blanc va sotmetre una solució de dodecilbenzenesulfonat a l'acció del semiconductor, però sense irradiació UV. En aquest cas, però, durant el temps de l'estudi (75 min) no es va observar una pèrdua significativa en la concentració de DBS^- .

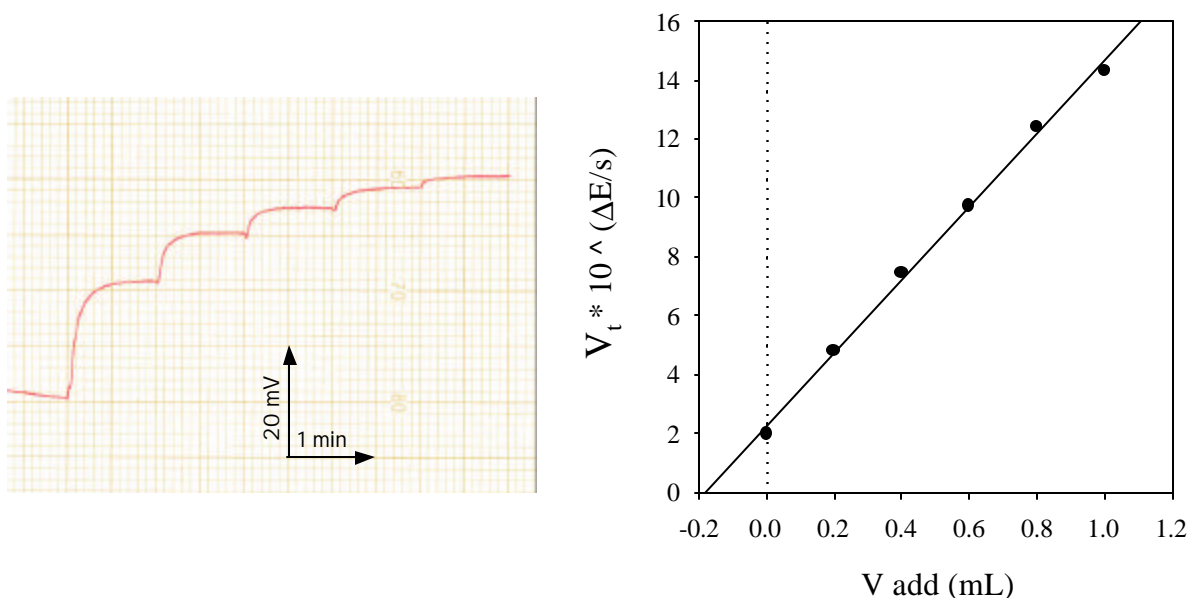


Figura 50

Anàlisi d'una alíquota procedent del procés de fotodegradació. A l'esquerra, enregistrament obtingut després de l'addició coneguda de diversos volums de patró tensioactiu. A la dreta, representació de la funció corresponent a l'enregistrament mostrat.

El conjunt de dades de concentració, obtingudes a determinats valors de temps d'irradiació, permet estudiar l'evolució cinètica del procés aplicat. Els resultats obtinguts van confirmar, com ja havia estat descrit en aquests casos, que la cinètica associada a aquest procés és de primer ordre [72, 74].

En una cinètica de primer ordre, a una temperatura determinada, la velocitat de reacció depèn només de la primera potència de la concentració d'una espècie reactiva [81]. Si la concentració en un moment determinat es representa per c , l'equació de la velocitat de primer ordre es formula com

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

on la constant de velocitat k és positiva i té unitats de temps^{-1} . La integració de la funció anterior condueix a l'expressió final

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

Un paràmetre que descriu la cinètica anterior és el temps de vida mitjana ($t_{0.5}$), corresponent al temps necessari per tal que desaparegui la meitat de la substància original. Els valors de la constant de velocitat i del temps de vida mitjana estan relacionats. Així, a partir de l'equació anterior,

$$c = 0.5 c_0$$

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

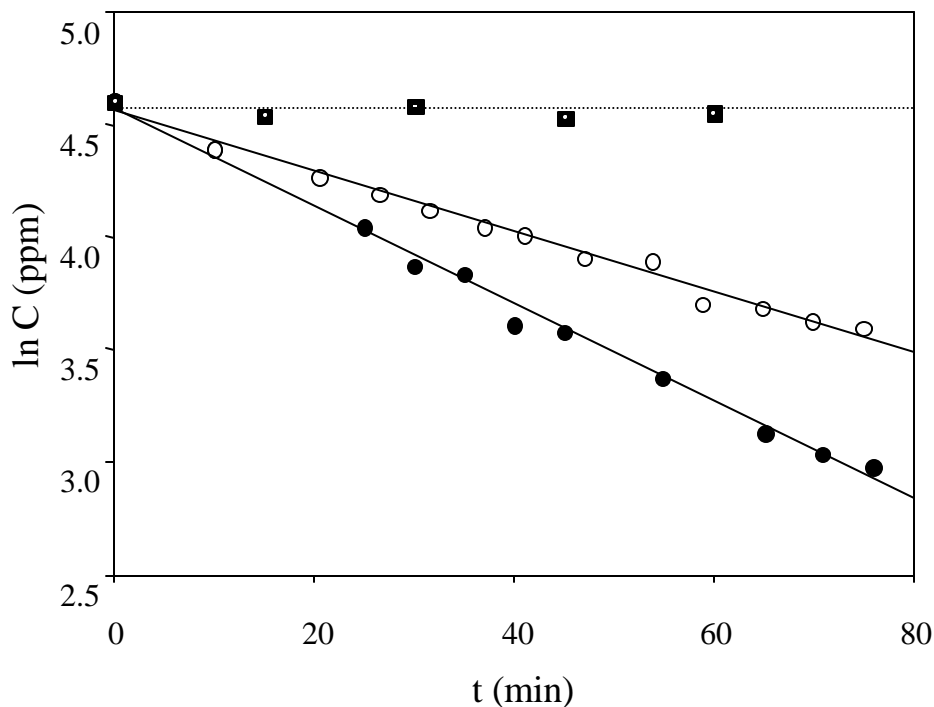
En el cas del processos estudiats, respecte a DBS^- i DS^- , els resultats s'indiquen a la taula 19.

