

2.

Resum i discussió dels resultats

2.1. Introducció

Les línies bàsiques de la recerca contemplades en aquesta Memòria han estat condicionades des del seu inici. Així, la preparació i selecció de determinats ionòfors ha conduït a la preparació de noves membranes selectives, la seva implantació en diverses configuracions de sensors potenciomètrics i, finalment, al desenvolupament de diverses aplicacions per a l'anàlisi i la monitorització de tensioactius aniònics.

Els resultats que es presenten no haguessin estat possibles sense l'experiència que el Grup de Sensors i Biosensors ha anat acumulant al llarg de la seva existència, gràcies a la participació de moltes persones i la col·laboració d'altres entitats, com ara el Centre Nacional de Microelectrònica. En particular, cal remarcar els primers treballs que van tenir lloc a finals de la dècada dels vuitanta, que van conduir al disseny de nous dispositius sensors i als sistemes d'injecció en flux amb detecció potenciomètrica. Més recentment, s'han obert noves línies d'investigació amb la preparació i aplicació de dispositius ISFET i la formulació de diferents membranes fotocurables.

Molt significatiu ha estat també el treball desenvolupat en paral·lel durant les primeres etapes d'aquesta recerca per J. Baró [1]. La seva contribució es va centrar en l'obtenció i caracterització de noves membranes selectives i l'estudi de la seva possible viabilitat per a valoracions potenciomètriques en processos de control industrial.

D'igual forma, algunes de les aplicacions mostrades en aquesta Memòria no constitueixen sinó una anella més d'una cadena de successius treballs, enfocats a donar resposta a nous reptes analítics. Una primera conseqüència ha estat la posada a punt d'un sistema de flux amb preconcentració de la mostra, apte per a mesures ambientals de tensioactius aniònics [2], i, posteriorment i basat en aquest, el disseny i la validació d'un analitzador *on-line* automatitzat [3], en l'actualitat disponible comercialment amb el nom d'*Aquatens*^R [4]. És d'esperar, igualment, que l'explotació de les primeres membranes fotocurables presentades per a tensioactius aniònics condueixi a la posada a punt de nous dispositius sensors.

Les línies generals i la unitat temàtica de la recerca efectuada poden visualitzar-se a partir de l'esquema de la figura 1. Així mateix, es poden observar les diferents fases del treball desenvolupat, amb la concreció final d'algunes aplicacions analítiques.

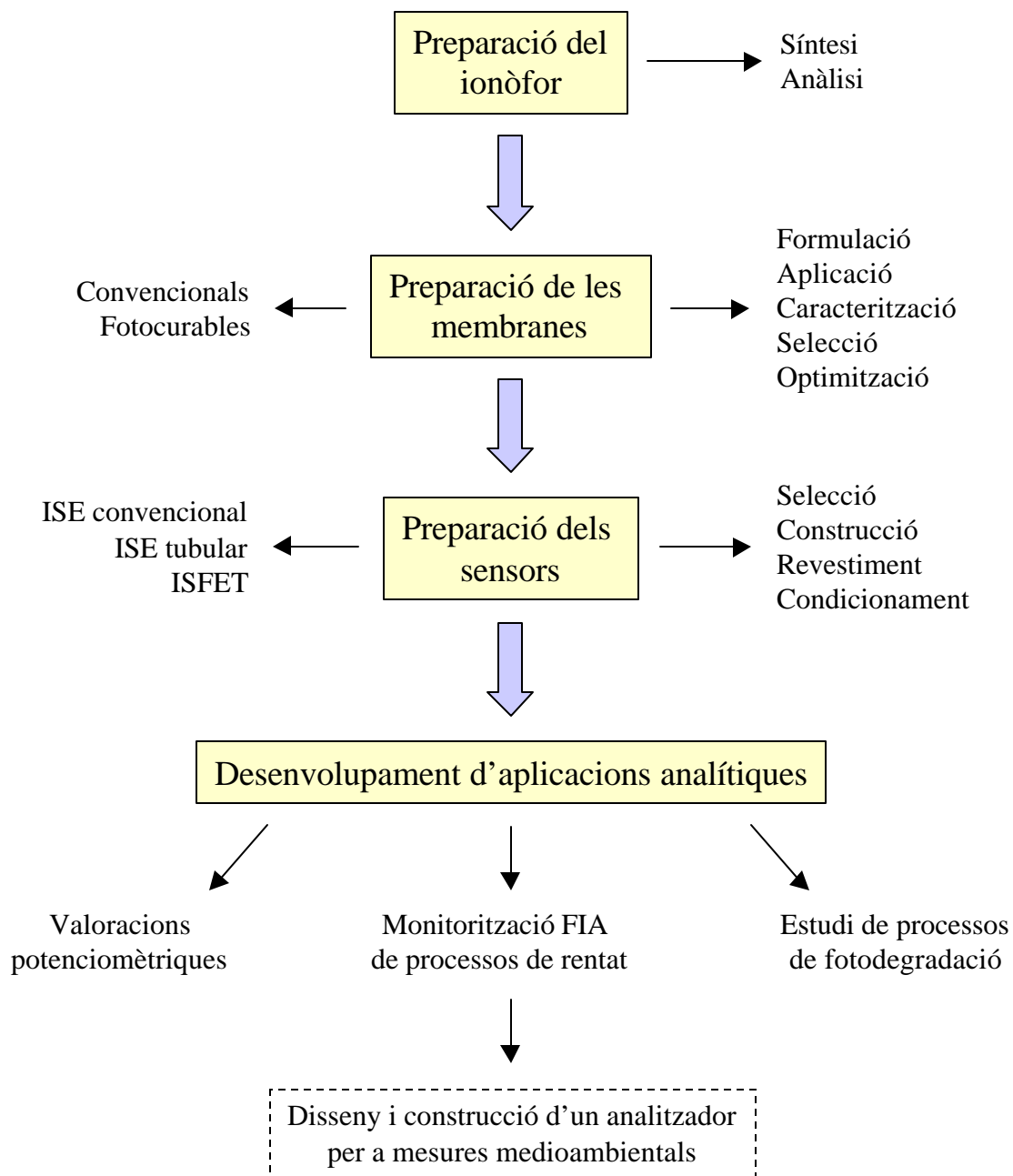


Figura 1

Esquema del treball experimental inclòs en aquesta recerca. La darrera aplicació, indicada en traç discontinu, està basada en els resultats anteriors i ha estat desenvolupada per S. Martínez-Barrachina [2] i validada finalment per A. González [3], ambdues investigadores del GSB.

2.2. Preparació dels ionòfors

L'inici del treball que ha generat aquesta Tesi rau en l'obtenció de determinats ionòfors selectius a tensioactius aniónics. Després d'una revisió bibliogràfica de les darreres aportacions efectuades en aquest camp, es va establir el projecte de la preparació de nous ionòfors que presentessin, *a priori*, la possibilitat de poder ser integrats en sensors potenciomètrics. Aquests ionòfors, per la seva funció de bescanviadors iònics, havien de presentar una composició química tal que es facilités la interacció amb l'anàlit d'interès (un anió tensioactiu), així com un contra-íon amb el que es pogués formar una associació lipofílica estable en la membrana.

Un aspecte addicional a considerar, tot pensant en una possible determinació volumètrica futura, suggeria la conveniència que el contra-íon fos un catió tensioactiu, de forma que el sensor resultant manifestés una certa resposta a l'espècie catiónica, el que podria repercutir en l'obtenció de corbes de valoració més adients.

En aquest treball van ser seleccionats quatre parells iònics com a possibles candidats ionòfors. Aquests corresponen als derivats de l'associació entre el dodecilbenzesulfonat (un anió tensioactiu molt freqüent en productes domèstics i industrials) i un dels següents cations basats en compostos d'amoni quaternari amb propietats tensioactives: el tetradodecilamoni (TDA⁺), la Hyamine 1622 (Hy⁺), el tetraheptilamoni (THA⁺) i, finalment, l'hexadeciltrimetilamoni (HDTMA⁺).

Els parells iònics foren preparats segons dues metodologies diferents, en funció de la seva solubilitat relativa entre l'aigua i diferents dissolvents orgànics (figura 2).

En el cas de complexos insolubles en aigua, el mètode va consistir en addicionar amb l'ajut d'un embut de separació, lentament i gota a gota, 10 mL d'una solució aquosa 0.1 M del catió tensioactiu corresponent sobre 10 mL d'una altra solució aquosa de dodecilbenzesulfonat de sodi 0.1 M, continguda en un vas de precipitats, sota continua agitació magnètica. El parell iònic format precipita de color blanc i manté una relació estequiomètrica 1:1 catió/anió. Es decanta el líquid sobrenedant i es dissol el precipitat en hexà o cloroform, segons convingui. S'eliminen les traces d'aigua per addició de sulfat de sodi anhidre i se separa la fase orgànica. Finalment, el ionòfor és recristallitzat a partir de la fase orgànica, d'acord al que suggereixen Hoke *et al.* en circumstàncies semblants [5]. Aquest és el cas dels parells iònics Hy⁺ DBS⁻ i HDTMA⁺ DBS⁻ (figura 3).

Quan, al contrari, el parell format és prou soluble en fase aquosa, aquest es prepara en fase orgànica segons un procediment adaptat de Kobayashi i d'altres [6]. Una mescla de 10 mL de solució catiónica aquosa 0.1 M i 10 mL de solució aquosa 0.1 M de dodecilbenzesulfonat de sodi s'extreuen en cloroform amb l'ajut d'un embut de separació, rebutjant, després de l'extracció, la fase aquosa. Tenint en compte la

superior solubilitat del parell iònic format en fase orgànica, aquest es renta diverses vegades amb aigua destil·lada per tal d'eliminar les impureses (presència de bromur) i aïllar-lo, per evaporació del dissolvent orgànic, a temperatura ambient. Aquest va ser el procediment emprat per preparar els ionòfors $\text{THA}^+ \text{DBS}^-$ o $\text{TDA}^+ \text{DBS}^-$.

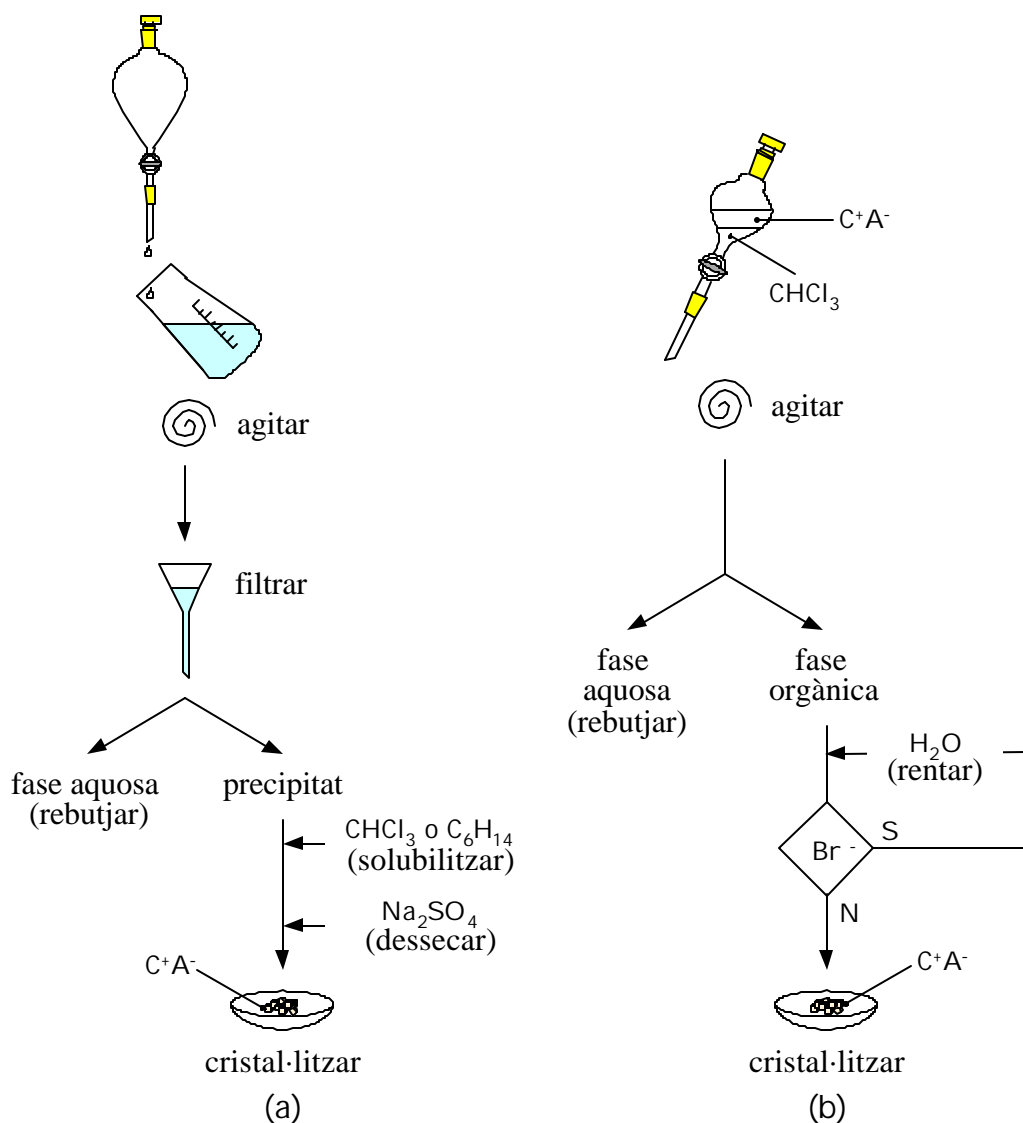


Figura 2

Esquema dels diferents processos d'obtenció dels ionòfors: (a) Cas d'un parell iònic insoluble en fase aquosa; (b) cas d'un parell iònic soluble en fase orgànica.

Tal com es mostrarà posteriorment, durant l'avaluació de les membranes, els diferents ionòfors interaccionen de forma més o menys apreciable amb els analits objectiu. D'entre ells, en concret, fou seleccionada per a les futures aplicacions l'associació entre el catió tetradodecilamoni i l'anió dodecilbenzesulfonat (figura 4),

d'acord a les característiques químiques i dinàmiques de resposta que presentava quan participava en la formulació de les membranes.

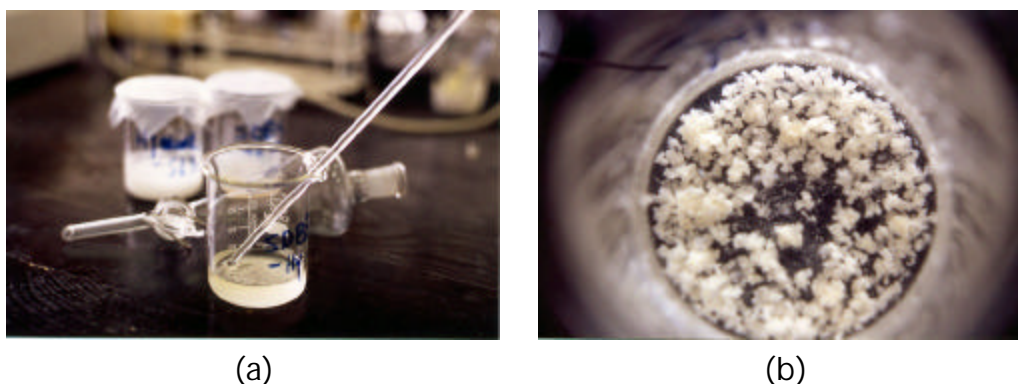


Figura 3

(a) Obtenció del parell iònic $\text{Hy}^+ \text{DBS}^-$ per precipitació després d'addicionar, lentament, una solució aquosa de Hy^+ sobre una altra de DBS^- d'igual concentració; (b) parell iònic $\text{Hy}^+ \text{DBS}^-$ recristal·litzat en hexà.

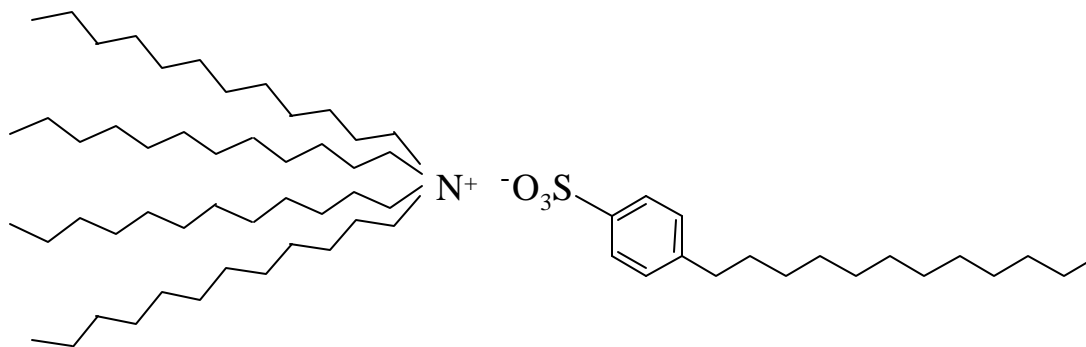


Figura 4

Estructura del ionòfor $\text{TDA}^+ \text{DBS}^-$.

Tot i la simplicitat del mètode de preparació emprat, incloent les etapes de purificació finals, és previsible la presència d'impureses en aquest component, les quals poden modificar les seves característiques intrínseques de selectivitat. Per això, per tal d'establir amb seguretat la seva identitat química, una mostra de l'ionòfor va ser lliurada al Servei d'Anàlisi Química per tal de procedir a la seva anàlisi elemental. La determinació de la composició centesimal va ser establerta per cromatografia gasosa, a partir del tractament i posterior separació dels gasos de combustió obtinguts després de cremar una petita quantitat de la mostra en un excés d'oxigen. Un dels cromatogrames obtinguts és el mostrat a la figura 5.

L'anàlisi elemental mostra una bona concordança respecte a la fórmula teòrica del parell iònic $C_{66}H_{129}NO_3S$, tenint en compte que normalment la determinació de S presenta una menor reproductibilitat. Finalment, la composició en oxigen es determina per diferència respecte del total (taula 1).

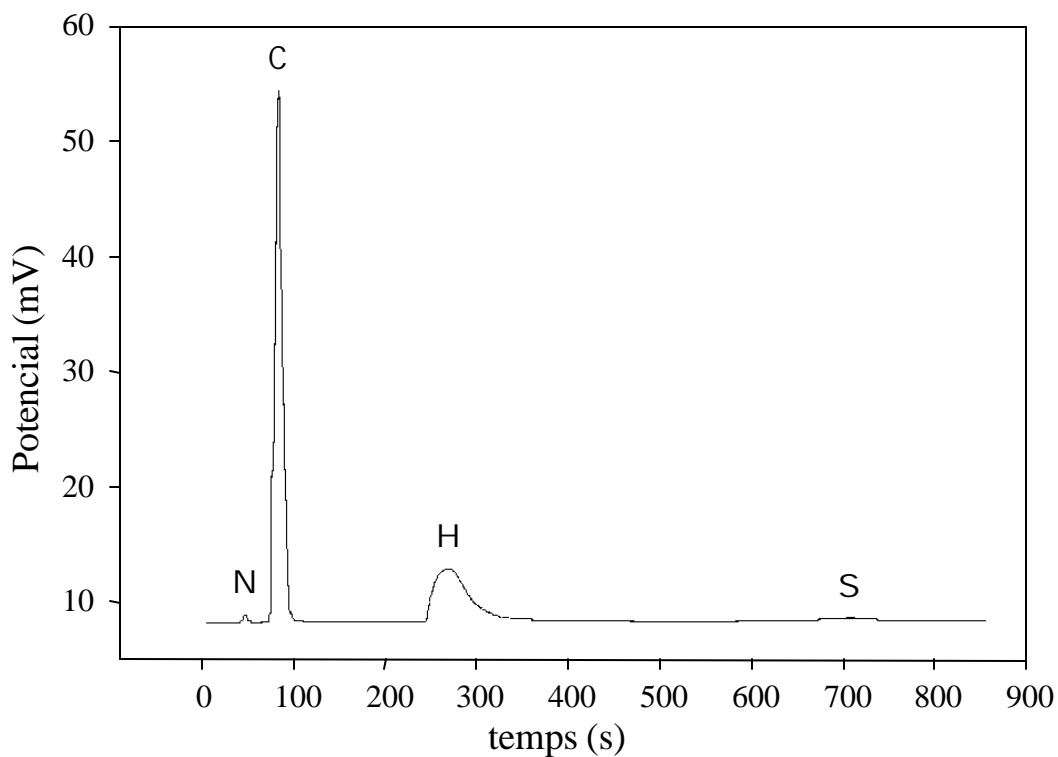


Figura 5

Cromatograma corresponent a l'anàlisi elemental del ionòfor $TDA^+ DBS^-$. En aquesta separació es pot observar l'ordre d'aparició dels pics, corresponents a N_2 , CO_2 , H_2 i SO_2 .

Taula 1

Determinació de la fórmula empírica del ionòfor $TDA^+ DBS^-$.