Taula 19

Estudi de les cinètiques de fotodegradació dels anions dodecilbenzesulfonat i dodecilsulfat.

ió tensioactiu	k, min^{-1}	$t_{0.5}, \text{min}$
DBS^-	$2.20 \cdot 10^{-2}$	31.5
DS^-	$1.33 \cdot 10^{-2}$	52.0

Els corresponents valors són semblants als trobats per altres autors en els estudis relacionats anteriorment i van ser trobats a partir de l'ajust lineal corresponent al model cinètic descrit. La figura 51 mostra el comportament diferenciat que apareix entre ambdós ions tensioactius.

**Figura 51**

Cinètica de fotodegradació d'anions tensioactius: (●) DBS⁻; (○) DS⁻ i (■) Blanc.

Els resultats obtinguts són coherents amb d'altres treballs relacionats extrets de la bibliografia. D'acord a Hidaka i col·laboradors [72] en un estudi comparatiu de la degradació de dodecilbenzesulfonat, benzesulfonat i dodecilsulfat, les substàncies que presenten una part aromàtica exhibeixen una velocitat superior de mineralització. Com a possibles justificacions, els autors destaquen la facilitat que presenta l'estructura aromàtica per ser atacada pels radicals hidroxil i hidroperoxil generats en la banda de valència de les partícules del semiconductor i, simultàniament, la possibilitat de transferència dels electrons π de l'anell aromàtic als forats formats en la irradiació, amb la conseqüent formació de cations radicals. També cal contemplar la possible adsorció preferent del DBS⁻ enfront al DS⁻ per part de les partícules de semiconductor.

En resum, tot i que aquesta aplicació és coneguda des de fa més d'una dècada, aquí es mostra una forma alternativa al control dels ions tensioactius per a aquests processos, amb els avantatges característics que presenten els sensors i les tècniques potenciomètriques.

2.5. Bibliografia

- [1] J. Baró. "Construcció i desenvolupament d'elèctrodes selectius a tensioactius aniónics per a valoracions potenciomètriques en processos de control industrial". Treball de recerca. Bellaterra, UAB (1993)
- [2] S. Martínez. "Sistemes automàtics per a la determinació de tensioactius aniónics i no iònics a nivell ambiental". Tesi doctoral. Bellaterra, UAB (2002)
- [3] A. González. "Validació d'un analitzador automatitzat de tensioactius aniónics". Treball de recerca. Bellaterra, UAB (2001)
- [4] http://www.agbaring.com/espe_AQUATENS.htm (Aquatens)
- [5] S. H. Hoke, A. G. Collins, C. A. Reynolds. "Nylon membrane electrode selective for high molecular weight alkyl aryl sulfonates". *Anal. Chem.*, **51** (7), 859-862 (1979)
- [6] T. Kobayashi, M. Kataoka, T. Kambara. "Liquid membrane dodecylbenzenesulphonate ISE employing Victoria Blue as the counter-ion". *Talanta*, **27**, 253-256 (1980)
- [7] G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas. "A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix". *Analyst*, **95**, 910-918 (1970)
- [8] N. Dulic, L. Horváth, G. Horvai, K. Tóth, E. Pungor. "Dielectric behavior of PVC membranes plasticized with dioctyl sebacate or o-nitrophenyl-octyl ether". *Electroanal.*, **2**, 533-537 (1990)
- [9] N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato. "Surfactant-selective electrode based on PVC membrane plasticized with o-nitrophenyl octyl ether". *Anal. Sci.*, **2**, 487-488 (1986)
- [10] J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado. "Procedure for the construction of all-solid state PVC membrane electrodes". *Analyst*, **111**, 799-802 (1986)
- [11] S. Alegret, J. Bartrolí. "Membranes selectives d'ions per a dispositius potenciomètrics de control de processos químics". *Butll. Soc. Cat. Ciènc.*, **IX** (1), 15-31 (1989)
- [12] G. J. Moody, J. D. R. Thomas. "Poly(vinyl chloride) matrix membrane ion-selective electrodes", a H. Freiser. "Ion-selective electrode in analytical chemistry", vol. 1. Plenum Press, Estats Units (1978)
- [13] S. Alegret, A. Florido. "Response characteristics of conductive polymer composite substrate all-solid state PVC matrix membrane ion-selective electrodes in aerated and nitrogen saturated solutions". *Analyst*, **116**, 473-476 (1991)
- [14] E. Martínez-Fàbregas. "Construcció i avaluació d'un elèctrode selectiu a ió argent (I) de membrana heterogènia amb matriu d'epoxi". Treball de recerca. Bellaterra, UAB (1985)
- [15] J. Alonso. "Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA". Tesi doctoral. Bellaterra, UAB (1987)
- [16] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. M. Paulis, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado. "Flow-through tubular PVC matrix membrane electrode without inner reference solution for flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **164**, 147-152 (1984)

- [17] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, J. M. Paulis. "Flow-through sandwich PVC matrix membrane electrode for Flow Injection Analysis". *Anal. Lett.*, **18**, 2291-2303 (1985)
- [18] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, A. A. S. C. Machado, J. L. F. C. Lima, J. M. Paulis. "Construction of equipment for potentiometric determination in flow injection analysis". *Quim. Anal.*, **6**, 278-292 (1987)
- [19] J. García-Raurich. "Aplicació de sensors potenciomètrics integrats en sistemes de flux a l'anàlisi de productes farmacèutics i biològics". Tesi doctoral. Bellaterra, UAB (1991)
- [20] S. Alegret, J. Bartrolí, C. Jiménez, M. del Valle, C. Domínguez, E. Cabruja, A. Merlos. "Flow-through pH-ISFET as detector in automated determinations". *Electroanal.*, **3**, 349-354 (1991)
- [21] S. Alegret, J. Bartrolí, C. Jiménez, M. del Valle, C. Domínguez, E. Cabruja, A. Merlos. "pH-ISFET with nMOS technology". *Electroanal.*, **3**, 355-360 (1991)
- [22] N. V. Schvedene, T. V. Shishkanova, I. V. Pletnev, N. V. Belchenko, V. V. Kovalev, A. K. Rozov, E. A. Shokova. "Surfactant ion selective membrane electrodes". *Anal. Lett.*, **29** (6) 843-858 (1996)
- [23] Orion. "Model 93-42 Surfactant Electrode. Instruction Manual". Orion Research, Massachusetts (1989)
- [24] J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik. "Analysis with ion-selective electrodes", Cap. 1. J. Willey & Sons, Chichester (1978)
- [25] J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, A. Florido, S. Alegret, J. M. Paulis. "Nitrate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy". *Quim. Anal.*, **4**, 145-158 (1985)
- [26] M. M. Knalil, D. F. Anghel, C. Luca. "PVC containing dibenzo-18-crown-6 as an ion-selective membrane for Hyamine 1622". *Anal. Lett.*, **19**, 807-824 (1986)
- [27] T. Fujinaga, S. Okazaki, H. Freiser "Ion selective electrodes responsive to anionic detergents". *Anal. Chem.*, **46**, 1842-1844 (1974)
- [28] L. Campanella, F. Mazzei, M. Tomassetti. "Determinazione di tensioattivi anionici nelle acque mediante l'uso di un elettrodo iono-selettivo". *Inquinamento*, **6**, 44-46 (1987)
- [29] L. J. Zelenka, M. Sak-Bosnar, N. Marek, B. Kovacs. "Titration of anionic surfactants using a new potentiometric sensor". *Anal. Lett.*, **22**, 2791-2802 (1989)
- [30] M. Sak-Bosnar, L. J. Zelenka, N. Marek, B. Kovacs. "Development of some surfactants sensing materials". 5th Symposium on Ion-Selective Electrodes, Mátrafured, 1988, 537-546 (1989)
- [31] R. W. Cattrall. "Chemical Sensors". Oxford University Press, New York (1997)
- [32] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. Baró-Romà, J. Sánchez, M. del Valle. "Application of an all-solid-state ion-selective electrode for the automated titration of anionic surfactants". *Analyst*, **119**, 2319-2322 (1994)
- [33] E. Heinerth. "The volumetric estimation of anionic surfactants", a J. Cross, ed. "Anionic surfactants-chemical analysis". Marcel Dekker, Inc., New York (1977)