Resultat	N	C	H	S	O
% teòric	1.38	77.96	12.79	3.15	4.72
% trobat ¹	1.48	77.61	12.72	2.4	5.95
% error	7.2	-0.4	-0.5	-28.9	26.1
nombre d'àtoms teòrics	1	66	129	1	4
nombre d'àtoms calculats	1,1 ~ 1	66	128.9 ~ 129	0.7 ~ 1	3.8 ~ 4

¹ Els valors presentats corresponen al valor mig de dues determinacions efectuades pel Servei d'Anàlisi Química.

En paral·lel a l'obtenció d'aquests parells iònics, va ser preparat en col·laboració amb J. Baró [1], el ionòfor format per l'associació entre la Hyamine 1622 i el dodecilsulfat segons el procediment anteriorment descrit per a la formació de parells iònics insolubles en aigua, per tal de comprovar l'efecte de l'anió en el ionòfor.

2.3. Membranes polimèriques de PVC

Anomenem així a les membranes plastificades convencionals basades en matrius polimèriques de policlorur de vinil (PVC).

A finals del segle XX, després de dues dècades de resultats des de la seva primera aplicació [7], estava clarament definit el comportament superior del PVC com a suport polimèric, resultant ideal i pràctic per a les membranes plastificades en ISEs. A més de la preparació de elèctrodes selectius per a una gran varietat d'ions, es disposava de molta experiència sobre les formulacions en els que intervenia i, en concret, sobre la utilització de plastificants amb propietats adequades.

Els estudis publicats aleshores semblaven indicar, en l'aplicació de membranes selectives a altres ions, el bon funcionament del sistema format per plastificants orgànics consistents en èters funcionalitzats amb el grup nitro i les matrius polimèriques de PVC, per sobre de les ja clàssiques formulacions que recorrien a alcohols de cadena llarga, compostos fosfatats o determinats èsters [8]. Alguns assajos inicials van confirmar aquesta tendència, després de comprovar la incompatibilitat d'algunes substàncies nitroaromàtiques i d'alcohols d'elevada massa molecular, emprats per altres autors, en les membranes preparades. En base a aquestes raons, es va decidir el desenvolupament de membranes basades en *o*-nitrofeniloctil èter (*o*-NPOE) i *o*-nitrofenilfenil èter (*o*-NPPE).

2.3.1. Preparació de les membranes

Les membranes s'han preparat seguint el procés proposat per Moody i Thomas per a la construcció d'elèctrodes de conductor mòbil. Segons aquests autors, la immobilització del sistema sensor s'aconsegueix dissolent el *còctel* de tres components (matriu polimèrica, solvent mediador i parell iònic) en un dissolvent volàtil, normalment tetrahidrofur; quan aquest s'evapora, es forma una pel·lícula plàstica que reté per oclusió el parell iònic dins del dissolvent mediador.

Sembla prou establert que cal disposar d'aquests tres components a la membrana per poder relacionar la seva resposta electroquímica amb la concentració dels ions a la que es selectiva. En certes configuracions d'elèctrodes, però, el ionòfor s'incorpora posteriorment a la membrana durant la seva utilització i no entra en canvi en la formulació inicial. Aquest és el cas de certs elèctrodes de fil recobert, com ja ha estat comentat prèviament.

En aquesta primera etapa experimental es va fixar l'objectiu d'estudiar la influència del ionòfor en la composició de la membrana. Per aquesta raó, es va establir una composició percentual de treball idèntica per a les diferents formulacions, que

finalment va resultar satisfactòria per a l'estudi comparatiu. Aquesta decisió, *a priori*, no va condicionar de forma crítica els resultats, ja que l'experiència ens mostra que, dins d'un determinat interval de concentracions dels components, hi ha tota una varietat de possibles formulacions permeses que poden proporcionar resultats acceptables.

En el nostre cas, es van adequar les proporcions entre els diversos components. La relació polímer/plastificant depèn del parell de components en particular i de les característiques mecàniques que es vulgui imposar a la matriu formada [9]. El contingut final en parell iònic sobre la solució formadora de membrana es va mantenir al voltant del 2.0 % p/p, anàlogament a la proporció descrita en treballs previs [8]. La proporció de dissolvent no influeix en la composició final de la membrana, però, en canvi, és important fixar-la per tal de mantenir un determinat grau de fluïdesa que faciliti la posterior aplicació sobre el dispositiu sensor. La viscositat del còctel determinarà, per tant, el nombre d'aplicacions a efectuar per assolir un determinat gruix de membrana i facilitarà el control sobre el seu creixement.

Les solucions formadores de membrana van ser preparades amb la següent composició, per simple pesada en vials i posterior dissolució per agitació¹:

Parell iònic	0.050 g
Polímer	0.100 g
Plastificant	0.250 g
Dissolvent	2.215 g (2.5 mL)

Les membranes aplicades tant sobre elèctrodes de configuració convencional com tubular tenen la mateixa composició percentual final i la mateixa viscositat (relació 6.25 mL THF/g membrana). En el cas dels dispositius ISFET, estudiats en una segona etapa, la solució formadora de la membrana emprada va respondre als estudis d'optimització que van ser efectuats i, com és habitual en aquests casos, va ser modificada convenientment per tal que resultés més fluïda (relació 10 mL THF/g membrana) i facilités l'obtenció de membranes de menys gruix. Aquesta solució formadora de membrana fou aplicada d'una forma diferent (vegeu preparació dels dispositius) segons la configuració final seleccionada.

2.3.2. Preparació dels dispositius

En funció de l'aplicació analítica a la que van ser destinades, les membranes van ser implementades sobre tres tipus de configuracions: els elèctrodes convencionals, els tubulars i els ISFETs.

¹ Les quantitats descrites poden servir per revestir aproximadament a uns 10 ISEs, tot i que depèn del gruix que es vulgui formar de membrana.

Elèctrodes de configuració convencional

Els elèctrodes de configuració convencional, tenen l'aparença dels habituals elèctrodes selectius emprats en el laboratori i, per la seva robustesa i la grandària de la seva membrana, resulten ideals per als estudis de caracterització de formulacions sensors i en aplicacions analítiques comuns com les valoracions potenciomètriques.

El procediment emprat per construir-los bàsicament és el descrit per Lima i Machado [10], però utilitzant en aquest cas epoxi-grafit com a suport conductor [11]. Una característica destacable d'aquests elèctrodes és la substitució de la solució interna de referència per una mescla d'epoxi-grafit. En aquest cas, i per similitud amb els elèctrodes de configuració *coated-wire*, s'assumeix que el parell O_2/H_2O és el responsable del potencial intern de referència del sistema epoxi-membrana de PVC, com a conseqüència de la permeabilitat del PVC mostrada per a l'aigua i l'oxigen [10, 12-13]. Un elèctrode selectiu d'aquestes característiques es anomena *all-solid-state* per no utilitzar cap fase aquosa en la seva configuració.

El procés de construcció està representat en la figura 6 i mostra les tres parts diferenciades de l'elèctrode: el cos de l'elèctrode, el suport conductor d'epoxi-grafit i, finalment, la membrana sensora aplicada.

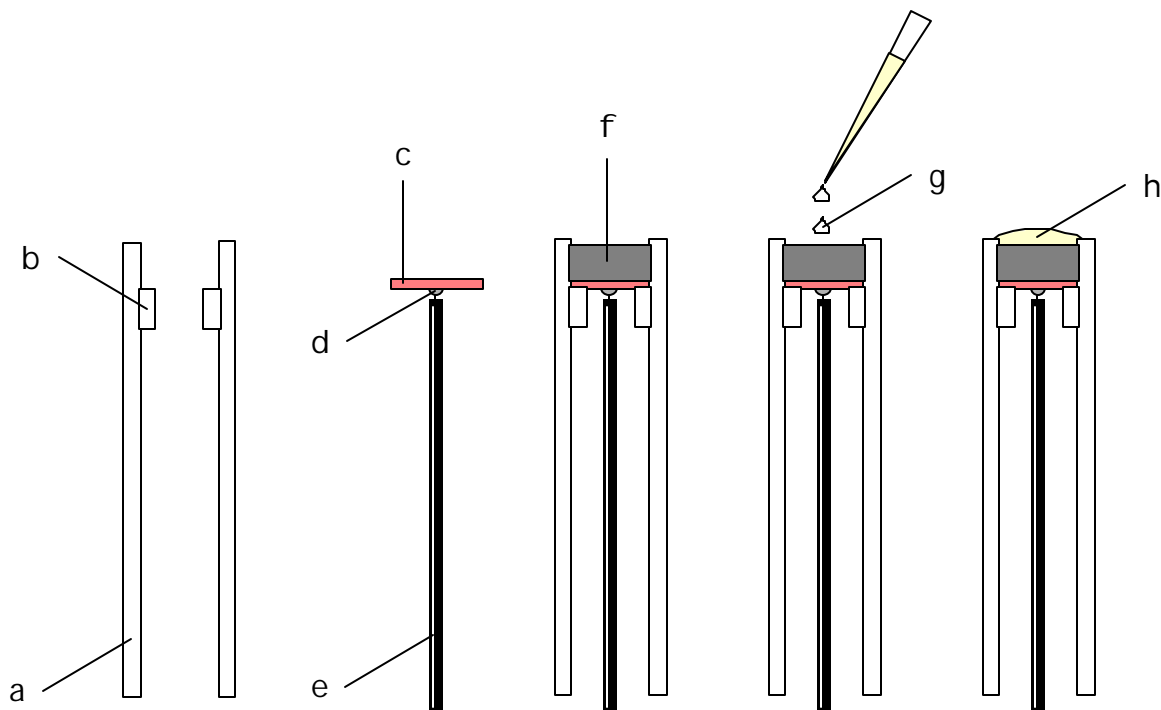


Figura 6

Esquema del procés de construcció d'un elèctrode selectiu *all-solid-state* amb configuració convencional: (a) Tub de metacrilat; (b) anell interior de PVC flexible; (c) placa de coure; (d) soldadura d'estany; (e) cable blindat; (f) rebliment de la pasta conductora d'epoxi-grafit; (g) dipòsit de la solució formadora de la membrana (*còctel*) i (h) membrana sensora.

Les diferents etapes en la construcció són les següents:

U Muntatge del cos de l'elèctrode

Es fa ús de tubs de metacrilat de 0.8 cm de diàmetre intern i, aproximadament, 15 cm de llargada. En el seu interior s'introdueix un anell de tub de PVC, a una distància aproximada de 0.5 cm d'un dels extrems i, recolzada sobre aquest, una làmina circular de coure en la que prèviament s'ha soldat amb fil d'estany el conductor central d'un cable blindat (uns 40 cm), que transmetrà el senyal analític. Aquest cable acaba amb un connector coaxial (tipus antena) que facilita la seva connexió al muntatge usat.

U Aplicació de la pasta conductora

Sobre aquesta làmina de coure, s'aplica la pasta del suport conductor d'epoxi-grafit fins a arribar a omplir l'espai format. Aquest procés té lloc amb l'ajut d'un porta-objectes que, en ser inert i pla, afavoreix l'aplicació de pressió de forma més homogènia. La pasta conductora és endurida posteriorment a una temperatura moderada (uns 40 °C), introduint el cos de l'elèctrode en una estufa durant el temps necessari per assecar-la.

Una vegada endurida, es poleix la superfície externa del suport conductor i sobre ella es mecanitza una cavitat cilíndrica de 0.5 mm de fondària per dipositar-hi, més tard, la solució formadora de la membrana sensora.

La composició de la mescla epoxi-grafit ha estat optimitzada en els nostres laboratoris [14-15], fins a fer-la de fàcil manipulació i sense que s'esquerdi amb el temps o variï de textura. Està formada per 1 part de grafit i 1 de la barreja epoxi (*Araldit M + Enduridor HR* en relació en pes 1 : 0.4). Cal preparar-la al laboratori just abans de la seva aplicació.

U Aplicació de la membrana

La dissolució formadora de membrana es diposita, gota a gota, sobre el centre de la cavitat realitzada en el suport conductor, mantenint l'elèctrode tant vertical com sigui possible per tal d'evitar la formació d'una membrana asimètrica. La solució sensora ha d'assolir una disposició convexa en l'extrem del cos de l'elèctrode. Després de cada dipòsit, es deixa evaporar el tetrahidrofur a temperatura ambient. Aquesta operació es repeteix fins a aconseguir que la membrana de PVC ompli totalment la cavitat cilíndrica preparada.

Una vegada finalitzada l'aplicació de la membrana, cal deixar l'elèctrode a l'aire, durant un període de temps no inferior a 12 h, per tal d'assegurar la perfecta evaporació del THF.

U Condicionament i emmagatzematge dels elèctrodes

Abans de poder ser utilitzats els elèctrodes, aquests han de ser prèviament condicionats. Un condicionament típic suposa la introducció de les unitats construïdes en solucions de concentració de l'ordre de 0.1 M de l'ió principal durant un mínim de 24 h.

Després d'una jornada de treball, els elèctrodes es netegen amb aigua bidestil·lada abundant i s'assequen suaument amb paper de cel·lulosa, tot intentant de no fer malbé la membrana. Poden deixar-se a l'aire a temperatura ambient, protegits de la pols ambiental. És necessari, però, per tal d'assegurar una millor resposta dels elèctrodes entre dies, realitzar un procés de condicionament previ a cada sessió.

Els elèctrodes descrits presenten importants avantatges [10]. D'una banda, el procediment de construcció és fàcil, de baix cost i fiable. Com l'element sensor és situat en una cavitat interior del dispositiu i simultàniament la membrana plàstica mostra bona adherència amb el suport d'epoxi-grafit i el cos de l'elèctrode, aquests dispositius són més robusts que els elèctrodes de configuració de fil recobert. Al mateix temps, ja que la quantitat d'element electroactiu col·locada en un elèctrode de PVC és petita, el cost de les unitats construïdes és realment baix, el que resulta d'interès quan són emprats sistemes sensors cars.

Finalment, la tècnica descrita permet construir sensors amb diferents mides i configuracions, com els elèctrodes tubulars *flow-through* o els elèctrodes tipus *sandwich*, per a ús en anàlisi per injecció en flux.

Algunes de les etapes de la construcció es mostren a la figura 7.

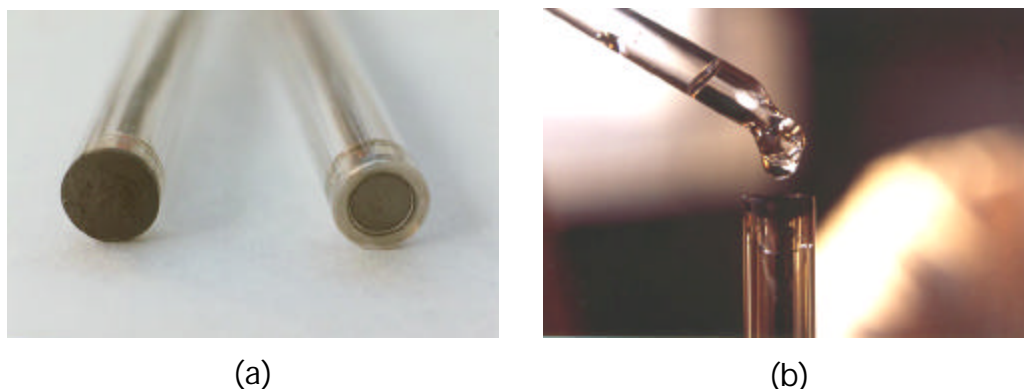


Figura 7

Etapes de la construcció del dispositiu: (a) Vista frontal dels elèctrodes després de l'aplicació de la pasta conductora abans (esquerra) i després (dreta) de la mecanització de la concavitat; (b) dipòsit de les membranes per evaporació del dissolvent.

Elèctrodes de configuració tubular

La utilització de detectors potenciomètrics dins un sistema de flux no segmentat requereix d'un disseny particular. En el nostre Grup hi ha una certa experiència en la construcció i muntatge d'aquests dispositius, així com en el seu ús per a la determinació de diversos ions inorgànics i orgànics [11, 16-18].

De les diferents configuracions possibles, els elèctrodes per a tensioactius aniònics van ser construïts amb una configuració tubular, atès que conserva les característiques hidrodinàmiques del flux al llarg del sistema, al mateix temps que permet una fàcil integració en metodologies de treball per a FIA (figura 8).

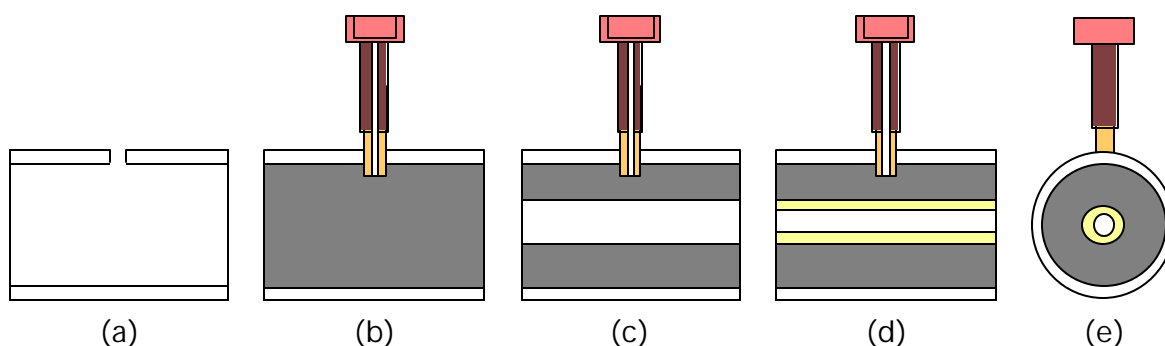


Figura 8

Construcció d'un elèctrode selectiu amb configuració tubular: (a) Mecanització del tub de metacrilat; (b) rebliment de la pasta conductora d'epoxi-grafit i col·locació del connector elèctric; (c) trepanació ; (d) introducció de la membrana sensora i (e) vista frontal del dispositiu resultant.

Més detalladament, la construcció i muntatge dels elèctrodes de configuració tubular requereix, fins arribar a la seva utilització, de les següents etapes:

U Mecanitzat del tub

Es parteix de tub de metacrilat de 12 mm de diàmetre intern. Aquest es talla en porcions d'uns 8 mm, que constituiran el futur cos de l'elèctrode, i després s'eliminen els residus del mecanitzat.

Posteriorment, es realitza per la part externa del tub, un petit orifici de 2.0 mm que servirà per adaptar el connector que ha de facilitar el contacte elèctric entre l'elèctrode i el potenciómetre. És per aquest punt per on poden aparèixer problemes si no s'assegura un perfecte contacte elèctric i, al mateix temps, una bona unió. Per aquest motiu, és recomanable l'ús d'una cola adhesiva tipus *Loctite* per subjectar el connector.

U Aplicació de la pasta conductora

Les peces anteriors s'omplen amb l'ajut d'un porta-objectes d'una barreja de epoxi i grafit, d'igual composició a l'emprada en la construcció dels elèctrodes anteriorment descrits de tipus discontinu, formada per 1 part de grafit i 1 part de la barreja epoxi (*Araldit M + Enduridor HR* en relació en pes 1 : 0.4), intentant que no restin espais buits en el si de la massa aplicada.

Les peces, sobre les que ja ha estat aplicada la pasta conductora, s'introdueixen a l'estufa a uns 40 °C unes 24 hores, per tal d'assegurar l'assecat.

U Segellat de les cares de l'elèctrode

Durant el funcionament de l'elèctrode cal assegurar que la solució que ha de circular al seu través només contacti amb la membrana dipositada. Si simultàniament es donés un altre tipus de contacte elèctric amb la pasta conductora d'epoxi/grafit (que omple el cos de l'elèctrode), el detector respondria als canvis de potencial, adquirint per tant característiques d'elèctrode redox i perdria les seves possibilitats d'elèctrode a ió selectiu.

Aquest possible problema es resol fàcilment dipositant, sobre les cares externes de l'elèctrode on hi ha la pasta conductora, una capa prima de resina epoxi (de les mateixes característiques a l'emprada anteriorment), que actuarà d'aïllant entre la solució conductora i el cos del dispositiu.

U Mecanitzat de les peces

Un cop perfectament aplicada i assecada la barreja epoxi/grafit, es poleixen exteriorment les peces, es fixen i es procedeix a practicar per l'eix longitudinal un taladre de 1.25-1.50 mm de diàmetre. No hi ha un acord sobre la secció del canal a perforar, de forma que en alguns treballs es practica un forat de 1.5 mm [15], 2 mm [19] o d'inclús 3 mm quan es treballa amb membranes heterogènies [14].

El procés descrit fins ara és senzill, però relativament lent. Una interessant alternativa, per treballs puntuals, és la reutilització d'altres elèctrodes de configuració tubular, procedents d'estudis finalitzats, per als quals s'elimina la membrana selectiva per la combinació d'una acció mecànica i la d'un dissolvent com el THF.

U Dipòsit de les membranes

La part més delicada del procés ve a continuació. Aquesta és també la que millor pot justificar la diferència de comportament entre les diferents unitats construïdes. Es tracta d'aplicar, de la forma més homogènia possible, la solució formadora de la membrana sobre el forat intern practicat. El procediment no deixa de ser manual (gairebé artesanal) i, per tant, de difícil reproductibilitat fins que no s'assoleix una certa experiència.