- [34] R. Schulz. "Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals. Modern methods for analytical practice". Metrohm Ltd., Herisau (1999)
- [35] J. C. Miller, J. N. Miller. "Statistics for analytical chemistry". J. Wiley & Sons, Chichester (1984)
- [36] J. C. Miller, J. N. Miller. "Basic statistical methods for analytical chemistry. Part I. Statistics of repeated measurements. A review". *Analyst*, **113**, 1351-1356 (1988)
- [37] J. N. Miller. "Basic statistical methods for analytical chemistry. Part 2. Calibration and regression methods. A review". *Analyst*, **116**, 3-14 (1991)
- [38] J. Frend, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, B. J. Birch. "Flow injection analysis with tubular membrane ion-selective electrodes in the presence of anionic surfactants". *Analyst*, **108**, 1357-1364 (1983)
- [39] C. J. Dowle, B. G. Cooksey, J. M. Ottaway, W. C. Campbell. "Development of ion-selective electrodes for use in the titration of ionic surfactants in mixed solvent systems". *Analyst*, **112**, 1299-1302 (1987)
- [40] C. J. Dowle, B. G. Cooksey, J. M. Ottaway, W. C. Campbell. "Determination of ionic surfactants by flow injection pseudotitration". *Analyst*, **113**, 117-119 (1988)
- [41] J. Sánchez. "Desenvolupament d'elèctrodes selectius a tensioactius aniònics. Construcció i avaluació d'un analitzador automatitzat de flux continu per a tensioactius aniònics". Treball de recerca. Bellaterra, UAB (1993)
- [42] J. Alonso, J. Baró, J. Bartrolí, J. Sánchez, M. del Valle. "Flow-through tubular ion-selective electrodes responsive to anionic surfactants for flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **308**, 115-121 (1995)
- [43] M. Skoog, K. Kronkvist, G. Johansson. "Blocking of chemically modified graphite electrodes by surfactants". *Anal. Chim. Acta*, **269**, 59-64 (1992)
- [44] J. Alonso, J. Bartrolí, J. L. F. C. Lima, J. García-Raurich. "Características de respuesta de sensores potenciométricos de configuración tubular, selectivos de especies con propiedades ácido-base". *Quim. Anal.*, **10**, 359-369 (1991)
- [45] L. Campanella, M. Battilotti, A. Borraccino, C. Colapicchioni, M. A. Tomassetti. "A new ISFET device responsive to anionic detergents". *Sens. Actuators B*, **18-19**, 321-328 (1994)
- [46] J. Sánchez, A. Beltran, J. Alonso, C. Jiménez, M. del Valle. "Development of a new ion-selective field-effect transistor sensor for anionic surfactants: Application to potentiometric titrations". *Anal. Chim. Acta*, **382**, 157-164 (1999)
- [47] Y. Miyahara, W. Simon. "Comparative studies between ion-selective field effect transistors and ion-selective electrodes with polymeric membranes". *Electroanal.*, **3**, 287-292 (1991)
- [48] Y. A. Shchipunov, E. W. Shumilina. "Associates, hemimicelles, admicelles, and the response of surfactant electrodes". *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 192-201 (1995)
- [49] A. Bratov, N. Abramova, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret, J. Bartrolí. "Photocurable polymer matrices for potassium-sensitive ion-selective electrode membranes". *Anal. Chem.*, **67**, 3589-3595 (1995)

- [50] A. Bratov, N. Abramova, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret, J. Bartrolí. "Optimization of photocurable polyurethane membrane composition for ammonium ion sensor. *J. Electrochem. Soc.*, **144** (2), 617-621 (1997)
- [51] J. Muñoz, C. Jiménez, A. Bratov, J. Bartrolí, S. Alegret, C. Dominguez. "Photosensitive polyurethanes applied to the development of CHEMFET and ENFET devices for biomedical sensing. *Biosensors & Bioelectronics*, **12** (7), 577-585 (1997)
- [52] C. Puig-Lleixà, C. Jiménez, E. Fàbregas, J. Bartrolí. "Potentiometric pH sensors based on urethane-acrylate photocurable polymer membranes". *Sens. Actuators B*, **49**, 211-217 (1998)
- [53] A. Beltran. "Desenvolupament de membranes ftopolimeritzables per a la seva aplicació en sensors potenciomètrics i òptics". Treball de recerca. Bellaterra, UAB (1998)
- [54] J. Artigas. "Desenvolupament de sensors tipus ISFETs basats en membranes fotocurables. Aplicació a l'anàlisi de sòls". Treball de recerca. Bellaterra, UAB (1998)
- [55] C. Puig-Lleixà, S. Ramírez-Garcia, C. Jiménez, J. Bartrolí. "Development of a new photopolymerizable membrane for monochloroacetate sensitive potentiometric sensors". *Anal. Chim. Acta*, **386**, 13-19 (1999)
- [56] J. Sánchez, M. del Valle. "A new potentiometric photocurable membrane selective to anionic surfactants". *Electroanal.*, **13** (6), 471-476 (2001)
- [57] J. Sánchez, M. del Valle. "Photocurable ISFET for anionic surfactants. Monitoring of photodegradation processes". *Talanta*, **54**, 893-902 (2001)
- [58] C. Dumschat, R. Frömer, H. Rautschek, H. J. Timpe. "Photolithographically patternable nitrate-sensitive acrylate-based membrane". *Anal. Chim. Acta*, **243**, 179-182 (1991)
- [59] D. B. Papkovsky, G. J. Mohr, O. S. Wolfbeis. "New polar plasticizers for luminescence-based sensors". *Anal. Chim. Acta*, **337**, 201-205 (1997)
- [60] A. Shatkey. "Transient potentials in ion-specific electrodes". *Anal. Chem.*, **48** (7), 1039-1050 (1976)
- [61] W. E. Morf, E. Lindner, W. Simon. "Theoretical treatment of the dynamic response of ion-selective membrane electrodes". *Anal. Chem.*, **47** (9), 1596-1601 (1975)
- [62] J. Lea, A. A. Adesina. "The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **118**, 111-122 (1998)
- [63] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.*, **93**, 671-698 (1993)
- [64] E. Brillas, E. Mur, R. Saulda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, J. Casado. "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes". *Appl. Catal. B Environ.*, **16**, 31-42 (1998)
- [65] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.*, **95**, 69-96 (1995)
- [66] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley. "Water purification by semiconductor photocatalysis". *Chem. Soc. Rev.*, 417-425 (1993)