Amb l'ajut d'una micropipeta tipus Pasteur, es diposita una gota de la solució formadora de la membrana sobre un dels orificis i, tot seguit, es fa passar un corrent d'aire per tal que la solució viscosa s'estengui per les parets internes mentre comença a assecat-se. L'etapa es completa amb un total de tres gotes dipositades.

Després de cada cicle d'aplicació/assecat, es deixen les peces assecat completament, a temperatura ambient, durant unes tres hores. Finalment es repeteix idènticament el procés durant 3-4 vegades, fins que una observació final determini que el gruix i la homogeneïtat de la capa dipositada han estat els correctes.

Quan ja es dona per finalitzat el procés, es deixen les unitats a l'aire un mínim de 12 hores per garantir una perfecta evaporació del THF.

U Muntatge de l'elèctrode

Les unitats construïdes s'insereixen en suports de metacrilat i es fixen amb cargols assegurant així una perfecta integració en el sistema d'entrada i sortida del flux, al mateix temps que es protegeixen els elèctrodes i es fa més robust el sistema detector. Entre el cos del suport i l'element sensor s'hi col·loquen discs de silicona semiflexibles, del diàmetre adequat, per assegurar l'estanqueïtat (figura 9).

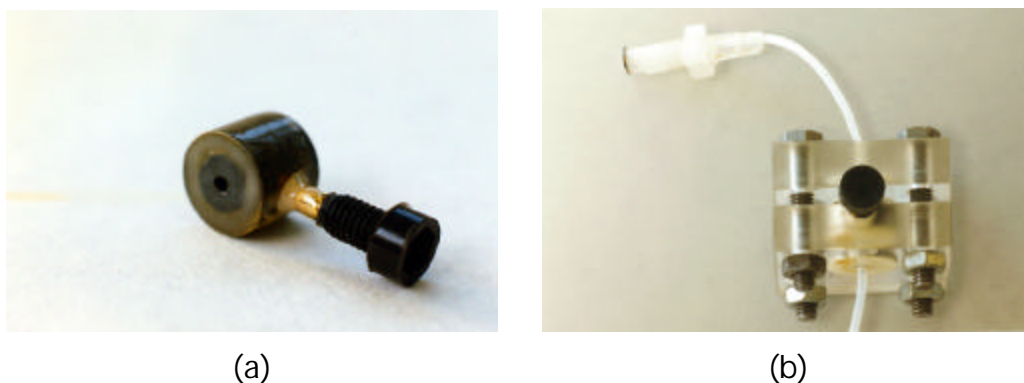


Figura 9

(a) Elèctrode de configuració tubular; (b) inserció dins del sistema de flux.

U Condicionament dels elèctrodes.

Per tal d'assegurar una millor reproductibilitat en la resposta del dispositiu, cal preveure el manteniment d'una concentració semblant de portador mòbil dins la membrana durant el decurs del treball experimental.

Aquest procés, anomenat condicionament, es realitza deixant en contacte, durant el temps necessari (habitualment 24 h [15]), les unitats construïdes amb una solució de l'ió principal. En aquest cas, la solució de condicionament fou 0.01 mol/L de

dodecilbenzesulfonat de sodi, atès que el seu anió és el constituent del sensor aplicat.

Condicionats en perfectes condicions, els elèctrodes poden mantenir-se durant un llarg temps a l'espera que se'ls faci servir.

ISFETs

Els dispositius ISFETs van ser proporcionats pel Centre Nacional de Microelectrònica (CNM), situat en el mateix campus de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les unitats emprades corresponien al model CNM-008 (figura 10), que ja havia estat introduït prèviament per a altres aplicacions [20]. Les seves característiques bàsiques, així com el seu procés de fabricació, van ser mostrades per Alegret *et al.* [21]. Les dimensions totals del xip són, aproximadament, 2950 μm x 2050 μm (amb una superfície, per tant, d'uns 6 mm^2) i la de la porta, constituïda per nitrur de silici, de 500 μm x 25 μm .

Els ISFETs se subministraven incorporats sobre tires de circuit imprès, amb el connexionat elèctric ja preparat. Les operacions prèvies d'encapsulament i possible silanització eren portades a terme en el CNM, tot i que en els seus inicis algunes d'aquestes operacions havien estat realitzades manualment en el nostre Grup. L'encapsulament manual fa ús de resines d'epoxi termocurables, mentre que l'encapsulament portat a terme en el CNM empra resines fotocurables basades en el sistema poliuretà-acrilat.

En el cas de la primera generació d'ISFETs emprats, calia realitzar un encapsulament manual, abans de revestir-los amb la membrana sensora. En aquest cas, les accions a fer consistien en:

U Neteja

Els ISFETs que provenien del CNM havien de ser prèviament netejats abans de ser encapsulats. Es procedia a una immersió en HF 2 % (p/v) durant 15 segons, per tal d'eliminar les possibles impureses superficials que puguin existir, i a un posterior rentat amb aigua destil·lada. La presència de residus orgànics requeria d'un rentat addicional amb acetona, seguit d'un d'aigua destil·lada.

U Preparació de la resina epoxi.

Per preparar la resina epoxi es pesaven, amb precisió de 0.01 g, els següents components (ambdós de *Epoxy Technology Inc.*)

EPOTEK-H77, part A (pasta d'aspecte gris clar)	1.00 g
EPOTEK-H77, part B, enduridor (líquid viscos groguent)	0.15 g

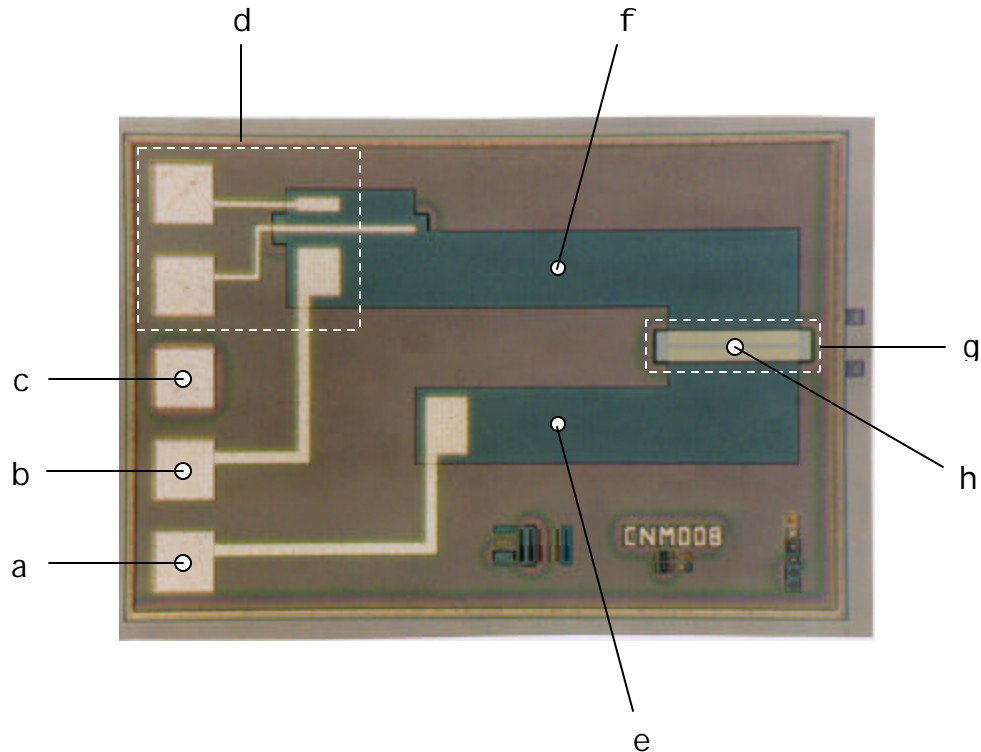


Figura 10

Fotografia del xip d'un ISFET model CNM-008 sense encapsular, amb indicació de les seves zones més remarcables: (a) Contacte elèctric de la font; (b) contacte elèctric del drenador; (c) contacte elèctric del substrat; (d) MOSFET; (e) zona de difusió de la font; (f) zona de difusió del drenador; (g) porta de l'ISFET de Si_3N_4 i (h) canal n

Aquests components es barregen perfectament durant uns minuts. L'anterior quantitat és vàlida per encapsular uns 4 ISFETs, considerant l'encapsulat dels connectors i la zona del transistor, així com uns 3 cm de la tira.

U Aplicació de la resina.

Aquesta etapa és crítica per a un correcte funcionament dels dispositius ja que fàcilment poden fer-se malbé les connexions elèctriques del xip. El procés es realitza manualment amb l'ajut d'una lupa de 10 x 4 augments, emprant l'agulla d'una xeringa hipodèrmica de 1.0 mL, recollint gotes en el seu extrem i dipositant-les en els diferents zones del xip (a excepció de la porta). Cal repetir l'operació fins que tant els fils com les seves connexions quedin colgades per la resina.

U Assecat de la resina.

La resina es cura tèrmicament a 120 °C durant un mínim d'una hora. L'aspecte final és brillant i d'un color *beige*. Cal preveure que l'àrea coberta per la resina augmenta lleugerament després d'aquest procés. Finalment, es verifica que en

aquest punt els connectors i els fils estan perfectament coberts, així com que la porta resta destapada.

A partir d'aquest moment, els ISFETs ja encapsulats estan en condicions de ser revestits per la membrana sensora. Les etapes que segueixen són:

U Selecció dels dispositius

Tant pel procés de fabricació com per les manipulacions prèvies dels ISFETs, certes unitats poden presentar una deriva excessiva en la resposta o estar curtcircuitades. Abans de procedir a l'aplicació de la membrana sensora, cal verificar quins ISFETs estan operatius.

El procediment consisteix en introduir cada ISFET a avaluar juntament amb un elèctrode de referència en un recipient amb aigua destil·lada, procedint a les lectures de potencial amb l'ajut d'un ISFET-metre. Si l'ISFET està curtcircuitat, en les condicions habituals de mesura, el potencial entre la font i la porta (V_{FP}) estarà fora del rang de mesura (superior a 2 V) i la intensitat que circula entre la font i el drenador (I_D) serà molt diferent² de 100 μ A. En cas que la resposta sigui mesurable, es registra el valor del potencial cada 5 minuts i s'estudia el grau d'estabilització de les lectures i la seva deriva. Habitualment la lectura s'estabilitza abans d'aquest període amb una deriva inferior a 1 mV/min. De forma addicional, pot comprovar-se la resposta que presenta la porta de Si_3N_4 a les variacions de pH, mitjançant un calibratge.

U Aplicació de la membrana selectiva

Abans d'iniciar l'aplicació es procedeix a un rentat de la superfície de la porta per afavorir la posterior adhesió mecànica de la membrana amb etanol.

La membrana a aplicar té les mateixes característiques que les descrites anteriorment en la preparació dels elèctrodes selectius. La diferència més important consisteix en la fluidificació de la solució a aplicar, amb l'augment de la proporció de THF fins a 10 mL/g membrana. Aquesta solució s'aplica manualment, amb l'ajut d'una microxeringa, deixant caure suaument una gota d'aquesta solució sobre la porta de l'ISFET immobilitzat i permetent que aquesta llisqui fins a cobrir totalment l'àrea de la porta. Cal evitar la formació de microbombolles. L'operació es repeteix després d'assegurar una completa evaporació del dissolvent (10-15 minuts). En funció de la grandària de la gota dipositada, normalment són necessàries unes 2-3 gotes per assolir un gruix adequat de membrana.

Els ISFETs preparats en aquest moment poden ser novament comprovats mitjançant el procediment anterior. Si es detecta una resposta inestable en

² El valor de intensitat que s'indica és el que es fixa en les mesures per tal que el dispositiu dissenyat mostri menys dependència de la temperatura.

dispositius que abans del dipòsit de la membrana no la manifestaven, es pot recórrer a l'extracció de la membrana amb pinces i repetir el dipòsit.

U Condicionament de la membrana

Ja que les membranes dipositades sobre l'ISFET són de menor gruix, el procés de condicionament es realitza en condicions més suaus. L'experiència amb els dispositius sensors mostra que sol ser suficient una immersió de 2 hores en una solució 0.002 mol/L de l'ió principal (dodecilbenzesulfonat de sodi).

U Conservació dels ISFETs

En finalitzar el treball experimental, cal rentar els ISFETs amb aigua destil·lada, absorbir les gotes que puguin restar sobre la seva superfície i conservar-los en sec, protegint adequadament l'àrea del xip de possibles cops.

Els ISFETs resultants, preparats d'acord als punts anteriors, es mostren en la figura 11.

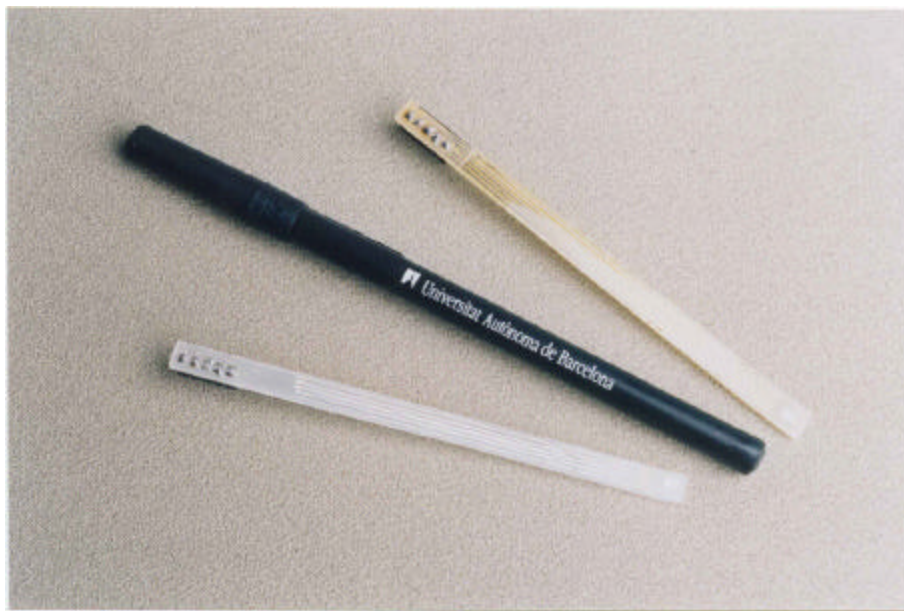


Figura 11

Fotografia de dispositius ISFETs una vegada preparats. Les dimensions són, aproximadament, 110 x 7 mm

2.3.3. Estudi de les membranes

La caracterització de les membranes contempla l'avaluació de determinades característiques químiques i dinàmiques, en la resposta que proporcionen davant de solucions controlades de l'ió principal o de possibles interferents, així com la variació d'aquestes propietats amb el temps de vida del dispositiu. Un esquema de del treball experimental a efectuar en aquesta fase es mostra a la figura 12.

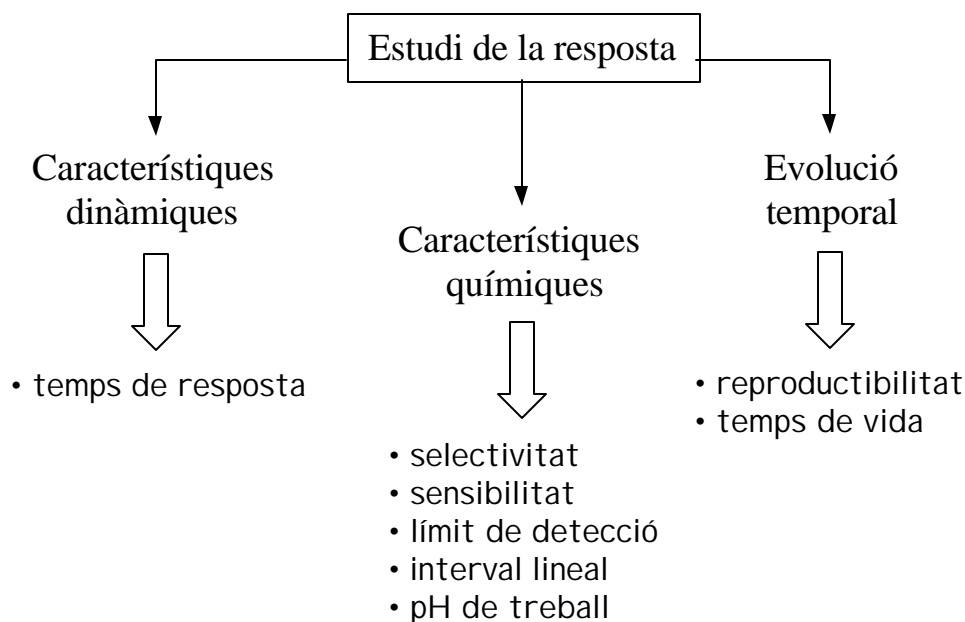


Figura 12.

Esquema del treball experimental emprat per caracteritzar les membranes.

Algunes de les direccions inicials que va prendre aquest treball experimental en els seus inicis estan determinades pels resultats que simultàniament s'anaven obtenint en un altre estudi sobre disseny de membranes per a tensioactius [1].

D'acord a les conclusions derivades d'aquest estudi, en la que es va avaluar la influència de l'anió en el parell iònic i del plastificant en la membrana, es va establir:

U La preferència dels parells iònics que incorporaven DBS^- enfront al DS^- , ja que comparativament proporcionaven sensibilitats més elevades en els calibratges a l'ió principal, una reproductibilitat superior al llarg del període d'avaluació i temps de resposta una mica inferiors. En contrapartida, dins dels paràmetres avaluats únicament era de destacar l'obtenció de linealitats superiors quan l'anió present al ionòfor era el dodecilsulfat.

U L'elecció del *o*-NPOE enfront al *o*-NPPE per proporcionar millor sensibilitats, menor influència dels anions inorgànics en els estudis de selectivitat i, finalment, temps de resposta inferiors en l'avaluació de les membranes. Sobre la resta de característiques, en particular el límit de detecció i el rang de pH de treball, no es podien establir diferències significatives. Algunes d'aquestes conclusions han estat avalades posteriorment per altres autors en el desenvolupament d'altres elèctrodes selectius a anions tensioactius [22].

En base a les consideracions anteriors, es va decidir la preparació i caracterització d'un total de 4 membranes, en vista a la selecció de les més interessants per a possibles aplicacions finals (taula 2). Cal tenir en compte, però, que la idoneïtat d'una determinada formulació per a una aplicació en particular pot requerir de la prioritització d'algun paràmetre en concret. Aquest punt serà comentat més endavant quan les membranes siguin emprades específicament en sistemes FIA o en valoracions potenciomètriques.

Taula 2

Denominació i composició de les membranes preparades.

Membrana	Ionòfor	Plastificant
A	TDA ⁺ DBS ⁻	<i>o</i> -NPOE
B	Hy ⁺ DBS ⁻	<i>o</i> -NPOE
C	THA ⁺ DBS ⁻	<i>o</i> -NPOE
D	HDTMA ⁺ DBS ⁻	<i>o</i> -NPOE

De cada membrana en van ser preparats tres unitats, el que va permetre la comprovació de la reproductibilitat entre les mesures i disposar de valors representatius més segurs per als paràmetres d'avaluació de les membranes.

L'inici d'aquest estudi va coincidir amb l'aparició en el mercat espanyol del primer elèctrode comercial per a tensioactius aniònics, l'*Orion* 93-42 [23]. Per tal de comprovar l'interès que podien presentar les noves membranes, es va decidir l'avaluació conjunta de les formulacions anteriors amb el nou elèctrode comercial. En aquest cas, el fabricant recomana la modificació dels medis de treball per tal d'assegurar un bon manteniment i un superior temps de vida en el dispositiu. En concret, recomana la utilització de solucions ajustadores de la força iònica i del pH (TISAB, *total ionic strength adjuster buffer*), emprant àcid clorhídric o cítric, així com l'addició d'un tensioactiu no iònic a les mostres, el Triton X-100³.

³ En el nostre cas, la solució de TISAB (*I* = 0.5 M) emprada en els calibratges va ser 0.01 M en citrat trisòdic i 0.166M en sulfat de potassi, ajustant el pH final a 4.0 amb àcid sulfúric 1M. Aquesta solució contenia un 2 % (v/v) de solució de Triton X-100 (*Orion*, Cat. No. 654203) com additiu.

Seguint aquestes instruccions, tots els estudis realitzats amb els elèctrodes, a excepció dels de selectivitat, van ser efectuats sobre un medi que incorporava aigua destil·lada i TISAB.

Calibratges

Les diferents membranes foren sotmeses a successius calibratges durant un període superior als quatre mesos, en el que cada una de les unitats era preconditionada i reservada d'igual forma. L'avaluació va realitzar-se sobre dos anions tensioactius habituals (dodecilsulfat i dodecilbenzesulfonat), mitjançant metodologies que van ser normalitzades per tal d'assegurar que els resultats fossin comparables.

L'estudi dels calibratges, tant sobre l'espècie principal (DBS^-) com sobre DS^- , proporciona una valuosa informació sobre el comportament dels dispositius (figura 13)

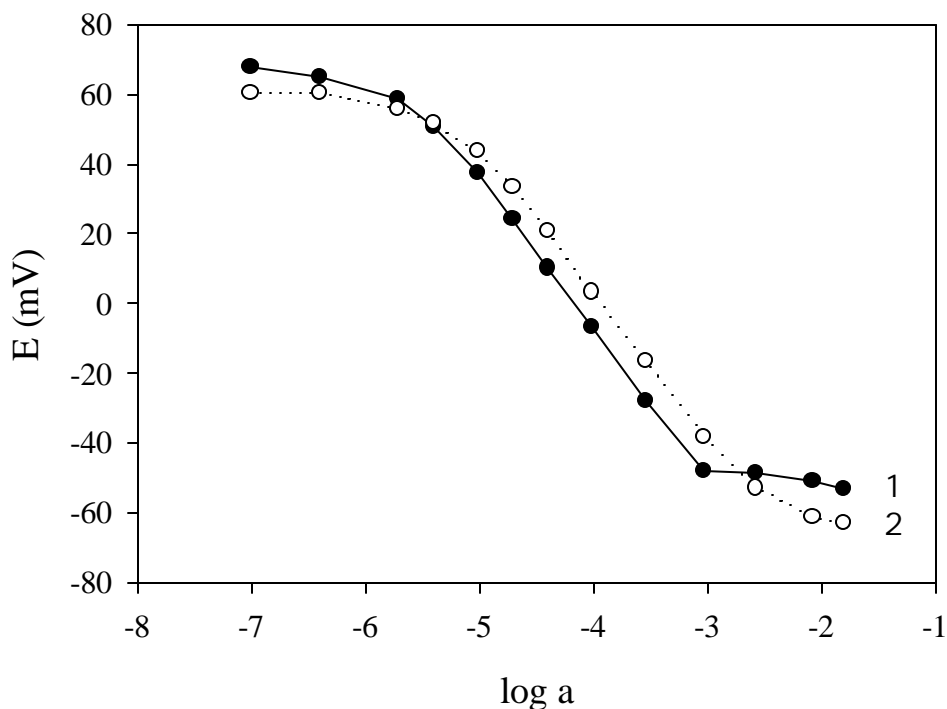


Figura 13

Calibratges típics efectuats amb la membrana A: (1) dodecilsulfat i (2) dodecilbenzesulfonat. En el primer cas pot observar-se amb claredat la zona de concentracions on té lloc la formació de micelles, el que permet una determinació indirecta del valor de la CMC en aquest medi i per aquest tensioactiu.

A partir d'aquests calibratges es determinen alguns paràmetres bàsics com:

U la sensibilitat, corresponent al pendent de la recta d'ajust en la zona lineal,

U el límit pràctic de detecció, trobat a partir de l'extrapolació de la zona lineal central i el valor de potencial corresponent al fons del medi sense ió principal,

U l'interval de concentracions en el que es manté la correspondència lineal entre el potencial mesurat i el logaritme de la concentració de l'ió (model nernstià),

U el valor de la concentració micel·lar crítica, que es manifesta per una curvatura en els valors de concentracions superiors, com a conseqüència de la disminució de la concentració efectiva d'espècie en el medi, i,

U una estimació de l'estat de la membrana, ja que el patró de variació d'aquests paràmetres al llarg del temps d'estudi és un indicatiu del correcte funcionament de les membranes i pot determinar tant la reproductibilitat dels resultats (una mesura de la robustesa dels elèctrodes preparats) com el temps de vida útil d'aquestes. De fet, el manteniment de les característiques de funcionament s'observa, habitualment, amb la constància de la sensibilitat i del límit de detecció de les membranes [12].

Els valors trobats experimentalment han estat determinats en un medi TISAB, proper a possibles situacions reals en què podrien trobar-se les membranes. En aquest sentit, l'anàlisi que hem de fer de les dades és comparativa i cal interpretar-la tant en relació al medi de treball emprat com a la diferent velocitat de resposta dels diferents sensors.

D'una forma global, la resposta de cada membrana és independent del tensioactiu avaluat. Així, amb els calibratges efectuats amb dodecilbenzesulfonat, s'obtenen valors crítics dels límits inferiors de resposta lineal i del límit pràctic de detecció a concentracions superiors de treball, respecte de l'anió dodecilsulfat. En canvi, l'interval de treball és més gran, com a conseqüència de l'aparició de la concentració micel·lar crítica a menors concentracions en el cas del DS^- .

En conjunt i considerant les diferents unitats preparades, les sensibilitats estan incloses dins de l'interval 40-65 mV/pDBS⁻ i 40-50 mV/pDS⁻ i els límits de detecció estan fixats pels intervals $3.8 < pDBS^- < 5.2$ i $4.3 < DS^- < 5.3$.

Cal destacar, igualment, la bona concordança en la resposta mitjana que s'ha obtingut entre les diferents unitats, que prova com el procés de construcció és perfectament reproducible.

temps de resposta

El temps de resposta, és en canvi, una característica més diferenciadora entre els elèctrodes estudiats i pot ser de rellevància per a algunes aplicacions posteriors.

El paràmetre avaluat contempla el temps necessari per tal d'assolir un 90 % de la resposta final estacionària quan les membranes són sotmeses a un salt controlat

de concentracions. Aquest paràmetre, com en el cas anterior, va ser avaluat en un medi TISAB i per als mateixos dos tensioactius patrons (figura 14).

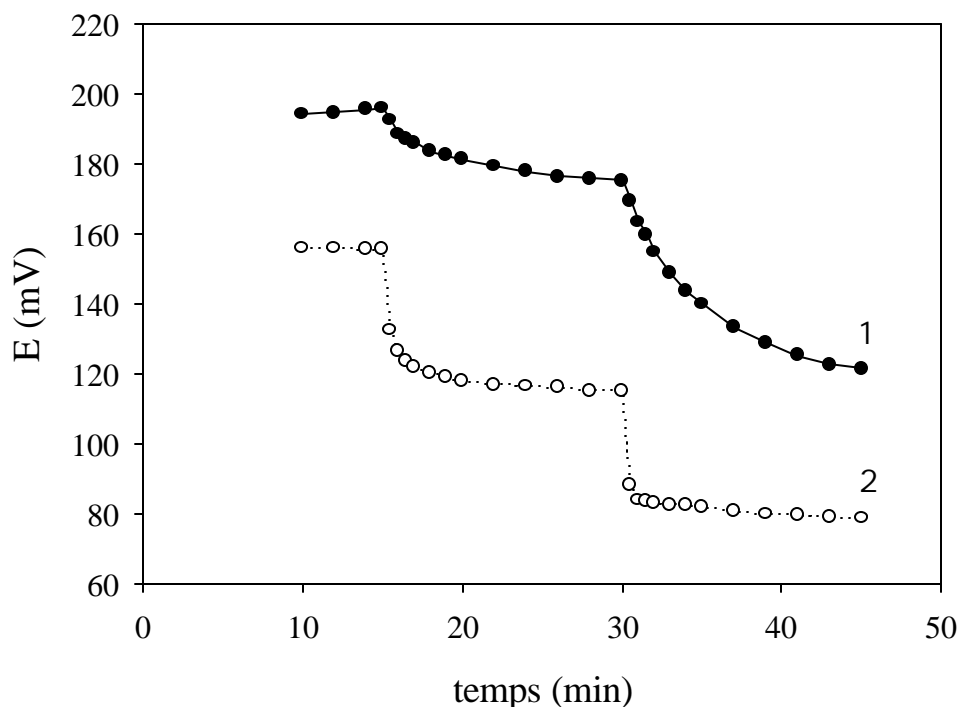


Figura 14

Estudi del temps de resposta de la membrana B a diferents tensioactius: (1) Dodecilbenzesulfonat i (2) dodecilsulfat. En aquest cas, la membrana B mostra una lenta resposta al dodecilbenzesulfonat i, en les mateixes condicions, un temps de resposta relativament curt davant el dodecilsulfat.

En la figura anterior s'observen tres zones estables del potencial. A baixes concentracions, en un medi controlat de força iònica i pH, sense tensioactiu, la lectura s'estabilitza durant els deu minuts inicials. Una primera addició de l'espècie principal fixa el nivell de tensioactiu a $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L aproximadament. Després d'estabilitzar-se el potencial, es realitza una segona addició del patró concentrat de tensioactiu fins a modificar la concentració de la solució a $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, aproximadament. Aquest ha estat el salt seleccionat per seguir les característiques dinàmiques de resposta de les diferents membranes.

Les característiques dinàmiques de resposta varien força entre les diferents membranes assajades, apareixent, al mateix temps, diferències quant el comportament davant del tipus d'anió tensioactiu. Els temps de resposta trobats per a cada tensioactiu podrien estar relacionats amb els límits de detecció de les membranes: a valors de velocitats de resposta elevats, semblen correspondre menors límits de detecció. Aquesta observació ja ha estat comentada per altres autors durant el treball amb alguns elèctrodes selectius [24]. Aquests valors ($t_{r90\%}$)

per a les diferents membranes oscil·len entre els 4.1 i 10.1 min per al DBS⁻ i entre 3.2 i 8.5 per al DS⁻.

pH

El marge útil de pH en el qual poden treballar les membranes és una característica important, atès que sovint cal condicionar les mostres en medis d'acidesa especificada, abans de procedir a la seva determinació.

L'estabilitat de la resposta enfront del pH s'avalua mitjançant els diagrames potencial/pH, anomenats de Reilley. Aquestes representacions ens poden informar, també, sobre la presència de possibles equilibris en solució que modifiquin la concentració efectiva de l'espècie a determinar i, simultàniament, de la possible presència d'espècies interferents.

Va ser estudiada l'estabilitat de la resposta enfront del pH per part de les membranes construïdes i de l'elèctrode comercial de tensioactius *Orion*.

La figura 15 mostra els resultats obtinguts al llarg d'un ampli interval de valors de pH.

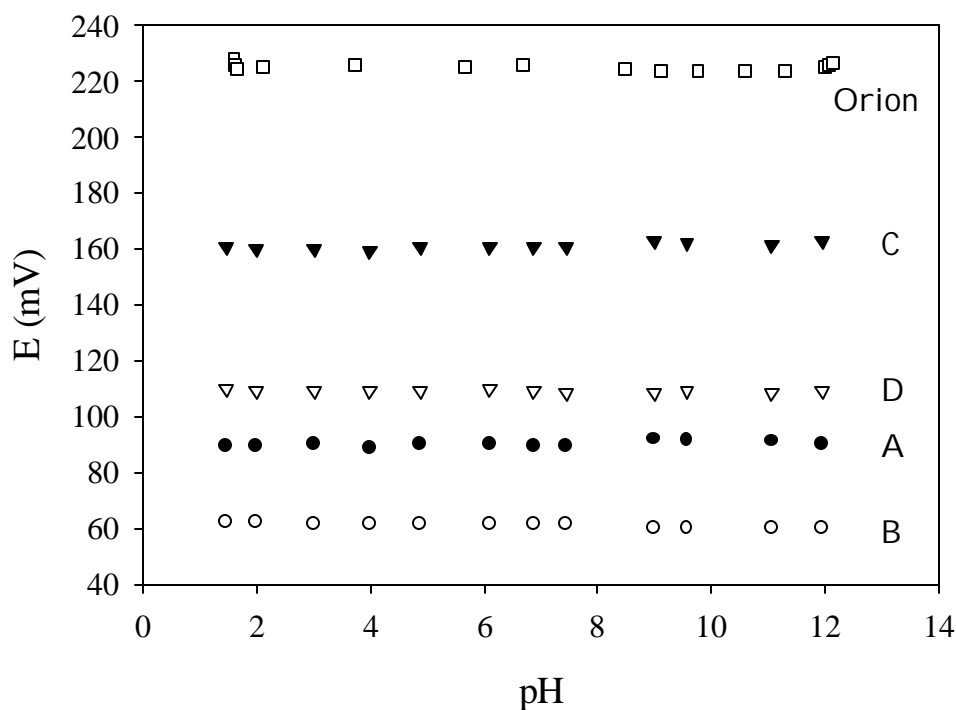


Figura 15

Diagrames de Reilley corresponents a les membranes estudiades A, B, C, D i a l'elèctrode de tensioactius *Orion* 93-42.

Totes les membranes mostren una similar estabilitat davant del pH. En tots els casos, les oscil·lacions del potencial no varien en més de 2 mV al voltant del valor

mig estabilitzat per a cada membrana. Únicament, en el cas de l'elèctrode comercial, s'observa com a pH molt àcids i bàsics el potencial s'inestabilitza.

En qualsevol cas, les membranes poden ser emprades al llarg d'un ampli interval de valors de pH, entre 1.5 i 12 unitats. Aquest rang de pH coincideix plenament amb el que publiquen diferents autors, quan treballen amb membranes plastificades de PVC per a d'altres ions [25-26]. Aquesta coincidència pot relacionar-se amb possibles limitacions atribuïbles a la pròpia matriu inert habitualment triada (PVC).

interferències

Fou estudiat l'efecte que produïen diferents ions sobre la resposta de les membranes, amb el mètode de les solucions mesclades. Cada ió fou avaluat a un nivell determinat de concentració, segons l'ordre de magnitud del grau d'interferència previsible.

Molts treballs de caracterització o aplicació de noves membranes no solen donar dades sobre estudis d'interferència i, a més, la comparació entre valors de coeficients de selectivitat potenciomètrica és difícil. Hi ha una gran diversitat de variants per determinar-los i sovint els autors empren diferents condicions experimentals.

Van ser seleccionats com a interferents per a aquest estudi alguns anions inorgànics habituals, com clorur, sulfat, nitrat i hidrogencarbonat, així com el medi de calibratge utilitzat. També es va estudiar l'efecte d'algunes espècies del fosfat, atès que molts productes comercials detergents les incorporen per augmentar el seu poder netejador. El perclorat, tot i ser una espècie poc freqüent, té un comportament altament interferent en la majoria de les membranes i sol ser incorporat en la major part dels estudis de selectivitat. Finalment, va ser avaluada la resposta enfront d'alguns anions tensioactius (figura 16).

Podem considerar que totes les membranes assajades en aquest estudi mostren un comportament similar i, en general, presenten un nivell menor d'interferències al descrit per altres autors [5, 27-30].

Pot ser destacat com anions relativament freqüents com el clorur o el sulfat són poc interferents, així com la baixa interferència del TISAB com a medi de treball. D'altra banda, només el nitrat i perclorat (figura 17) poden ser considerats com a interferents importants, tal com s'observa en membranes d'aquest tipus.

Quant als anions tensioactius, les membranes mostren coeficients de selectivitat propers a la unitat. Aquest fet, tot i que limita la quantificació de l'ió principal tensioactiu en presència d'altres anions detergents, permet que aquests elèctrodes resultin molt atractius per a la determinació global d'aquest grup de substàncies o per a la determinació particular de diversos analits tensioactius. L'acció interferent del dodecilsulfat es mostra a la figura 17.

De forma addicional, la particular composició de les membranes, que inclou en el material sensor parells iònics formats per sals d'amoni quaternàries, facilita la resposta d'aquestes a cations tensioactius.

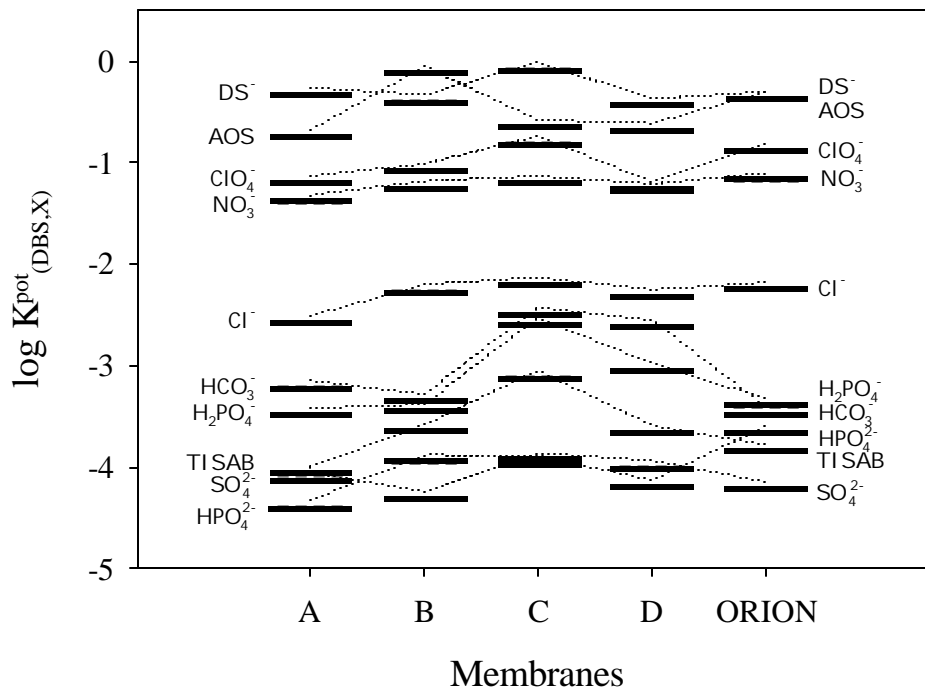


Figura 16

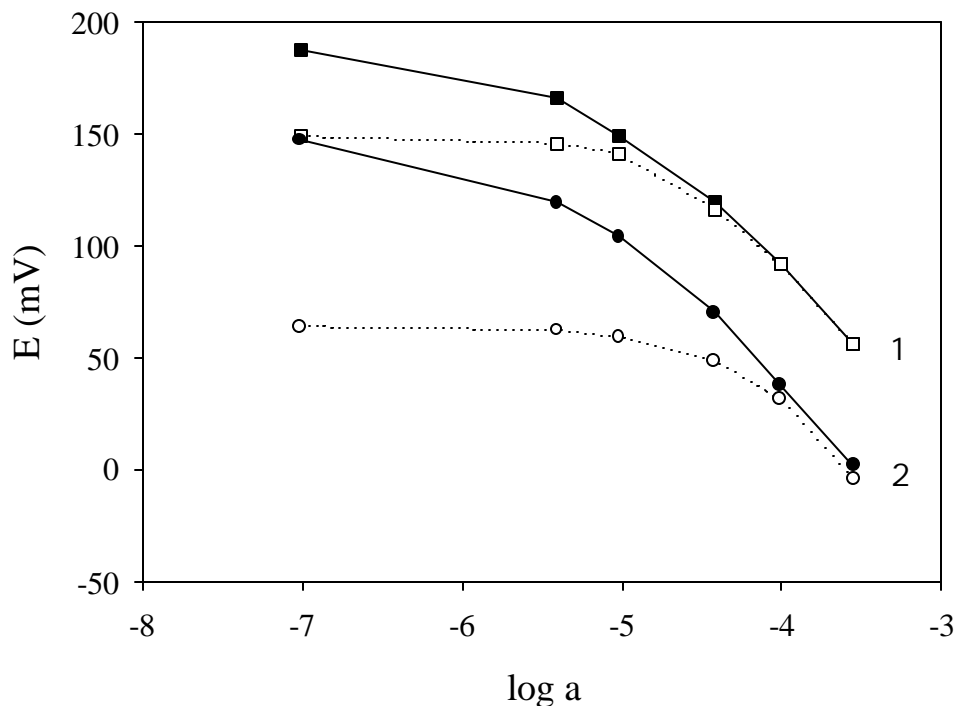
Coefficients de selectivitat potenciomètrica trobats per a les diferents membranes.

Les possibilitats d'aplicació d'aquests elèctrodes selectius a cations tensioactius, entre altres possibles espècies catióniques, resta pendent d'un estudi posterior. A títol d'exemple, en la figura 18, s'inclou la resposta obtinguda amb dos patrons emprats en la determinació potenciomètrica d'anions tensioactius, Hy^+ i HDTMA^+ .

selecció de les millors membranes

L'elecció de les membranes més idònies hauria d'establir-se en funció de la propietat que hom vulgui destacar d'elles. Per a un ús general, però, és possible una presa de decisió més objectiva si es ponderen igualment una diversitat de factors, tots ells relacionats amb qualitats desitjables en la membrana. En base a aquesta idea, han estat seleccionats els següents paràmetres de comparació:

U la sensibilitat, determinada a partir del pendent mig dels calibratges efectuats per les diferents unitats de cada membrana, respecte del DBS^- i DS^- ,

**Figura 17**

Avaluació de la interferència d'alguns anions.

- (1) Membrana C. Fons emprats: línia contínua, aigua destil·lada; línia de punts $[\text{ClO}_4^-] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 (2) Membrana B: Fons emprats: línia contínua, aigua destil·lada; línia de punts $[\text{DS}^-] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

U la variació dels pendents mitjans al llarg del temps, com a una mesura indirecta de la reproductibilitat de la resposta de cada membrana i la seva robustesa,

U el límit de detecció, determinat igualment a partir dels mateixos calibratges anteriors,

U el compliment del model nernstià, expressat com el coeficient de correlació de la recta d'ajust entre els potencials experimentals i el logaritme de les concentracions de les espècies,

U el temps de resposta, avaluat en les condicions expressades,

U la selectivitat a anions inorgànics, a partir dels coeficients de selectivitat i, finalment,

U la resposta a altres anions tensioactius, avaluada d'igual forma.