- [67] N. N. Rao, S. Dube. "Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap/detergent products using suspended TiO₂ catalysts". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **104**, L197-L199 (1996)
- [68] H. Hidaka, K. Ihara, Y. Fujita, S. Yamada, E. Pelizzetti, N. Serpone. "Photodegradation of surfactants. IV: Photodegradation of non-ionic surfactants in aqueous titanium dioxide suspensions". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **42**, 375-381 (1988)
- [69] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, A. Sclafani, H. Hidaka, N. Serpone. "Photocatalytic degradation of nonylphenol etoxylated surfactants". *Environ. Sci. Technol.*, **23** (11), 1380-1385 (1989)
- [70] H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga, J. Zhao, N. Serpone, E. Pelizzetti. "Photodegradation of surfactants. Part VI: Complete photocatalytic degradation of anionic, cationic and non-ionic surfactants in aqueous semiconductor dispersions". *J. Mol. Catal.*, **59**, 279-290 (1990)
- [71] H. Hidaka, J. Zhao, K. Kitamura, K. Nohara, N. Serpone, E. Pelizzetti. "Photodegradation of surfactants IX: The photocatalysed oxidation of polyoxyethylene alkyl ether homologues at TiO₂-water interfaces". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **64**, 103-113 (1992)
- [72] H. Hidaka, J. Zhao, E. Pelizzetti, N. Serpone. "Photodegradation of surfactants. 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzildodecyldimethylammonium chloride in TiO₂ surface". *J. Phys. Chem.*, **96**, 2226-2230 (1992)
- [73] S. Dube, N. Rao. "Rate parameter independence on the organic reactant: a study of adsorption and photocatalytic oxidation of surfactants using MO₃-TiO₂ (M=Mo or W) catalyst". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **93**, 71-77 (1996)
- [74] H. Hidaka, Y. Asai, J. Zhao, K. Nohara, E. Pelizzetti, N. Serpone. "Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO₂/TCO particulate film electrode assembly". *J. Phys. Chem.*, **99**, 8244-8248 (1995)
- [75] J. Zhao, H. Oota, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone. "Photodegradation of surfactants. X. Comparison of the photo-oxidation of the aromatic moieties in sodium dodecylbenzene sulphonate and in sodium phenyldodecylsulphonate at TiO₂-H₂O interfaces". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **69**, 251-256 (1992)
- [76] J. Zhao, H. Hidaka, A. Takamura, E. Pelizzetti, N. Serpone. "Photodegradation of surfactants. 11. ξ -Potential measurements in the photocatalytic oxidation of surfactants in aqueous TiO₂ dispersions". *Langmuir*, **9**, 1646-1650 (1993)
- [77] C. Domínguez, J. García, M. A. Pedraz, A. Torres, M. A. Galán. "Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water". *Catal. Today*, **40**, 85-101 (1998)
- [78] C. Boxall. "The electrophoresis of semiconductor particles". *Chem. Soc. Rev.*, 137-145 (1994)
- [79] H. Hidaka, J. Zhao, Y. Satoh, K. Nohara, E. Pelizzetti, N. Serpone. "Photodegradation of surfactants. Part XII: Photocatalyzed mineralization of phosphorus-containing surfactants at TiO₂-H₂O interfaces". *J. Mol. Catal.*, **88**, 239-248 (1994)
- [80] D. Chen, A. K. Ray. "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂". *Appl. Catal. B Environ.*, **23**, 143-157 (1999)
- [81] K. J. Laidler. "Cinética de reacciones". Ed. Alhambra, Madrid (1979)

- [82] W. Spacek, R. Bauer, G. Heisler. "Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment comparison between photodegradation with TiO_2 and the photo-Fenton reaction". *Chemosphere*, **30** (3), 477-484 (1995)

3. Conclusions

El treball mostrat anteriorment ha estat marcat per la utilització de dos tipus de membranes, en essència diferents.

La primer a d'elles, encara que incorpora una formulació original, segueix a grans trets l'esquema de les membranes polimèriques de matriu de PVC, desenvolupades des dels anys setanta per a un gran nombre d'ions. En aquest cas, el treball amb aquestes membranes ens ha permès d'arribar a les següents conclusions:

- a) Han estat preparats diversos materials electroactius, a partir de diverses sals d'anió tensioactiu i compostos d'amoni quaternari, mitjançant precipitació o extracció del parell iònic resultant en fase orgànica. Finalment, va ser confirmada la identitat del producte ionòfor seleccionat per mitjà d'una anàlisi elemental posterior, el que mostra la validesa del procés d'obtenció seguit.
- b) Han estat preparades diverses membranes sensores que presenten una resposta prou selectiva als anions tensioactius. Tanmateix, d'acord a l'avaluació conjunta de les característiques químiques i dinàmiques al llarg del temps d'estudi, ha estat seleccionada una formulació de tres components que empra, com a agent electroactiu el parell iònic format pel catió tetradodecilamoni i l'anió dodecilbenzesulfonat ($\text{TDA}^+ \text{DBS}^-$), com a plastificant l'*o*-nitrofenilòctil èter i, finalment, una matriu polimèrica de PVC en la que els components anteriors s'hi troben dispersos. El bon comportament de la membrana sensora permet que pugui ser utilitzada sota una certa variabilitat en la seva composició, tot i que, en correspondència a l'experiència assolida amb d'altres membranes similars, ha estat mostrat que una proporció ionòfor - plastificant - polímer adient és la constituïda per 1 : 66 : 33 parts en pes.
- c) Les formulacions anteriors han fornint membranes líquides de portador mòbil sobre elèctrodes de configuració convencional, sense solució interna de referència (*all-solid-state*), desenvolupats en el nostre Grup. Aquests elèctrodes presenten avantatges com ara facilitat de preparació, baix cost, estabilitat mecànica, possibilitat de miniaturització en diferents configuracions i, en general, bona fiabilitat. L'estudi de la resposta de les diferents membranes enfront a diversos tensioactius, ha mostrat variacions mitjanes entre les unitats construïdes poc significatives, el que indica una bona reproductibilitat en el mètode de preparació dels elèctrodes.
- d) S'ha efectuat una sèrie de calibratges davant de dos tensioactius aniònics habituals (el dodecilbencensulfonat i el dodecilsulfat) per part de totes les membranes preparades durant un temps superior a quatre mesos, no observant-se pèrdua significativa en la resposta. Algunes d'aquestes característiques han estat avaluades conjuntament amb un elèctrode comercial a tensioactius (*Orion*) que va ser introduït en el mercat durant els inicis d'aquesta Tesi. Mantenint les mateixes condicions experimentals es van obtenir, en tots els casos, temps de resposta inferiors i rangs útils de pH de treball similars. Les membranes presenten una baixa resposta a interferents inorgànics habituals, seguint el

comportament general previst per la sèrie de Hofmeister i millorant en general les dades que han estat publicades en aquest camp per altres tipus de membranes. Els sensors preparats, tot i no ser específics per a l'ió principal, presenten una adequada resposta de grup al conjunt dels tensioactius aniònics, el que possibilita la determinació global d'aquestes substàncies en matrius reals en diversos camps, com l'industrial o ambiental.

Respecte a l'ió principal, els paràmetres característics són:

sensibilitat	-59.0 mV/pDBS ⁻
límit de detecció, LD	3.4 10 ⁻⁷ mol/L (pLD = 6.47)
interval lineal de concentracions	3 < pDBS ⁻ < 5.5
coeficient de correlació, r	> 0.9987
temps de resposta (95 %, 4 < pDBS ⁻ < 3)	0.46 min
interval de pH de treball	2 < pH < 12

Els paràmetres trobats per a l'anió dodecilsulfat són similars, a excepció de la sensibilitat que disminueix en valor absolut (-51.2 mV/pDS⁻), fet justificable per la composició particular del component ionòfor de la membrana.

- e) Com era d'esperar, donada la particular composició dels parells iònics, també s'ha observat que les membranes responen a diversos patrons catiònics tensioactius, en particular amb una bona sensibilitat, linealitat i baix límit de detecció per al catió Hyamine, que és seleccionat com a agent valorant en la posada a punt de valoracions potenciomètriques. La selectivitat mostrada envers altres espècies similars a l'ió principal queda confirmada per la possibilitat d'analitzar una varietat de mostres industrials que contenen diversos anions tensioactius d'àmplia utilització, com ara sulfosuccinats, dodecilètersulfats, dodecilsulfats, dodecilbenzesulfonats i α -olefines sulfatades. En tots aquests casos, la valoració potenciomètrica és validada respecte a la tècnica estàndard habitual (la valoració en dues fases d'Epton), mostrant que entre ambdós mètodes els valors obtinguts no difereixen significativament ($P = 0.05$). Únicament, com ha estat mostrat també en altres estudis relacionats, la valoració potenciomètrica presenta dificultats en la determinació de mostres tensioactives que presenten simultàniament una diversitat funcional, aniònica i no iònica (cas, per exemple, de l'anàlisi d'alquilfenol poliglicol èter sulfats). Respecte a la precisió, el mètode potenciomètric presenta una bona repetitivitat (RSD = 0.15 %) en relació als volums d'equivalència proporcionats en sèries de valoració amb patrons, fet relacionable amb l'obtenció de corbes de valoració simètriques i, en les condicions experimentals, de salts de potencial importants al voltant del punt d'equivalència.

En aquesta aplicació es confirma la utilitat d'aquests sensors com a indicadors de punt final en valoracions potenciomètriques, el que representa importants avantatges respecte al mètode estàndard usualment emprat, fent, així, més objectiva la determinació del punt final, eliminant l'ús de reactius tòxics i obrint la

possibilitat a l'automatització d'aquestes determinacions amb un mínim equipament instrumental.