Altres factors, igualment importants, com el temps de vida de les membranes o el rang de pH treball, no han estat considerats ja que no s'observen diferències notables entre les membranes.

La quantificació de cada una d'aquestes propietats s'ha realitzat tenint en compte dues premisses. En primer lloc, és necessari que els paràmetres estiguin definits de forma que augmentin amb la idoneïtat de la propietat que volen representar⁴. Un segon aspecte a considerar és que les escales numèriques en les que es mesuren els paràmetres i les seves unitats són diferents, el que inhabilita la comparació directa.

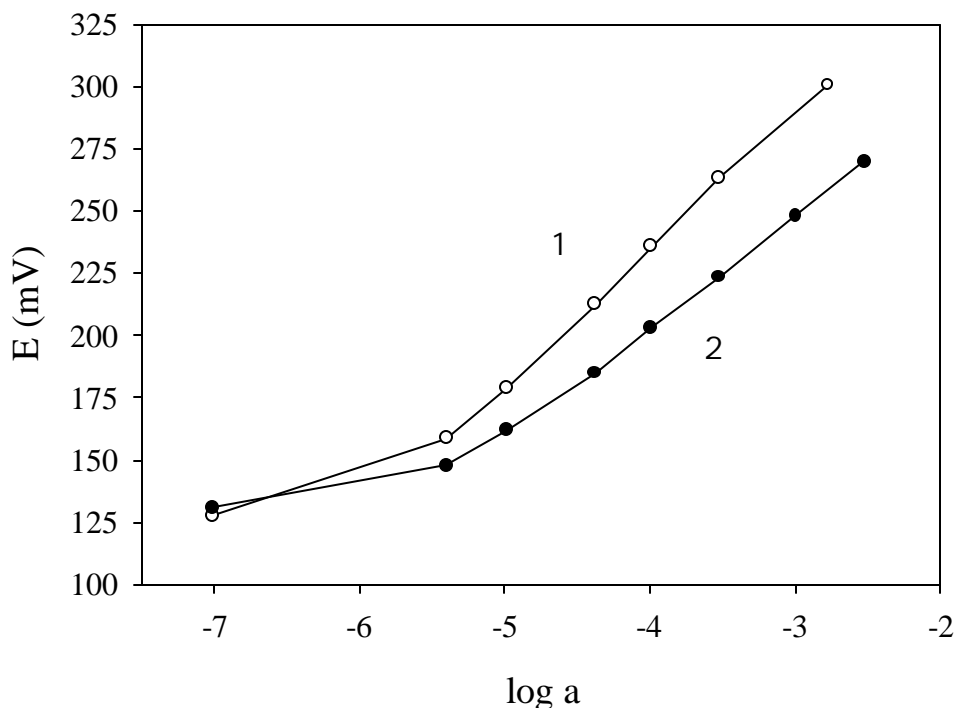


Figura 18

Resposta de la membrana B a diferents espècies tensioactives catòniques: (1) Hyamine i (2) hexadeciltrimetilamoni.

Una possible solució a les dificultats anteriors consisteix en normalitzar els valors mitjans representatius de les membranes, atenent al valor mitjà i a la desviació estàndard de cada sèrie, d'acord a l'expressió:

$$\text{valor normalitzat} = \frac{\text{valor experimental} - \text{valor mig}}{\text{desviació estàndard}}$$

En aquesta nova escala, el valor zero correspondrà a un comportament mitjà i els valors positius i negatius a situacions tant més desitjables o no com més gran sigui el valor absolut corresponent.

⁴ Per exemple, en un elèctrode és interessant un valor alt de linealitat però simultàniament un baix temps de resposta. Tots els paràmetres haurien d'estar definits en un sentit igualment proporcional.

A mode de resum, la taula 3 mostra els valors dels paràmetres normalitzats i permet entreveure les propietats més destacables per a cada membrana, sempre en termes relatius.

Taula 3

Propietats normalitzades corresponents a les membranes estudiades: (P1) Sensibilitat; (P2) reproductibilitat; (P3) límit de detecció; (P4) linealitat; (P5) temps de resposta; (P6) interferència d'anions inorgànics i (P7) resposta a altres anions tensioactius. Per a cada propietat es remarca el valor més alt (verd) i baix (rosa fúcsia) de la sèrie.

Membrana	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Σ
A	-0.74	1.04	1.28	0.98	1.78	1.31	-1.06	4.60
B	1.21	1.22	-1.22	-1.68	0.13	0.43	1.41	1.50
C	-1.03	-0.11	0.74	0.84	-0.20	-1.73	0.44	-1.05
D	-0.66	-1.32	-1.11	-0.56	-0.48	-0.21	-1.23	-5.57
Orion	1.22	-0.83	0.30	0.42	-1.24	0.20	0.44	0.52

Tot i que podria suggerir-se alguna possible correlació entre algunes de les variables, no sembla existir una raó que ho justifiqui. En general, els paràmetres no estan gaire relacionats entre si, ja que mesuren propietats independents.

A partir de les dades de les que es disposa, resulta difícil efectuar comparacions entre les diferents membranes atenent a la particular composició de cada una d'elles. Únicament l'efecte del catió s'observa clarament entre els parells que incorporen THA^+ o TDA^+ , on la diferència entre els cations d'amoni quaternari consisteix en la longitud dels substituents. En aquest cas, amb l'augment de la massa molecular s'obtenen millors característiques generals.

De les quatre membranes preparades en el treball, les dues primeres presenten els millors comportaments respecte a les propietats estudiades. La membrana A (TDA^+ DBS^-) destaca clarament sobre la resta del grup per aportar la resposta més ràpida i la millor selectivitat enfront a altres ions inorgànics. També presenta els millors límits de detecció i linealitats de calibratge. En segon lloc, la membrana B (Hy^+ DBS^-) presenta les millors respostes a d'altres anions tensioactius i un bon manteniment de la resposta al llarg del seu temps de vida. Com a contrapartida, però, presenta els menors límits de detecció i graus de linealitat. Quant a les altres dues membranes, la C (THA^+ DBS^-), tot i presentar comparativament la pitjor selectivitat respecte a altres anions inorgànics i la menor sensibilitat de calibratge, globalment ha de ser considerada superior a la darrera membrana, la D (HMTMA^+ DBS^-), que clarament presenta un comportament general inferior. La membrana corresponent a l'elèctrode comercial mostra unes característiques lleugerament superiors al comportament mitjà de les membranes preparades, però, tot i disposar de les millors sensibilitats, la seva baixa reproductibilitat i, en particular, el seu temps de resposta excessiu, la fan clarament inferior a la membrana B i, sobretot, a la membrana A.

Les dues aplicacions previstes per a aquestes membranes consisteixen en el disseny de sistemes d'anàlisi per injecció en flux i en la realització de determinacions potenciomètriques de mostres comercials. Per al primer cas sembla recomanable el treball amb membranes que presentin un ràpida resposta i per al segon tant una bona sensibilitat com una selectivitat superior cap a altres anions tensioactius. A part de considerar aquests requisits particulars, l'experiència ens ha mostrat que el comportament de les membranes és més complex i depèn, més aviat, de l'obtenció d'un bon perfil general en la resposta.

2.3.4. Optimització de la membrana seleccionada

La membrana A, després de resultar la més idònia per a aplicacions generals en l'estudi comparatiu anterior, va ser novament estudiada per tal d'optimitzar la seva formulació i, alhora, determinar les seves característiques intrínseques.

En aquesta fase del treball van ser preparades noves unitats per a així assegurar que ni el temps de vida de les membranes ni la influència de possibles estudis anteriors podien incidir en l'avaluació dels paràmetres propis. De fet, no es podia descartar que els continus calibratges anteriors no haguessin provocat, sobre les unitats estudiades, una pèrdua parcial d'alguns dels components de la membrana i, més en concret, que els estudis de selectivitat amb ions especialment interferents no haguessin alterat la seva composició.

A diferència de l'etapa anterior, marcada per la comparació entre les noves membranes i la corresponent a l'elèctrode comercial, el medi d'avaluació emprat durant els calibratges i en la determinació de les característiques dinàmiques de la resposta va estar constituït únicament per aigua bidestil·lada.

Van ser preparades diverses composicions de la membrana seleccionada, mantenint constant la relació entre el plastificant i el polímer per tal d'assegurar l'obtenció d'idèntiques propietats mecàniques en el revestiment (taula 4).

Taula 4

Descripció de les formulacions estudiades per tal d'establir la influència de la concentració del ionòfor.

Membrana	% sensor ¹	% plastificant	% PVC
A1	1	66	33
A2	5	63	32
A3	10	60	30

¹ Tots els percentatges estan expressats en relació en pes.

Seguint el procediment ja descrit en la preparació dels dispositius, van ser construïdes tres unitats per a cada composició, aplicant les diferents membranes sobre cossos d'elèctrodes *all-solid-state*.

L'avaluació de les membranes es va centrar en el seguiment de les variables derivades de les sèries de calibratges, en particular el valor de la sensibilitat, el límit de detecció i el grau de linealitat (figura 19).



Figura 19

Muntatge experimental emprat durant els calibratges efectuats a DBS^- i DS^- . Els components bàsics inclouen un potenciòmetre (amb una precisió de 0.1 mV), un commutador de 6 posicions, un agitador magnètic i un cronòmetre (per tal de realitzar les addicions de patrons i la presa de mesures a temps controlats).

Anàlogament, i per tal d'observar l'efecte dels possibles interferents presents en les mostres reals, es van realitzar altres sèries de calibratges però en presència d'un fons de clorur, un anió prou comú i alhora interferent, tal com havia quedat mostrat a partir d'estudis anteriors.

Les taules 5 i 6 resumeixen els valors trobats al llarg de les sèries de calibratges comentades.

Pot observar-se com la resposta a dodecilbenzenesulfonat, constituent de la membrana, és pràcticament la previsible teòricament. D'igual forma, tal com apuntaven les dades preliminars, la membrana respon amb una certa eficàcia a

d'altres anions tensioactius relacionats estructuralment amb l'ió principal, encara que de forma subnornstiana.

Taula 5

Estudi de la resposta de les membranes a dos anions tensioactius diferents: DBS⁻ i DS⁻.

Tensioactiu	Composició de la membrana	n	- Sensibilitat (mV/dècada)	pLD (mol/L)	- r
NaDBS	A1	36	59.7 (1.1)	6.45 (0.19)	> 0.9982
	A2	33	56.1 (1.4)	6.35 (0.05)	> 0.9983
	A3	34	58.8 (2.0)	6.41 (0.06)	> 0.9990
NaDS	A1	15	51.2 (0.25)	6.36 (0.028)	> 0.9991
	A2	15	50.5 (0.17)	6.37 (0.007)	> 0.9993
	A3	14	49.9 (0.43)	6.37 (0.028)	> 0.9990

Les dades presentades corresponen als valors mitjans dels calibratges, efectuats sobre un fons d'aigua bidestil·lada, amb tres unitats diferents per a cada composició. S'indica, ordenament, el nombre de calibratges n , el valor del pendent de calibratge s , el límit de detecció pLD (en forma de $-\log$) i, finalment, el coeficient de regressió r . Entre parèntesis, es presenta la desviació estàndard de cada sèrie de valors.

Taula 6

Estudi de l'efecte de l'ió clorur sobre la resposta de les membranes.

Tensioactiu	Composició de la membrana	n	- Sensibilitat (mV/dècada)	pLD (mol/L)	- r
NaDBS	A1	4	59.0 (8.3)	6.47 (0.14)	> 0.9987
	A2	4	47.3 (6.1)	6.32 (0.08)	> 0.9990
	A3	4	47.2 (5.1)	6.31 (0.14)	> 0.9984
NaDS	A1	5	49.7 (2.8)	6.47 (0.21)	> 0.9992
	A2	5	50.6 (2.9)	6.35 (0.20)	> 0.9992
	A3	5	48.2 (3.7)	6.49 (0.15)	> 0.9992

Les dades presentades corresponen als valors mitjans dels calibratges, efectuats sobre un fons 1mM de NaCl, amb tres unitats diferents per a cada composició. S'indica, ordenament, el nombre de calibratges n , el valor del pendent de calibratge s , el límit de detecció pLD (en forma de $-\log$) i, finalment, el coeficient de regressió r . Entre parèntesis, es presenta la desviació estàndard de cada sèrie de valors.

L'evolució de les dades dels calibratges també confirmen, com en un estudi anterior, un acceptable manteniment de les característiques bàsiques del dispositiu al llarg del temps, el que suggereix un temps de vida per a les membranes superior al període estudiat. Aquest bon comportament es concreta en

la variació de caràcter aleatori dels valors de sensibilitat i límit de detecció al voltant d'un valor mitjà representatiu de la sèrie, sense que globalment es detecti una tendència a la pèrdua d'aquestes característiques (figura 20).

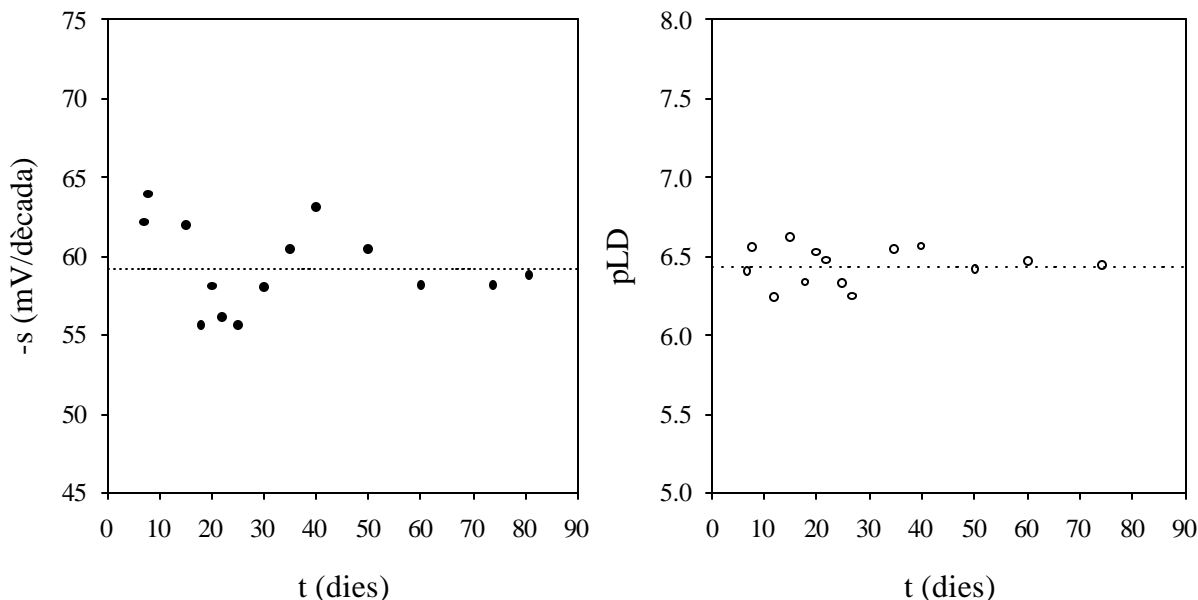


Figura 20

Evolució del valor de la sensibilitat (esquerra) i del límit de detecció (dreta) per a una de les unitats construïdes i revestides de la membrana A1, al llarg de la sèrie de calibratges.

També es van establir els corresponents temps de resposta per a diversos anions tensioactius (DBS^- i DS^-), però ara en un medi constituït únicament per solucions patrons dels ions considerats. En aquest cas, les petites diferències observades entre les composicions cauen dins de la pròpia incertesa associada a les mesures experimentals, pel que no poden ser considerades com a rellevants (figura 21).

El comportament descrit per al dodecilbenzensulfonat va ser el mateix en l'estudi de les solucions de DS^- , on tampoc apareixen diferències notables entre els valors de temps de resposta trobats per a les diferents composicions ($t_{90\%} \approx 0.450$ min; $t_{95\%} \approx 0.475$ min)

D'aquesta fase del treball podem concloure el següent:

U Tant el límit de detecció o el grau de linealitat no varien apreciablement amb la concentració del ionòfor dins la membrana.

U Les variacions observades quant a la reproductibilitat de la sensibilitat al llarg de la sèrie de calibratges (com a una mesura indirecta de la reproductibilitat del sensor) no semblen ser prou significatives i requeririen de l'estudi de més

composicions diferents per tal d'establir una possible correlació entre aquesta variable i la composició de la membrana.

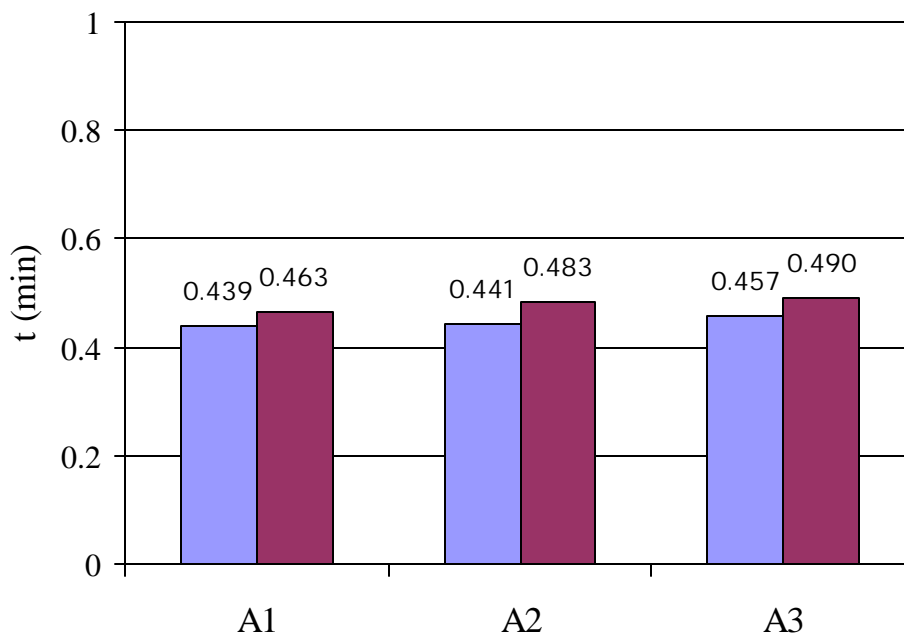


Figura 21

Variació del temps de resposta per a DBS^- en les membranes estudiades. Per a cada cas, les columnes a esquerra i a dreta corresponen als temps de resposta calculats per al 90 i 95 % del salt màxim de potencial en les condicions de l'assaig. Cada valor representat correspon al valor mig d'un total de 15 assaigs a partir de les tres unitats preparades

- U Únicament és destacable la modificació que té lloc en la resposta de les membranes en l'estudi comparatiu amb el medi interferent. En aquest cas, en augmentar la proporció d'ionòfor en la formulació, l'efecte de l'ió clorur es manifesta de forma més evident, disminuint la sensibilitat de la membrana i la seva reproductibilitat. Aquesta observació és justificable, possiblement, per la competència que podria arribar a establir-se entre l'anió DBS^- i el Cl^- en la membrana que, en última instància, podria comportar una modificació de la seva composició al llarg del seu temps de vida.
- U Els temps de resposta trobats per a les diferents composicions són del mateix ordre, sense aparèixer una diferència destacable entre els anions tensioactius estudiats.
- U Tot i que el comportament de les membranes és semblant davant de solucions patrons d'anions tensioactius, la possible presència d'interferents en futures aplicacions per a mostres reals recomana la utilització de la composició A1 caracteritzada per incloure un 1% (p/p) del ionòfor en la membrana.

U Els paràmetres característics de la membrana que presenta la composició seleccionada són:

sensibilitat, s	- 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, t _{95%}	0.46 min
interval de pH de treball	2 < pH < 12

U Quant a la selectivitat de la membrana, ja ha estat mostrat anteriorment com el seu grau de selectivitat és perfectament coherent amb el comportament general previst per la sèrie de Hofmeister [31]:



2.3.5. Valoracions automàtiques de mostres industrials

En aquesta aplicació, recollida en una de les publicacions annexades en aquesta Memòria [32], es va procedir a l'anàlisi volumètrica de diverses mostres tensioactives aniòniques d'origen industrial, incloent alquilbenzesulfonats, alquilsulfats, α -olefines sulfatades, alquil-èter sulfats i sulfosuccinats. En el procediment experimental posat a punt, els elèctrodes selectius són emprats únicament com a indicadors instrumentals del punt final de la valoració.

Inicialment, les valoracions van ser realitzades de forma manual, per tal de controlar el nombre i el volum de les addicions, així com el temps d'estabilització del potencial resultant. En aquesta fase inicial es va seleccionar el tipus de reactiu valorant, els nivells de concentració òptims tant de l'agent valorant com de la mostra i, finalment, les famílies de tensioactius aniònics més adients per a la determinació i mitjançant la tècnica potenciomètrica. Una vegada establertes les condicions experimentals més favorables, es va procedir a l'anàlisi de les mostres reals mitjançant un procediment automàtic, en el que a partir de certs criteris d'estabilització de la resposta, el valorador comercial fixava el tipus i nombre d'addicions del reactiu valorant.

L'estudi va finalitzar amb la comparació, a partir de tècniques estadístiques, dels valors de concentració obtinguts pel nou mètode potenciomètric i per un mètode de referència, la volumetria en dues fases d'Epton.

Mètode experimental

Es condicionen prèviament els elèctrodes en una solució patró de NaDBS 1.0 · 10⁻⁴ mol/L durant 15 minuts i, després, es netegen amb aigua destil·lada.

En la valoració manual, els elèctrodes s'introdueixen en el recipient de valoració que conté una quantitat de tensioactiu aniònic adequada al volum d'agent valorant que es vol consumir. Amb la bureta s'afegeixen petis volums del reactiu valorant (finalment Hyamine 1622 de concentració $4.00 \cdot 10^{-4}$ mol/L) i es procedeix a prendre les lectures estabilitzades de potencial. Una vegada efectuada la valoració, els elèctrodes es netegen amb aigua bidestil·lada i es reserven en sec.

En la valoració automàtica, el procediment és similar però s'utilitza una bureta automàtica (*Crison* microBUR 2030) que efectua les noves addicions de reactiu quan el mòdul de control considera que les lectures són estables segons els criteris programats d'estabilitat.

Les dades de caracterització de les membranes van mostrar com els elèctrodes poden treballar dins del rang 2-12 de pH. Tanmateix, per tal de seguir les recomanacions de procediments normalitzats ja existents [33], coincidents, a més, amb les recomanacions d'utilització de l'elèctrode comercial *Orion* 93-42, les valoracions van ser realitzades en un medi de valoració mitjanament àcid. Van ser estudiats per aquest motiu dues solucions tampons de pH, una de citrat pH = 3.0 (àcid cítric + dihidrogencitrat) i una altra de fosfat pH = 2.2 (àcid fosfòric + dihidrogenfosfat), de les que, finalment, va ser seleccionada la solució de fosfat per proporcionar millors corbes de valoració, segurament per problemes relacionats amb un efecte d'histèresi diferent per a cada un dels medis.

Selecció de l'agent valorant

El paper del reactiu valorant és extraordinàriament important en la valoració potenciomètrica dels anions tensioactius. La seva missió és conduir a la separació de l'analit: a l'augmentar la tendència a completar-se aquesta reacció de precipitació, augmentarà la diferència de potencial entre l'inici i la finalització de la valoració [34].

Tot i que en l'actualitat hi ha disponibles nous reactius per a la valoració d'anions tensioactius (és el cas de TEGOtrant^R), en el moment d'efectuar aquest treball pràcticament els únics reactius patrons de tensioactius catiónics reconeguts eren el bromur d'hexadeciltrimetilamoni (també conegut com bromur de cetiltrimetilamoni) i, amb més extensió, la Hyamine 1622.

La primera part del treball va consistir en seleccionar el reactiu valorant més adient, tenint en compte, bàsicament, la forma de la corba de valoració proporcionada i la magnitud del salt de potencial ocasionat, que podia resultar crític en l'avaluació satisfactòria de concentracions més petites de mostra.

Amb la utilització d'ambdós reactius patrons es van obtenir les corbes previsibles, sense un soroll apreciable incorporat a les mesures de potencial. A més, els assaigs preliminars efectuats amb solucions patró de dodecilsulfat de sodi no van mostrar diferència significativa en els valors d'exactitud i precisió al llarg de les sèries de comparació (tests t i F, amb $P = 0.05$).

A tall d'exemple, en la figura 22 es presenten dues valoracions potenciomètriques que utilitzen una mateixa quantitat de NaDS, efectuades amb solucions dels dos agents valorants a estudiar, de concentració idèntica.

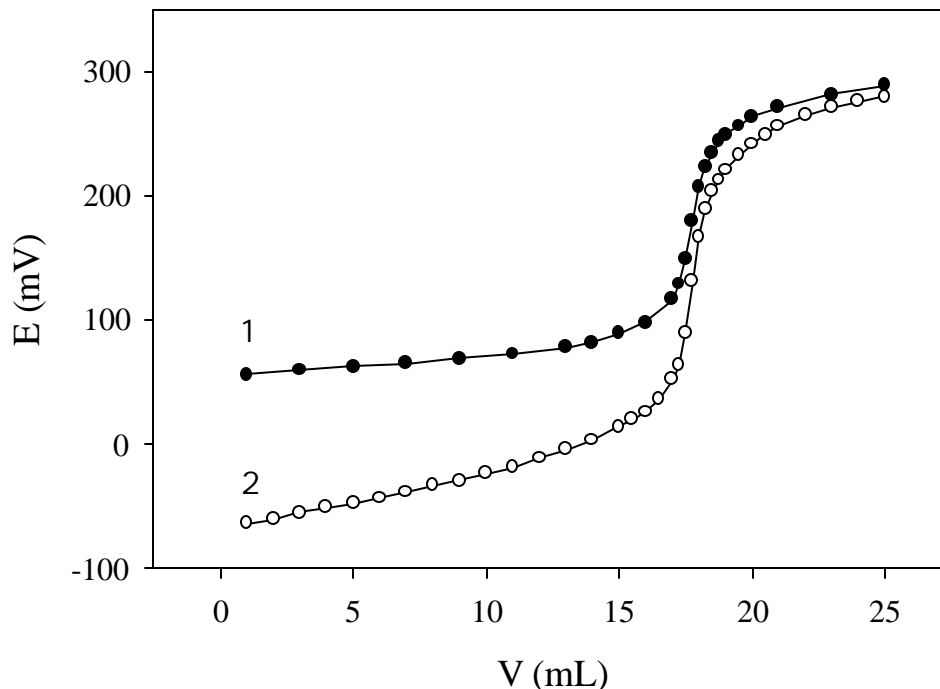


Figura 22

Valoracions d'una mateixa quantitat de NaDS amb solucions de la mateixa concentració d'agents valorants diferents: (1) bromur d'hexadeciltrimetilamoni i (2) Hyamine 1622.

Pot observar-se com el salt en el cas de la Hyamine és d'uns 200 mV mentre amb el hexadeciltrimetilamoni és d'uns 150 mV. Per aquesta raó, l'agent valorant més adequat és la Hyamine, encara que no es podria descartar la utilització de l'hexadeciltrimetilamoni en mostres de concentració suficientment elevada. Addicionalment, la Hyamine és un reactiu recomanat en els mètodes de referència i es pot obtenir amb facilitat i amb un grau de puresa adequat.

Estudi dels nivells de concentració

La forma més habitual de determinar el punt final en les valoracions potenciomètriques és a partir del tractament de les dades potencial vs volum afegit, situades dins de l'entorn immediat del punt d'equivalència, on s'assumeix que aquest està localitzat en la zona de màxima variació del pendent.

El procediment anterior implica la programació d'un algorisme de càlcul relativament senzill, incorporat a la major part dels valoradors automàtics, en el que el volum d'equivalència resultant correspon a aquell que anul·la el valor de la

segona derivada del potencial respecte al volum o, per a casos més senzills, en el màxim localitzat de la primera derivada. Altres possibles tractaments de les dades, com els basats en la sostracció múltiple de patró o en els gràfics de Gran, no han estat incorporats encara dins de les possibilitats dels valoradors i es reserven, en la pràctica, als estudis de laboratori.

Com a conseqüència del tractament de les dades experimentals, la seguretat en la determinació del punt d'equivalència i, per tant, l'aplicabilitat de la tècnica potenciomètrica en la valoració, depenen normalment de la forma de la corba i, especialment, de la magnitud del salt de potencial associat a ella.

En condicions favorables, amb l'obtenció de corbes de valoració quasi simètriques i que mostren un acceptable i clar salt de potencial, s'aconsegueixen resultats amb una elevada precisió (sovint inferior al 2 % RSD⁵). En el cas, però, de la determinació de baixes concentracions de l'analit en la mostra, on el salt de potencial pot arribar a ser força reduït, l'elecció dels nivells de concentració de l'agent valorant i de la mostra poden arribar a ser crítics.

Durant el procés de valoració és convenient que l'elèctrode selectiu treballi en la zona de concentracions on la seva resposta és més eficient (encara que no, necessàriament, lineal). Per això, les mostres molt concentrades haurien de diluir-se de forma adequada per situar la seva concentració per sota del valor de la CMC i, en l'altre extrem, les mostres amb una baixa concentració d'analit no haurien de diluir-se excessivament durant el decurs de la valoració.

Una forma de limitar la dilució de les mostres durant el procés de valoració i, alhora, d'augmentar el valor del pendent en la zona del salt de potencial ($\Delta E/\Delta V$) és l'elecció de concentracions elevades per al reactiu de valoració. Cal tenir en compte, també, certes limitacions experimentals relacionades amb la solubilitat del reactiu, la possible formació d'emulsions per a nivells de concentració elevats i, finalment, una escala de treball adequada per a la mesura del volum consumit en la reacció de valoració⁶.

La taula 7 mostra el resultat de les diverses valoracions efectuades emprant solucions patró de Hyamine com a reactiu valorant i solucions patró de NaDBS com a analit, a partir de nivells diferents de concentració.

⁵ Una forma habitual d'expressar la reproductibilitat de les dades d'una sèrie és a partir de la mesura de la dispersió de les dades mitjançant el valor de la seva desviació estàndard relativa en percentatge (RSD, *relative standard deviation*).

⁶ Per exemple, en les valoracions automàtiques les addicions de volum, situades en l'escala dels μL , permeten el treball amb menys quantitat de mostra o amb un nivell superior de concentració de l'agent valorant.

Taula 7

Comparació del salt de potencial resultant en diferents valoracions de solucions de dodecilsulfat emprant Hyamine com a reactiu valorant. La magnitud del salt ha estat avaluada a partir dels potencials corresponents al 90 i al 110 % del punt d'equivalència.

Cas	[Hyamine], mol/L	[NaDBS], mol/L	ΔE , mV
1	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	177.2
2	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	114.0
3	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-5}$	13.3
4	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	27.4
5	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$	11.2
6	$1.00 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$	6.0

Com es pot concloure a partir d'aquestes dades, el salt de potencial depèn fonamentalment del nivell d'analít a valorar, augmentant de forma proporcional a aquest (anàlisi dels casos 1,2,3 o 4,5) i, de forma menys determinant, de la concentració del reactiu valorant (anàlisi dels casos 5,6). En condicions idònies, per tant, és possible la determinació de solucions patró de DBS⁻ dins de l'escala de 10^{-5} M (corresponent a alguns ppm). La situació en l'anàlisi de les mostres reals, degut a la complexitat de les possibles matrius presents, pot arribar a ser força diferent i la concentració mínima detectable amb un nivell de seguretat equivalent pot augmentar, en certs casos, fins a un ordre de magnitud respecte a les solucions patrons.

Influència del tipus d'anió tensioactiu

La major part de les mostres estudiades van proporcionar bones corbes de valoració. Únicament, els tensioactius aniònics comercials basats en alquilfenol poliglicol èter sulfats van presentar problemes de precisió, salts menys pronunciats i soroll associat a la mesura (figura 23). Per a aquestes substàncies també apareixen problemes en la valoració quan s'empra el mètode estàndard, dificultats que poden ser explicades per la complexitat estructural que presenten, en incloure una diversitat funcional, aniònica i no iònica.

Validació del mètode potenciomètric

Ja ha estat mostrat com la valoració potenciomètrica d'anions tensioactius pot solventar alguns dels problemes que afecten al mètode d'Epton, fins ara considerat com a mètode de referència d'aquests productes en l'entorn del control de qualitat industrial. En particular, les tècniques potenciomètriques eviten la utilització de reactius tòxics, redueixen el temps d'anàlisi quan són automatitzades i eliminen la subjectivitat en la determinació del punt final de la reacció.

La validació del mètode potenciomètric va consistir en la comparació dels resultats analítics proporcionats pel mètode de referència i pel mètode proposat. Dins de les mostres assajades, van ser inclosos diversos components tensioactius aniònics,

els quals apareixen en una àmplia diversitat de matrius i nivells de concentració. Com a norma general, van ser efectuades quatre anàlisis independents per a cada mostra seguint el mètode de referència i tres per al mètode proposat.

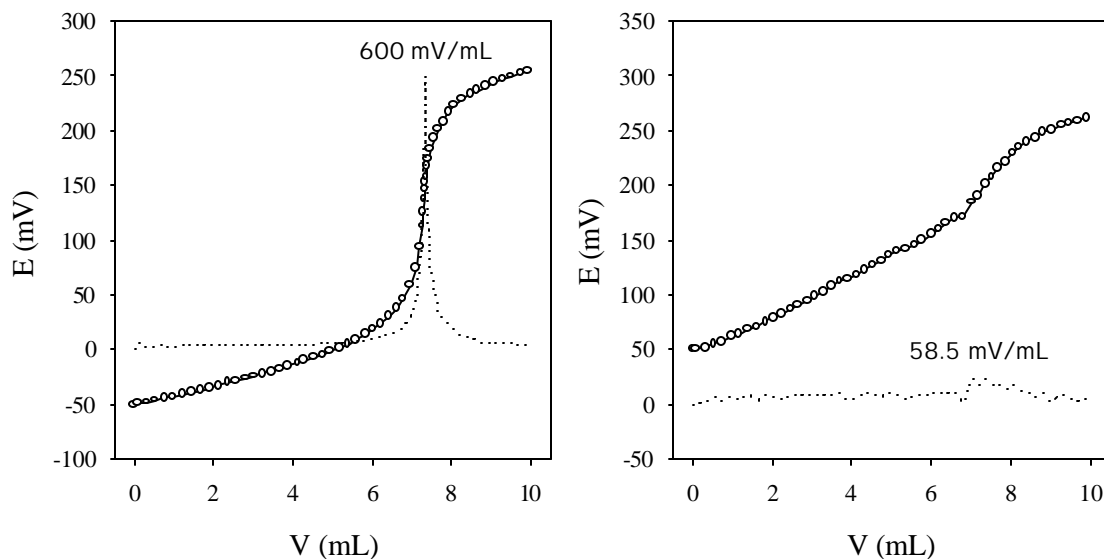


Figura 23

Comparació de les corbes obtingudes amb el valorador automàtic per a diverses mostres comercials d'anions tensioactius (*Rewo Schering España, S.A.*, actualment *Witco España, S.A.*), utilitzant Hyamine 0.004 mol/L com a agent valorant. A l'esquerra, sulfosuccinat (SDBO-70); a la dreta, alquilfenol poliglicol èter sulfat (NOS-9). Les escales emprades en ambdós gràfics són idèntiques per facilitar la comparació.

Per tal d'avaluar la possible diferència dels valors obtinguts en l'aplicació dels mètodes estudiats, va ser inicialment aplicat el test *t* de comparació de sèries amb resultats aparellats [35-36], amb el que no es varen detectar diferències significatives quant als valors obtinguts per ambdós mètodes ($n = 15$; $P = 0.05$; $t_{\text{calculat}} = 2.006$; $t_{\text{tabulat}} = 2.145$).

Posteriorment, es va procedir a l'anàlisi de les dades per regressió [35, 37], comparant per a cada mostra els resultats obtinguts per cada mètode (figura 24).

En la figura anterior, en traç continu es mostra la recta de regressió trobada, pràcticament coincident amb la previsible si els resultats proporcionats per ambdós mètodes fossin coincidents (ordenada a l'origen 0 i pendent 1). Les funcions que relacionen els resultats d'ambdós mètodes estan indicades a la taula 8.

D'aquesta anàlisi de les dades es conclou l'absència de possibles errors sistemàtics o proporcionals per al mètode nou, ja que no es detecta, amb el nivell

de confiança seleccionat, discrepància entre els valors trobats de l'ordenada a l'origen i el pendent i els teòrics corresponents.

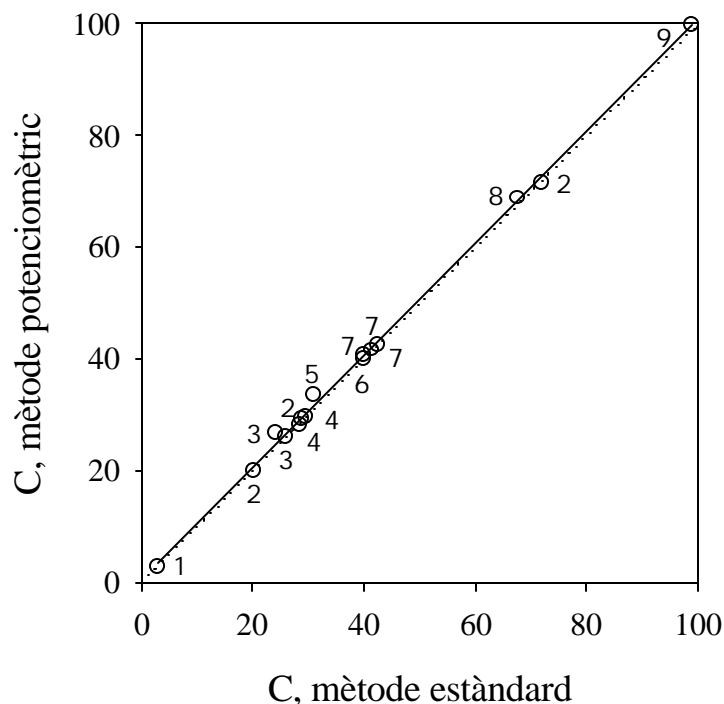


Figura 24

Comparació dels resultats obtinguts per a diverses mostres aniòniques d'origen industrial, emprant el mètode estàndard de valoració en dues fases i el mètode potenciomètric proposat. Identificació de les mostres: (1) sulfosuccinat d'alcohol gras polioxietilat (sal sòdica); (2) dodecilètersulfat de sodi; (3) dodecilsulfat d'amoni; (4) dodecilsulfat de sodi; (5) sulfosuccinat d'alcohol dodecíllic etoxilat; (6) α -olefina sulfatada; (7) dodecilsulfat de trietanolamina; (8) diisooctilsulfosuccinat de sodi i (9) dodecilbenzesulfonat de sodi.

Taula 8

Resum estadístic de la comparació dels mètodes per regressió.

Comparació	ordenada a l'origen	pendent	coeficient de correlació
mètode estàndard = f(mètode nou)	0.2 ± 1.0	1.006 ± 0.023	0.9993
mètode nou = f(mètode estàndard)	-0.1 ± 1.0	0.992 ± 0.022	0.9993

n = 15
nivell de confiança : 95 %

Una vegada confirmada l'exactitud del mètode proposat, es va avaluar la seva repetitivitat en base a l'estudi de diverses sèries cronològiques ($n > 20$), corresponents a valoracions potenciomètriques de solucions patró de NaDS amb Hyamine 0.004 mol/L. La dispersió dels resultats obtinguts al llarg de les sèries, en relació als volums d'equivalència, pot ser considerada com a acceptable, en obtenir-se desviacions estàndards relatives al voltant del 0.15 %. Aquest nivell de dispersió de les dades, és del mateix ordre o millor que l'obtingut recentment per Schulz [34] durant la valoració de diversos alquilsulfats amb elèctrodes comercials o l'indicat per *Orion* en l'equip valorador que integra el seu elèctrode comercial [23].

Les dades obtingudes també confirmen el manteniment de la resposta en els elèctrodes preparats. En aquest cas, els potencials corresponents als punts d'equivalència van presentar una baixa dispersió (RSD = 0.9 %), al mateix temps que la magnitud del salt de potencial en les corbes de valoració obtingudes (calculades entre el 90 i el 110 % del punt d'equivalència) se situava entre els 140 i 145 mV.

2.3.6. Analitzador automatitzat de flux continu

En el moment de la realització d'aquesta part del treball, les aportacions que recollia la bibliografia per a l'anàlisi en flux continu de tensioactius aniònics amb detecció potenciomètrica eren molt limitades [38-40] i no presentaven alternatives genèriques per a una aplicació en el control de mostres de consum o d'origen industrial.

Algunes raons que justificaven aquesta situació estaven relacionades amb els pitjors límits de detecció que solen presentar aquests sistemes respecte a aquells basats en altres tipus de detecció (fet que limitava, per exemple, l'aplicació en l'anàlisi de traces) i, particularment, la inexistència d'elèctrodes integrables en flux que presentessin una robustesa i fiabilitat acceptables. Malgrat això, la utilització de possibles sistemes FIA potenciomètrics per a anions tensioactius no deixava de presentar un potencial interès en afegir, a les possibilitats generals de l'anàlisi en flux continu, la pròpia senzillesa del disseny, conseqüència dels avantatges inherents que presenten els sensors potenciomètrics.

En aquest apartat es recull el disseny i el posterior desenvolupament d'un analitzador automatitzat de flux continu per a mostres tensioactives aniòniques d'origen industrial [41-42], emprant elèctrodes tubulars amb superfície conductora d'epoxi-grafit. La viabilitat de l'aplicació es mostrada mitjançant la monitorització de mesclures d'alquilsulfats (Teepol[®] HB7, de *Shell Chemicals*) en banys de rentats per a planxes metàl·liques, en condicions alcalines.