- f) Ha estat mostrat com la membrana anterior és compatible amb els processos de preparació de sensors que adopten altres configuracions. Per a mesures en flux continu, els elèctrodes de configuració tubular han presentat un bon comportament, mantenint les característiques bàsiques de la membrana i, per la singular metodologia emprada, millorant alguns aspectes del procés analític, en concret una elevada velocitat de processament de mostres i un nivell idoni de repetitivitat entre mesures. La caracterització dels elèctrodes tubulars ha estat realitzada en un sistema FIA monocanal amb multidetecció, en el que les etapes d'injecció i presa de dades eren controlades per un ordinador personal. Les característiques bàsiques del sistema de flux optimitzat són:

solució portadora	3.33 mol/L K_2SO_4 + $5.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L NaDBS
força iònica	0.01 M
cabal	2.5 mL/min
volum d'injecció	100 μ L
temps de retorn a la línia base	0.3 – 0.8 min

En aquest sistema han estat estudiades les respostes de les diferents membranes a tres tensioactius aniònics (dodecilsulfat, dodecilbenzesulfonat i Teepol). Les característiques bàsiques que van mostrar els elèctrodes tubulars respecte a l'ió principal al llarg dels calibratges es resumeixen en:

sensibilitat	59.6 mV/pDBS ⁻
límit de detecció, LD	$1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L (pLD = 4.91)
interval lineal de concentracions	$3.3 < \text{pDBS}^- < 4.3$
coeficient de correlació, r	> 0.9997

S'assumeix que les característiques bàsiques de selectivitat i l'estabilitat de la resposta al llarg del pH, pel fet de mantenir la mateixa membrana que en els casos anteriors, es mantenen en aquesta nova configuració.

- g) S'ha mostrat la utilitat dels detectors tubulars preparats per a l'anàlisi de mostres problemes d'alquilsulfats, simulant les condicions de treball real en banys de rentat de planxes metàl·liques. La particular composició del bany, que presenta una força iònica i pH extrems, obliga a l'adaptació del muntatge a un sistema FIA bicanal, en el que les mostres són prèviament condicionades abans d'arribar al detector potenciomètric. Les principals característiques del sistema optimitzat són:

solució portadora	$5.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L NaDBS
solució condicionadora	$K_2SO_4/KHSO_4$, I = 0.2 M, pH = 2.5
volum d'injecció	20 μ l
cabal	2.5 mL/min

composició de la mostra	0.015 % (p/v) Teepol, 0.2 mol/L NaOH
error analític	0.9 %, en condicions idònies
velocitat d'anàlisi	30 mostres/hora

No han estat trobats a la bibliografia sistemes FIA per a anions tensioactius d'aquestes característiques, amb detecció potenciomètrica i pretractament de la mostra, versàtils i aplicables a la monitorització en l'àrea del control industrial.

- h) Han estat preparats els primers dispositius ISFETs dissenyats específicament per a anions tensioactius, aprofitant la bona resposta que les membranes de PVC estudiades havien presentat tant sobre els elèctrodes de configuració convencional com tubular. Es confirma, tal com està descrit per a altres situacions similars, el manteniment de les característiques generals de resposta química en els ISFETs, després de no detectar diferències significatives ($P = 0.05$) en la sensibilitat i la reproductibilitat quan es comparen les respostes obtingudes entre els dispositius ISE i ISFET contenint la mateixa membrana selectiva. La bona adherència presentada per les membranes sobre la porta dels transistors d'efecte de camp proporciona uns temps de vida per a aquests sensors destacables, superiors als quatre mesos en condicions de laboratori, mantenint igualment la seva resposta nernstiana.
- i) Els ISFETs anteriors poden ser integrats en sistemes valoradors automàtics per tal de facilitar el control de qualitat de productes tensioactius. Els avantatges específics de l'ús d'aquesta configuració del sensor es deriven de les seves reduïdes dimensions, facilitant l'obtenció de temps de resposta més curts i la reducció del sistema de valoració, incloent volums d'agent valorant i de mostra inferiors.

Les valoracions potenciomètriques efectuades sobre mostres tensioactives d'origen industrial o domèstic amb els dispositius ISFET preparats no han presentat diferències significatives ($P = 0.05$) en el contingut en matèria activa, respecte als valors obtinguts a partir del mètode de referència de les dues fases. Ha estat mostrat, finalment, la possibilitat d'emprar aquests dispositius en la monitorització de processos de rentat i esbaldida, que pot conduir a una utilització més racional tant dels productes detergents com de l'aigua.

En la segona etapa del treball, durant la preparació de membranes fotocurables de matriu de poliuretà acrilat, s'han superat algunes de les dificultats derivades de la compatibilitat necessària entre els materials i els processos de preparació de les membranes. L'estudi de noves formulacions dissenyades per resultar selectives als anions tensioactius, la preparació de sensors que les contenen sota diferents configuracions i, finalment, les aplicacions analítiques assajades amb aquests, ens permeten arribar a les següents conclusions:

- j) Han estat preparades diverses membranes fotocurables per a anions tensioactius incloent el mateix ionòfor emprat anteriorment sobre membranes

de PVC, el parell iònic TDA⁺ DBS⁻. La matriu polimèrica es forma a partir d'un fotoiniciador, la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona i un prepolímer compost d'un oligòmer (*Ebecryl 270*) i un agent entrecruador, l'hexandioldiacrilat. D'entre els diversos plastificants estudiats, va ser seleccionada la inclusió de 2-cianofeniloctil èter, el qual va proporcionar unes membranes de bona consistència mecànica i selectivitat química, al temps que resultava compatible amb el procés de fotopolimerització.