La metodologia seguida fins a definir el sistema automatitzat final ha contemplat diverses etapes. Inicialment, el disseny d'un sistema FIA monocanal, amb l'estudi

previ de les variables que podien afectar la seva resposta, va conduir a la selecció de les millors condicions d'operació. En una segona fase experimental, es va procedir a l'estudi de l'adquisició de dades experimentals amb el concurs d'un ordinador personal, per tal d'automatitzar en un nivell superior el procés analític. Seguidament, es va procedir a la caracterització del sistema de flux a partir de solucions patrons de l'ió principal (DBS^-), un patró aniònic relacionat estructuralment amb la mostra problema (DS^-) i la pròpia mostra real (Teepol[®]). En última instància, es va realitzar una simulació final a partir de mostres sintètiques de composició coneguda de Teepol per verificar la fiabilitat del sistema FIA proposat, pel qual va emprar-se un sistema de dos canals que minimitzava els efectes de la matriu de les solucions problema.

Durant la caracterització del sistema, van ser emprades dues de les membranes estudiades anteriorment, que incloïen, respectivament, els ionòfors $\text{TDA}^+ \text{DBS}^-$ (A) i $\text{Hy}^+ \text{DBS}^-$ (B). Tal com preveïen els resultats previs, es va confirmar l'obtenció de millors resultats amb la membrana A, malgrat l'interès que podia presentar la membrana B pel reduït temps de resposta manifestat en els estudis anteriors, característica desitjable en l'anàlisi en flux. Finalment, va ser realitzada l'aplicació final amb elèctrodes tubulars revestits de la membrana A.

estudi d'algunes variables del sistema
Van ser analitzats els següents factors:

U efecte d'additius humectants

En els sistemes FIA, el senyal obtingut depèn, entre d'altres factors, del contacte efectiu que pugui tenir lloc entre la membrana i la solució. És habitual, en treballs amb elèctrodes selectius a ions, l'ús de substàncies tensioactives no iòniques que, actuant com a humectants, afavoreixen el contacte solució/membrana i, al mateix temps, minimitzen l'adsorció de possibles molècules orgàniques de la solució tot reduint així l'embrutiment de la superfície sensora. Dins aquest grup, les solucions de Triton X-100 són àmpliament emprades com a additiu en les determinacions potenciomètriques [23].

Tots els enregistraments efectuats amb la inclusió de Triton van mostrar un valor molt reduït de sensibilitat, el que indueix a pensar que la presència de Triton, a uns certs nivells, dificulta la dinàmica de la detecció possiblement com a conseqüència d'una incorrecta eliminació en la superfície de la membrana d'aquesta substància humectant inicialment adsorbida, per part de la solució portadora. Per aquest motiu, finalment es va decidir no incloure'l en la composició de les solucions portadores o dels patrons. Altres autors, han descrit igualment com alguns tensioactius no iònics (entre ells el Triton X-100) bloquegen la resposta d'elèctrodes amb superfície de grafit [43].

U Diferència de força iònica entre la solució portadora i els patrons

Va ser establert com aquest factor incidia en una lenta recuperació de la línia de base després d'assolir-se el pic de resposta. A més, a l'augmentar la diferència de força iònica entre la solució portadora i els patrons, apareixen pics negatius de magnitud proporcional a aquesta diferència que enlenteixen aquesta recuperació, el que incideix des d'un punt de vista operacional sobre la velocitat d'anàlisi. Va decidir-se, per tant, igualar en el possible la força iònica de totes les solucions.

U Presència d'un fons de l'ió principal en la solució portadora

El temps de retorn a la línia base depèn simultàniament de les característiques hidrodinàmiques del flux (que poden afavorir tant un contacte suficient membrana/solució, com facilitar el posterior rentat de la superfície de la membrana) i de la composició de la solució portadora. Efectivament, depenent de quin sigui el valor de concentració mantinguda de l'espècie principal a la solució portadora, hi haurà més o menys dificultat en recuperar novament el valor estable de potencial després d'haver assolit un pic de resposta.

L'anterior dificultat apareix sovint en aquest tipus d'experiències i normalment es resol afegint a la solució portadora, a més d'un medi iònic controlat, un baix nivell d'analit o solució interferent que ajudi a restablir, amb més rapidesa, la línia de base operacional.

Aquesta decisió cal prendre-la tenint en compte dos factors oposats: un afavoriment en la recuperació de la línia base (que implicarà més velocitat de procés) suposa, paral·lelament, una pèrdua del límit de detecció de la tècnica. A partir d'aquest moment, el senyal produït per les mostres o patrons injectats al sistema serà comparat enfront de l'assolit pel llindar de concentració fixat al fons de la solució portadora.

Aquesta suposició es va confirmar amb la comprovació experimental de la recuperació de la línia base que augmentava entre 4 i 5 vegades en incrementar el fons de tensioactiu a la solució portadora de $1.0 \cdot 10^{-6}$ a $5.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L de l'ió principal DBS⁻.

U Valor de la força iònica en la solució portadora

La influència del nivell de força iònica es va comprovar efectuant calibratges sobre l'ió principal utilitzant NH₄Cl a dos nivells de concentració diferents (0.1 M i 0.01 M) on tant la solució portadora com els patrons injectats duïen el mateix medi iònic. Per facilitar la recuperació de la línia base es va fixar un nivell de $5.0 \cdot 10^{-6}$ M de SDBS a la solució portadora en ambdós casos.

Els calibratges anteriors van mostrar zones lineals que corresponien a intervals de concentracions del mateix ordre, amb bona correlació entre les dades experimentals

però amb apreciable diferència quant al pendent calculat (menor sensibilitat si augmenta la força iònica de les solucions emprades).

Una diferència notable que sí cal remarcar entre els anteriors calibratges, consisteix en la millora de la recuperació de la línia base. Així, en el cas de més difícil recuperació, per a una concentració elevada de DBS⁻ al patró ($5.0 \cdot 10^{-3}$ M), s'obtenen temps de recuperació al voltant de 2.0 min ($I = 0.01$ M) i de 3.3 min ($I = 0.1$ M).

Per altra banda, el nivell de força iònica incideix directament en el límit pràctic de detecció, de forma que amb l'ús de nivells elevats de força iònica es discriminen amb dificultat baixes concentracions del tensioactiu injectat. Aquesta observació està d'acord amb la possibilitat d'un efecte interferent provocat pels electròlits de la solució portadora, presents a importants nivells de concentració respecte als patrons de tensioactius considerats.

Es va arribar a la conclusió que, si bé es necessari el manteniment de força iònica a la solució portadora, i no a uns elevats nivells que dificultin la seva aplicació, no fora desitjable disminuir aquesta més enllà dels patrons més concentrats emprats (al voltant de 0.01 M).

U Cabal

El valors del cabals emprats habitualment estan limitats a alguns mL/min, en funció de les conduccions emprades i dels temps d'anàlisi requerits per a què tinguin lloc les diferents operacions analítiques. Es va establir com, per a valors compresos entre 1 i 3 mL/min, la sensibilitat del sistema no variava de forma apreciable.

caracterització del sistema de flux

Una vegada avaluades algunes de les variables que podien afectar la resposta del sistema, es van establir les condicions adients de treball, útils per a una futura aplicació a mostres reals. Es va seleccionar la sal que havia de ser inclosa en la solució portadora, el nivell de força iònica i també el volum d'injecció.

El sistema FIA monocanal tenia les següents característiques: (a) emprava una solució portadora de NaDBS $5.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L sense la presència d'additius humectants; (b) els patrons van ser preparats amb la mateixa matriu de la solució portadora; (c) les conduccions emprades i la velocitat de rotació de la bomba peristàtica, asseguraven un cabal aproximat de 2.4 ± 0.1 ml/min, i (d) després de cada sessió de treball i, especialment quan s'efectuava un canvi qualitatiu en la composició de la solució portadora, el sistema era netejat amb el pas d'aigua destil·lada durant uns minuts i posteriorment es deixava en contacte l'elèctrode indicador amb una solució condicionant de NaDBS $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L fins a reutilitzar-lo.

U Influència de la sal

D'acord a les dades de selectivitat de la membrana, van ser seleccionades tres possibles sals per formar part de la solució portadora. Aquestes van ser NH_4Cl , K_2HPO_4 i K_2SO_4 , les quals tenen en comú, a més, el resultar fàcilment adquiribles i amb un grau suficient de puresa, ser estables, no proporcionar pH extrems en les solucions i resultar fàcilment solubles.

Per a cada sal emprada s'observen diferents comportaments, tant quant al manteniment de la línia base de treball i temps de recuperació del senyal, com de les diferents respostes quan són injectats patrons de tensioactius (taula 9).

Taula 9

Comparació de l'efecte de la sal en la composició de la solució portadora: (○) No desitjable; (●) poc desitjable; (●●) desitjable; (●●●) molt desitjable.

Paràmetre	Cl ⁻	HPO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Estabilitat línia base	●●●	○	●●
Recuperació línia base	○	●●●	●●
Alçada dels pics	●	●●	●●●
Zona lineal de treball	●	●●●	●●●
Sensibilitat	●	●●●	●●

Quant s'empra el clorur en el fons iònic, s'observa una línia de base força estable, pràcticament sense deriva. Presenta en canvi, respecte als altres medis assajats molts inconvenients: la recuperació de la línia base després d'un senyal és molt lenta, s'obtenen els pics més baixos (el que incideix en un més gran error relatiu de treball), la zona lineal de treball és la menor i, finalment, la sensibilitat és relativament petita. Aquestes observacions estan d'acord amb el fet que l'anió clorur és el més interferent dels corresponents a les tres solucions portadores assajades.

L'hidrogenfosfat, en canvi, presenta molts avantatges. Els pics obtinguts són intermitjos, però es recupera ràpidament la línia base de treball. L'interval lineal de treball és el més gran (sobretot a nivells de força iònica elevats) així com el pendent de calibratge. Com a inconvenient presenta unes derives de potencial realment importants que impossibiliten mantenir una línia base de treball estable.

Finalment, l'anió sulfat presenta comportament intermedi en alguns casos però suficients avantatges. Tant l'estabilitat com la recuperació de la línia de base poden ser considerades com a correctes, així com els pendents de calibratge. Presenta, a nivells de força iònica inferiors, bona linealitat de treball i, en qualsevol cas, els pics són els més elevats.

U Influència de la força iònica

Els fons de força iònica, van ser estudiats a dos nivells ($I = 0.1 \text{ M}$ i $I = 0.01 \text{ M}$), ja que les dades anteriors mostraven que calia arribar a un compromís entre valors alts i baixos d'aquesta (figura 25).

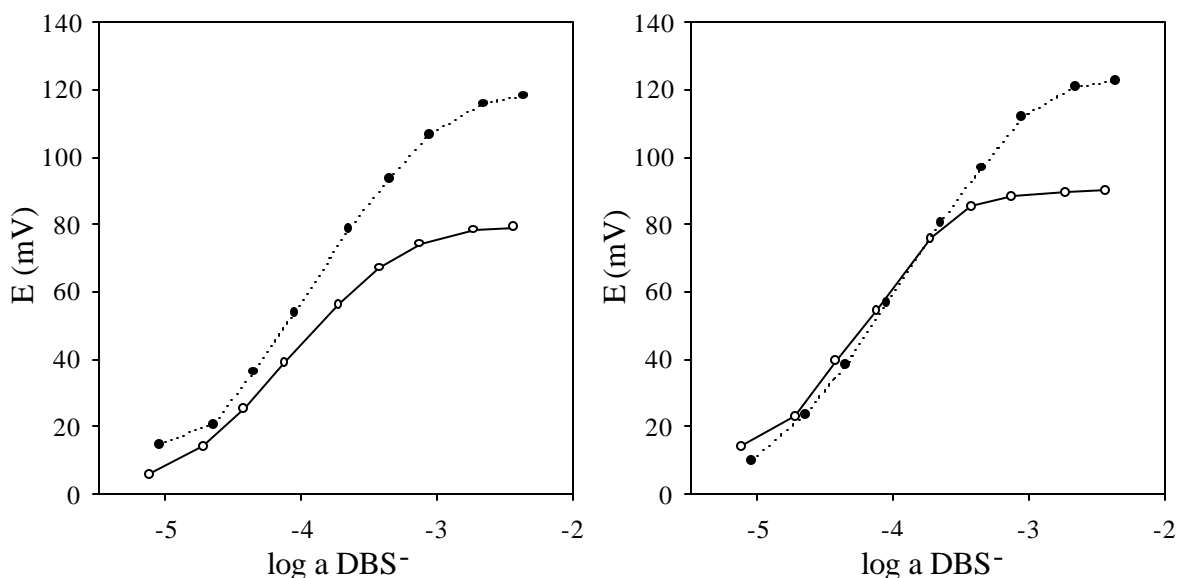


Figura 25

Efecte del nivell de la força iònica sobre el fons de la solució portadora: (○) $I = 0.1 \text{ M}$; (●) $I = 0.01 \text{ M}$. A l'esquerra calibratge sobre un fons de Cl^- , a la dreta sobre SO_4^{2-} . Les dades corresponen a una unitat de la membrana A.

D'acord amb les dades obtingudes, amb l'augment de la força iònica es manifesten els següents efectes: (a) el perfil dels pics, després d'haver assolit la màxima resposta, mostra dificultat en la recuperació de la línia de base inicial; (b) en el cas de problemes d'estabilitat (cas de l'ús de l'hidrogenfosfat com a fons) s'obtenen millors resultats; (c) s'obtenen menors alçades de pics; (d) la sensibilitat del sistema disminueix i (e) la zona lineal de treball queda reduïda.

Com a conclusió, si bé és necessari la presència d'un fons salí que fixi un nivell adequat de força iònica, és recomanable que aquest no presenti valors excessius.

U Influència del volum d'injecció

La quantitat de mostra injectada en el sistema incideix principalment sobre la magnitud de la resposta obtinguda i, a partir de certs valors i en alguns medis, sobre la recuperació del senyal assolit cap a la línia de treball determinada per la solució portadora.

Els aspectes més relacionats amb les característiques de calibratge no varien excessivament amb els volums d'injecció assajats, que corresponen als valors usals de treball (entre 50 i 400 μL). Els paràmetres més significatius, com ara el valor del pendent, el grau de linealitat i l'interval lineal de treball venen, tal com ha estat mostrat anteriorment, pràcticament determinats pel fons iònic de treball triat (tipus de sal i nivell de força iònica).

Un estudi efectuat sobre un ampli rang de volums d'injecció ens va mostrar com, realment, no té massa sentit incrementar excessivament el volum de mostra a analitzar ja que no suposa un augment important en la resposta mentre que pot presentar alguns problemes en la capacitat de recuperació de la línia base de treball i incidir, finalment, en la velocitat d'anàlisi. Un criteri pràctic, normalment usat, és el de seleccionar volums d'injecció que corresponguin a un 90-95 % del màxim senyal, amb un mínim temps de recuperació. Caldrà emprar volums d'injecció grans quan vulgui determinar-se concentracions petites de mostra en condicions favorables i, contràriament, volums prou reduïts a nivells grans de concentració.

U Influència del cabal

El cabal pot influir, de fet, sobre dos importants paràmetres: l'alçada dels pics que s'obtenen i el temps de recuperació del senyal (figura 26).

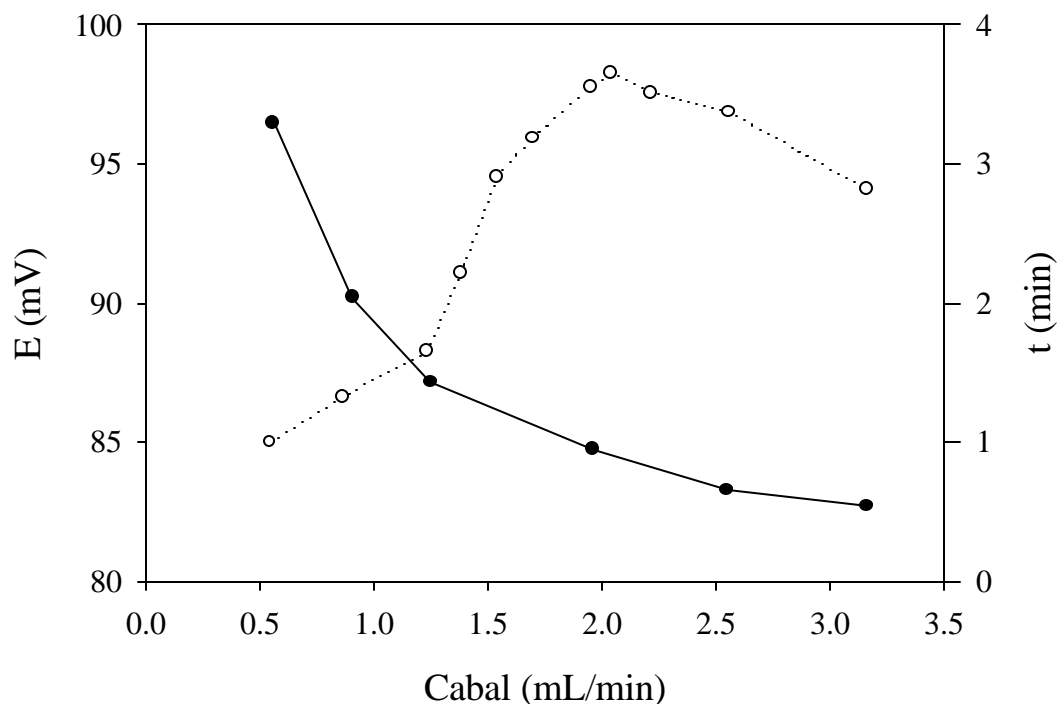


Figura 26

(○) Efecte del cabal sobre la resposta. (●) Efecte del cabal sobre el temps de recuperació del senyal. En tots dos casos les condicions experimentals són: solució portadora K_2SO_4 ($I = 0.01 \text{ M}$) amb DBS^- $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Patró injectat: $[\text{DBS}^-] = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Volum injectat = 100 μL . Les dades corresponen a una unitat de la membrana A.

Quant al primer cas, de la corba anterior podem distingir dues situacions ben diferenciades. En la primera, els cabals petits imposats fan que el temps durant el qual la mostra circula sigui prou elevat i per tant que aquesta arribi al detector amb un cert grau de difusió. A més, al disminuir la velocitat de flux, el gruix de la capa adjacent a la superfície de l'elèctrode, a través de la qual l'analit es difon, augmenta, enlentint el seu transport cap a la membrana sensora. En aquest cas l'elèctrode detecta relativament un valor inferior de concentració i, per tant, dóna menys resposta.

Si augmentem el cabal, l'esmentada capa disminueix, augmentant la velocitat de resposta de l'elèctrode i el valor dels senyals enregistrats. Finalment, a valors molt alts de velocitat de flux, la mostra arriba i passa ràpidament pel detector i, aleshores, el factor determinant del grau de resposta és el temps de contacte existent entre la solució i la superfície de l'elèctrode.

Entre les situacions descrites apareix un òptim de resposta que correspon, justament, al màxim cabal que permet al segment injectat un màxim temps de permanència solució/detector (al voltant de 2.0 mL/min). Aquest seria, en principi, un bon criteri per seleccionar el cabal del sistema, però cal avaluar que si bé un augment del cabal ajudaria a netejar la superfície del detector i per tant a restablir les condicions d'anàlisi, com a contrapartida suposa un superior consum de reactius.

estudi de la resposta a diferents anions tensioactius

Una vegada establerta la composició del carrier i les millors condicions d'operació es va procedir a l'estudi de sèries de calibratges amb solucions patrons de dodecilbenzesulfonat (l'ió principal), dodecilsulfat i Teepol HB7, emprant les membranes A i B.

El sistema FIA monocanal emprat inclou un sistema d'adquisició de dades comandat per ordinador, a partir de programari desenvolupat en QBasic en col·laboració amb la Facultat de Ciències de la Universitat de Porto. Aquest programari va ser adaptat per tal de fer possible el control automàtic de l'accionament de relés, l'ús de vàlvules d'injecció monitoritzades i la mesura simultània de diverses unitats sensores [41] (figura 27).

Un resum dels paràmetres de calibratge obtinguts es mostra a la taula 10.

L'avaluació conjunta dels paràmetres considerats ens permetrà considerar quin sensor serà més adient per a l'aplicació final.

La membrana A (TDA⁺DBS⁻/o-NPOE/PVC) proporciona pendents de calibratges superiors i, en general, límits de detecció i graus de linealitat lleugerament millors als observats en la membrana B (Hy⁺DBS⁻/o-NPOE/PVC). Aquesta darrera membrana, dóna resultats més dispersos entre les diferents unitats construïdes i durant el període d'avaluació. El comportament més diferenciat apareix en la situació de

l'interval lineal de treball. La membrana B enfront dels tensioactius assajats formats per cadenes alquíliques (sense components aromàtics) situa la seva zona de treball a nivells superiors, amb pèrdua de capacitat de detecció a inferiors concentracions.