- k) Va ser optimitzada la composició de la membrana fotocurable seguint una particular metodologia que considera, respecte a una determinada aplicació final, la contribució de diversos paràmetres normalitzats en relació directa amb la qualitat esperada del sensor. D'acord a aquest procés d'optimització i per a una membrana tipus destinada a un ús general, es proposa la formulació que conté 1% ionòfor + 2 % fotoiniciador + 51.1 % prepolímer i, finalment, 45.9 % de plastificant. La preparació d'elèctrodes selectius contenint aquesta formulació va permetre un ampli estudi sobre diversos anions i cations tensioactius i presenta, resumidament, les següents característiques:

sensibilitat	-58.1 mV/pDBS ⁻
límit de detecció, LD	7.9 10 ⁻⁷ mol/L (pLD = 6.10)
interval lineal de concentracions	3 < pDBS ⁻ < 5.5
coeficient de correlació, r	> 0.9997
temps de resposta (95 %, 4 < pDBS ⁻ < 3)	0.53 min
interval de pH de treball	1.5 < pH < 12
temps de vida	> 2 mesos

És de destacar el baix grau d'interferència que presenta davant d'ions inorgànics comuns, respectant el model de Hofmeister. La bona selectivitat que mostra també davant altres anions tensioactius permet el disseny de futures aplicacions per avaluar el contingut global d'aquestes espècies en mostres reals.

En comparació amb les membranes de PVC estudiades en la primera part, la similitud de resultats obtinguts entre ambdues mostraria com la resposta de les membranes està fortament determinada per l'elecció del component electroactiu i la seva interacció amb el medi plastificant. En aquest cas, el bon comportament del 2-cianofeniloctil èter en les formulacions fotocurables seria equivalent al ja àmpliament demostrat per l'*o*-nitrofeniloctil èter en les matrius convencionals de PVC.

- l) Les membranes fotocurables anteriors van revestir dispositius ISFETs, amb la utilització de processos que poden assegurar la completa automatització en la preparació d'aquests sensors. És la primera vegada que es descriuen ISFETs fotocurables per a aquestes espècies. La inclusió d'etapes, com la silanització i el segellat de les membranes amb la utilització de màscares, augmenta de forma important les expectatives de vida d'aquests ISFETs basats en sistemes polimeritzables acrílics. Novament, tal com va succeir amb els mateixos

sensors però amb membranes de PVC, es confirma l'obtenció de resultats que no difereixen significativament en exactitud i reproductibilitat ($P = 0.05$) respecte als resultats presentats pels elèctrodes selectius que incorporen la mateixa membrana.

- m) Ha estat mostrada la possibilitat d'emprar els ISFETs de membrana fotocurable en la monitorització de processos, amb metodologies basades en tècniques incrementals que redueixen l'efecte del medi i aprofitant la ràpida resposta que ofereixen aquests sensors. Com a aplicació, ha estat considerat el seguiment dels processos de fotodegradació que poden seguir aquestes espècies en presència de certs semiconductors quan són irradiats per llum ultraviolada de longitud d'ona llarga. Aquests processos són coneguts des de fa uns anys i han estat aplicats al tractament d'aigües residuals que contenen certs tipus de contaminants orgànics, assegurant la seva destrucció per processos oxidatius. En el nostre cas, s'ha mostrat la possibilitat de fotodegradar solucions, tant de dodecilbenzesulfonat com de dodecilsulfat, a partir de processos que segueixen cinètiques de primer ordre. La inclusió d'una part aromàtica en l'estructura de l'anió tensioactiu augmenta l'eficàcia de la fotodegradació i redueix el temps de vida mitjana del procés de 52.0 min per al DS^- a 31.5 min per al DBS^- .

En resum:

Ha estat mostrada la viabilitat dels sensors potenciomètrics per a l'anàlisi de mostres que incorporen anions tensioactius, tant en sistemes discrets com en flux continu, sobre una àmplia diversitat de configuracions, així com la possibilitat de monitoritzar determinats processos industrials o de tractament de residus.

Les membranes de matriu de PVC presenten una adequada selectivitat, temps de vida, robustesa i, en general, un bon comportament, resulten de baix cost i requereixen d'una tecnologia assumible per la major part dels laboratoris. Com a inconvenient, la preparació dels sensors està basat en un procés manual, relativament lent, que limita la seva producció en massa.

Les membranes fotocurables, en contínua reformulació per la novetat i l'aparició de molts dels materials emprats, presenten a part de la possibilitat d'automatitzar el seu procés d'obtenció, avantatges específics en tant que poden resoldre el problema de la fixació de la membrana sensora als dispositius ISFET, augmentant així la seva robustesa i les seves expectatives de vida. La integració de la tecnologia de preparació de membranes fotocurables i la tecnologia fotolitogràfica pròpia dels ISFETs obre la possibilitat a l'extensió d'aquests dispositius sensors en múltiples àrees, conseqüència de la seva possible preparació en sèrie i possible reducció de costos unitaris.