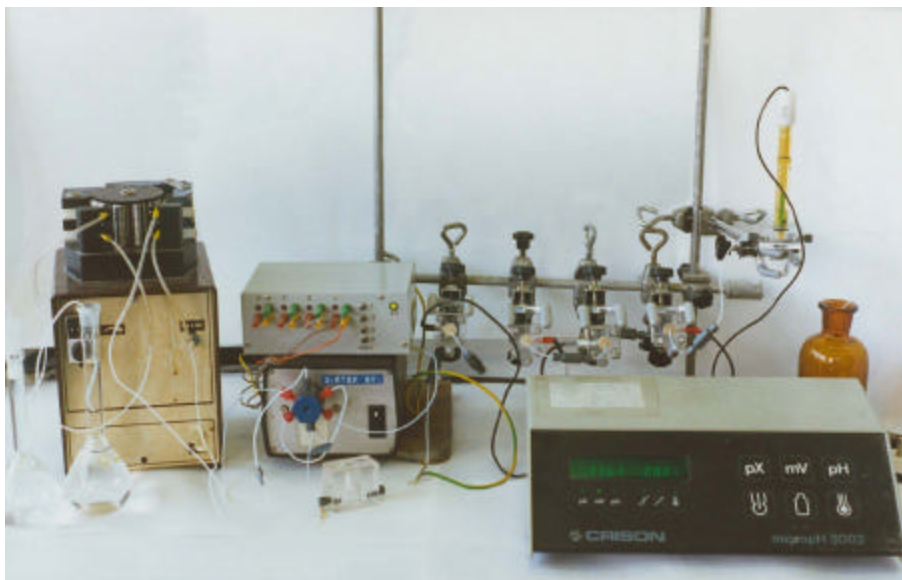


Figura 27

Muntatge FIA monocanal (vista parcial). D'esquerra a dreta: solució portadora i patró, bomba peristàltica, control de relés, vàlvula d'injecció motoritzada, supressor de pulsacions, presa de terra, 4 detectors en línia, potenciòmetre, elèctrode de referència i desguàs.

En general, per tant, serà més recomanable la utilització de la membrana A, en presentar més gran sensibilitat, millor detecció i un comportament més reproducible. Aquesta conclusió corrobora l'estudi anterior sobre selecció de les membranes.

anàlisi de mostres reals

Un dels objectius del present treball va ser posar a punt un sistema de monitorització en continu sobre mostres reals tensioactives. Aquesta idea va néixer després d'alguns contactes amb organismes dedicats a la fabricació i impressió de paper moneda, que van manifestar el seu interès per mètodes instrumentals que suplissin les freqüents anàlisis que havien de realitzar sobre uns determinats banys de rentat de planxes metàl·liques.

En aquest cas el bany de rentat, en condicions òptimes d'operació, havia d'incorporar una concentració de Teepol del 0.015 % (p/v) i de NaOH 0.8 % (p/v). Algunes dades tècniques del producte detergent es presenten en la figura 28.

Taula 10

Resum de les respostes a diferents tensioactius anònics per part de les dues membranes assajades. Els valors expressats entre parèntesis corresponen al valor de la desviació estàndard relativa (RSD %), com a mesura de la dispersió dels resultats obtinguts en cada cas.

Tensioactiu	Paràmetre	Membrana A	Membrana B
DBS ⁻	E _o (mV)	292.0 (4.5)	274.8 (13.5)
	Sensibilitat, mV/dècada.	59.6 (4.6)	55.1 (14.2)
	Interval lineal, log c	-3.3/-4.3	-3.3/-4.3
	Límit de detecció, log c	-4.91 (1.5)	-4.99 (1.0)
	Coefficient de correlació, r (n = 4)	>0.9997	>0.998
DS ⁻	E _o (mV)	279.7 (2.4)	244.5 (9.7)
	Sensibilitat, mV/dècada.	54.8 (2.6)	49.4 (8.1)
	Interval lineal, log c	-3.0/-4.6	-2.4/-4.0
	Límit de detecció, log c	-5.10 (1.1)	-4.95 (2.3)
	Coefficient de correlació, r (n = 5)	>0.9996	>0.9996
Teepol HB7	E _o (mV)	232.9 (5.0)	191.7 (14.0)
	Sensibilitat, mV/dècada.	46.6 (6.5)	40.9 (13.6)
	Interval lineal, log c	-3.0/-4.3	-2.4/-4.0
	Límit de detecció, log c	-5.00 (2.6)	-4.69 (2.8)
	Coefficient de correlació, r (n = 5)	>0.997	>0.998


Tenint en compte la formulació del producte industrial i el seu contingut en matèria activa, prèviament determinat, podem expressar la concentració de Teepol en el bany com a $2.1 \cdot 10^{-4}$ mol/L (pc = 3.68). Aquest nivell de concentració està comprès perfectament dins del rang lineal de treball dels sensors desenvolupats, tenint en compte les dades referents als calibratges efectuats sobre patrons de Teepol en medi ajustat de força iònica.

Més problemàtic resulta el medi particular en què es troba dissolt el tensioactiu en les mostres problemes. D'una banda la força iònica se situa al voltant de 0.2 M, nivell molt per sobre del considerat idoni segons les dades anteriors i, d'altra, el pH de les mostres és excepcionalment bàsic, teòricament entre 13 i 14 unitats de pH. En aquesta zona d'alcalinitat, la resposta de les membranes és inestable, com demostren els diagrames de Reilley i aquestes podrien quedar afectades durant temps d'operació importants.

Quant a la instrumentació, es va fer ús dels muntatges anteriors que permetien l'adquisició de dades amb ordinador, simultàniament, de quatre canals.

Inicialment, emprant el sistema FIA monocanal estudiat, es va estudiar la resposta de l'analitzador a la mostra problema en el medi de treball previst. La particular matriu d'aquestes mostres va proporcionar inicialment alguns problemes, amb

l'aparició de prepics negatius, situats justament abans del pic corresponent a l'anàlit, el que emmascarava la seva detecció i, posteriorment, dificultava l'estabilització de la línia base. Un ajust de la força iònica entre les mostres i la solució portadora va millorar l'estabilització del senyal després del pic de potencial, encara que el prepic negatiu persistia.



Shell Industrial Chemicals

Teepol HB7

Industrial Chemicals
Technical Manual
Detergents and
Intermediates
DI 1.1.4

Data Sheet

An aqueous solution of the sodium salts of sulphated broad-cut primary alcohol.

TYPICAL PROPERTIES

Property	Test method	Unit	Value
Active matter	SMS 2557	% mass	>40.0
Mean relative molecular mass	SMS 2418		265-269
Unsulphated matter on active matter	SMS 405	% mass	<5
Sodium sulphate on active matter	SMS 1721	% mass	<3
Klett colour (filter 42/10 mm cell)	SMS 1530		<175
Clear point	SMS 600	°C	<15
Appearance	Visual		Pale amber liquid
pH of aqueous solution at 5% mass active matter	ISO 4316		7.0-8.5
Density at 20°C	ISO 3675	g/ml	1.075
Kinematic viscosity at 20°C	ISO 3104	mm ² /s	50-100

The above data do not constitute a specification.

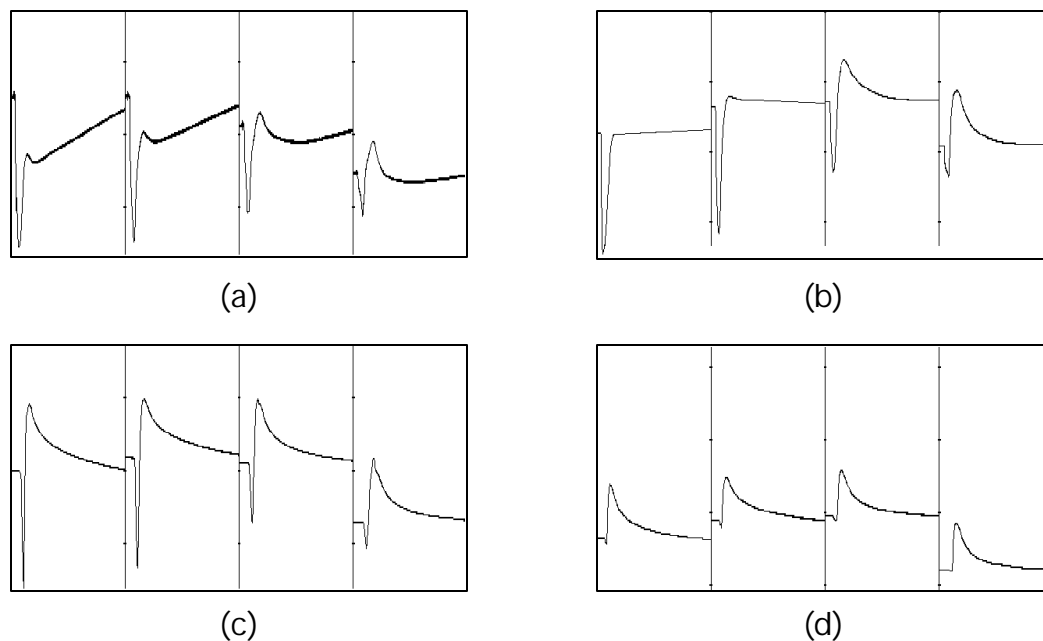
Figura 28

Full d'especificacions tècniques del producte Teepol HB7 (*Shell Chemicals*), compost per una mescla d'alquilsulfats.

Aquest fet ja havia estat constatat. J. García-Raurich i col·laboradors [44] van trobar que, en aquestes condicions i per a sistemes de flux monocanals, els elèctrodes tubulars són sensibles a les variacions de pH, subministrant un senyal que, en solapar-se amb el senyal analític de l'elèctrode selectiu, pertorba la interpretació d'aquest.

Va ser aleshores quan es va decidir modificar el sistema FIA, amb la inclusió d'un canal addicional. Així, es va fer circular una solució reguladora de pH, que finalment conflua, tot just abans del procés de detecció, amb el canal principal per on circulava la mostra. Va ser necessari, en darrer lloc, adequar el volum d'injecció de la mostra per assegurar un condicionament efectiu d'aquesta.

La figura 29 mostra algunes de les etapes realitzades per tal de resoldre el problema del condicionament de la mostra.

**Figura 29**

Fiagrames corresponents a la mostra problema obtinguts en diferents condicions experimentals:

- (a) Sistema monocanal. Solució portadora, $[K_2SO_4] I = 0.01 M$ i $[DBS^-] = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Mostra injectada, $[Teepol] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ en NaOH 0.2 mol/L. Volum d'injecció = 100 μL ;
- (b) Idèntic al cas anterior, però amb una solució portadora, $[K_2SO_4] I = 0.2 M$ i $[DBS^-] = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$.
- (c) Sistema bicanal. Solució portadora, $[DBS^-] = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Solució condicionadora, $K_2SO_4/KHSO_4 I = 0.2 M$, pH = 2.5. Mostra injectada, $[Teepol] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ en NaOH 0.2 mol/L. Volum d'injecció = 50 μL ;
- (d) Idèntic al cas anterior, però amb volum d'injecció = 20 μL

Per a tots els casos el temps d'enregistrament correspon a 120 s i cada divisió de l'eix vertical a 100 mV.

Fixades les condicions del sistema, es va procedir a l'avaluació del mètode desenvolupat a partir de la determinació de mostres sintètiques, que contenen nivells de tensioactiu i hidròxid de sodi propers als nivells òptims del bany. Van ser determinades per triplicat, i seguint un ordre aleatori, les diferents solucions resultants de combinar Teepol a tres nivells de concentració ($1.0 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$ i $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) i NaOH també a tres diferents concentracions (0.1, 0.2 i 0.3 mol/L). Cada solució va ser determinada per 4 unitats independents que contenen la membrana seleccionada. Les dades experimentals van permetre arribar a les següents conclusions:

- U El sistema manté satisfactòriament la seva resposta quan importants variacions en la concentració d'hidròxid de sodi afecten les mostres problemes. Podem considerar que la mostra es detectada després d'haver resultat tamponada efectivament per la solució condicionadora en els intervals de basicitat considerats.
- U En condicions idònies d'operació, poden determinar-se concentracions de Teepol en l'interval de $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L a $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L amb un error analític mitjà del 0.9 %, sense influència significativa de la matriu de la mostra.

2.3.7. Aplicacions dels ISFETs de membrana de PVC

Malgrat alguns problemes relacionats amb la construcció dels dispositius ISFETs, aquests presenten, potencialment, una sèrie d'avantatges sobre altres dispositius potenciomètrics. En primer lloc, amb les reduïdes dimensions dels transistors d'efecte de camp s'incideix sobre la millora de la velocitat de resposta i es possibilita la seva miniaturització i posterior integració en matrius de sensors. Cal considerar, a més, el propi procés d'obtenció, ja que assegura un baix cost unitari i pot incidir en un futur ús massiu d'aquests sensors. Des del punt de vista elèctric, són dispositius de tipus potenciomètric que es caracteritzen per transformar d'una forma immediata el senyal primari, el potencial de la membrana, en un senyal de baixa impedància, el que els fa especialment immunes a la captació del soroll elèctric.

Alguns dels problemes relacionats amb la seva utilització, com ara el procés d'encapsulació i l'estabilitat mecànica de la membrana que revesteix el dispositiu, estan en l'actualitat en vies de solució mitjançant la validació de diverses estratègies, entre les que cal destacar el desenvolupament de nous polímers fotocurables. D'aquesta forma, en l'actualitat els temps de vida dels sensors basats en ISFETs ja estan situats dins de l'escala dels mesos de funcionament. Quant a la deriva que es presenta en la resposta i la sensibilitat pròpia dels dispositius a la temperatura i a la llum, els protocols experimentals permeten limitar aquests efectes a nivells negligibles. Finalment, falta per desenvolupar sistemes de referències fiables dins de les dimensions dels transistors, per tal d'aconseguir la miniaturització de tot el sistema de mesura.

La membrana ja anteriorment seleccionada i optimitzada per a anions tensioactius sobre elèctrodes selectius, va ser aplicada sobre dispositius ISFET, conformant, d'acord a la bibliografia, els primers dispositius d'aquestes característiques⁷ [46].

⁷ El grup de Campanella, uns anys abans, va presentar, però, un ISFET amb membrana selectiva per a l'anió colat que responia a anions tensioactius amb sensibilitats supernernstianes, baixa linealitat i, sorprenentment, aplicable a mesuraments en aigua del mar (malgrat la previsible interferència dels anions clorur). Els resultats distaven, a més, dels obtinguts amb la mateixa membrana sobre elèctrodes selectius [45].

En una primera fase del treball, es va estudiar el comportament de les membranes aplicades sobre els ISFETs durant un període superior als quatre mesos, per tal de verificar si el canvi de transductor podia incidir en la resposta de les membranes. Una vegada es va establir el manteniment de les característiques bàsiques en la resposta, es va procedir a la realització de dos estudis. En el primer d'ells, es va mostrar el possible ús dels sensors ISFET per al control de processos d'esbaldida en cicles de rentat. En el segon, va ser desenvolupada l'aplicació dels dispositius preparats en valoracions potenciomètriques sobre mostres industrials, les quals podien presentar diversos tipus d'anions tensioactius. La posada a punt d'aquesta aplicació presenta característiques singulars, com la possibilitat de treballar en una escala més reduïda de treball (incloent volums de mostra, recipients de valoració i consums de reactiu valorant) i la potencial automatització del procés de valoració.

Finalment, la comparació estadística dels valors obtinguts amb l'ús dels ISFETs i dels proporcionats per un mètode de referència, no va indicar l'existència de diferències significatives en els resultats ($P = 0.05$).

Caracterització dels ISFETs

Els ISFETs van ser preparats d'acord al procediment indicat en un punt anterior, seleccionant prèviament les unitats que no presentaven un comportament erràtic.

Una forma ràpida de procedir a aquesta selecció es fonamenta en el mesurament de certes magnituds elèctriques (intensitat de drenador i potencial de porta) i en la seva comparació amb els valors característics previstos. És interessant estudiar, així mateix, l'estabilització de la resposta en el medi de treball, corroborant l'absència d'una deriva significativa en el potencial mesurat. En un segon estudi pot mostrar-se la sensibilitat del dispositiu a la llum i al pH (figura 30).

L'estimulació a la radiació visible podria indicar que els circuits del sensor no han resultat danyats en el procés previ d'encapsulament i, alhora, una certa capacitat de recuperació del senyal en absència de l'estímul. Tanmateix, ens informa sobre la necessitat de prevenir l'efecte de la llum sobre els ISFETs durant el procés de mesura i, per tant, l'adopció de certes precaucions experimentals.

Més interessant resulta l'estudi de la resposta a pH, ja que en absència d'una membrana selectiva polimèrica superposada a la porta original, el dispositiu hauria de mostrar un comportament previsible, d'acord al material de la porta (el Si_3N_4), al pH [21]. En aquest cas, el valor de la sensibilitat i l'interval lineal de la funció de resposta indicarien quin és l'estat del dispositiu, encara que això no té per què incidir en la futura resposta de l'ISFET, una vegada que la membrana selectiva el revesteixi.

L'estudi de les característiques de resposta, efectuat sobre diverses unitats ISFET i patrons de DBS⁻, mostra uns resultats semblants als obtinguts per la mateixa membrana sobre cossos d'elèctrodes selectius. Els enregistraments habituals per

a aquests calibratges mostren uns temps de resposta relativament curts per al sensor, variables segons l'interval de concentració corresponent al salt, sent superior a nivells de concentració inferiors i oscil·lant, en les condicions descrites, entre 3 i 25 segons. Cal també remarcar l'absència de deriva en les condicions de treball i una adequada resposta per a baixes concentracions de l'ió principal (figura 31).

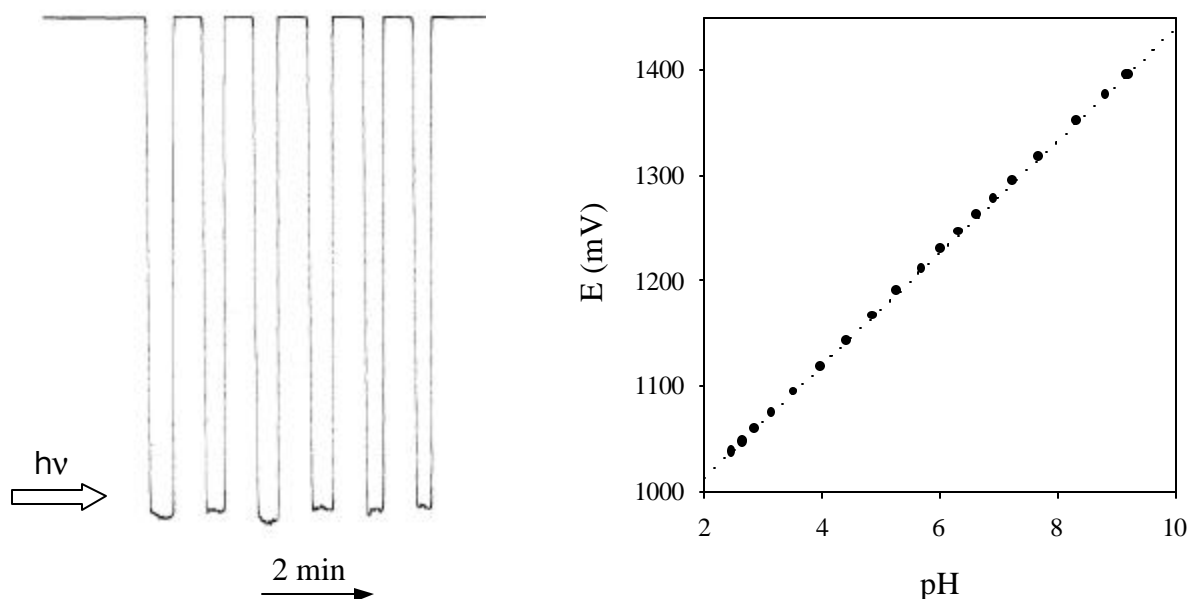


Figura 30

A l'esquerra, enregistrament de l'efecte de la radiació visible sobre el dispositiu: la resposta de l'ISFET a una seqüència d'estímuls lluminosos d'una font de 60 W és instantània i provoca un descens del potencial d'uns 250 mV. A la dreta, calibratge a pH d'una unitat ISFET ($E = 906.39 + 53.207 \text{ pH}$, $r = 0.99999$), prèviament al revestiment de la membrana selectiva.

Tot i l'interès de les dades anteriors, el més destacable és l'evolució temporal de la resposta d'aquests dispositius, mostrant excel·lents resultats d'acord al suport transductor: temps de vida no inferiors a 4 mesos, valors mitjans de sensibilitats de calibratge pràcticament nernstianes, compreses entre 59-62 mV/dècada, i límits de detecció (pLD) entre 6 i 6.5 (figura 32).

D'acord a Miyahara i Simon [47], ha estat assumit que altres característiques, com l'interval de pH de treball o la seva selectivitat, no varien de forma significativa entre els elèctrodes selectius i els ISFETs que incorporen la mateixa membrana⁸, ja que podrien estar determinades directament per fenòmens que tenen lloc en la superfície del dispositiu, com ara el transport de l'ió principal des de la solució de

⁸ En el cas de la selectivitat, fins i tot, es podria millorar per a determinats ions amb la utilització dels ISFETs.

la mostra a la fase membrana. Per aquesta raó, en haver estat avaluades prèviament aquestes característiques, podem assumir com a vàlids els resultats presentats anteriorment en l'estudi de la membrana sobre ISEs.

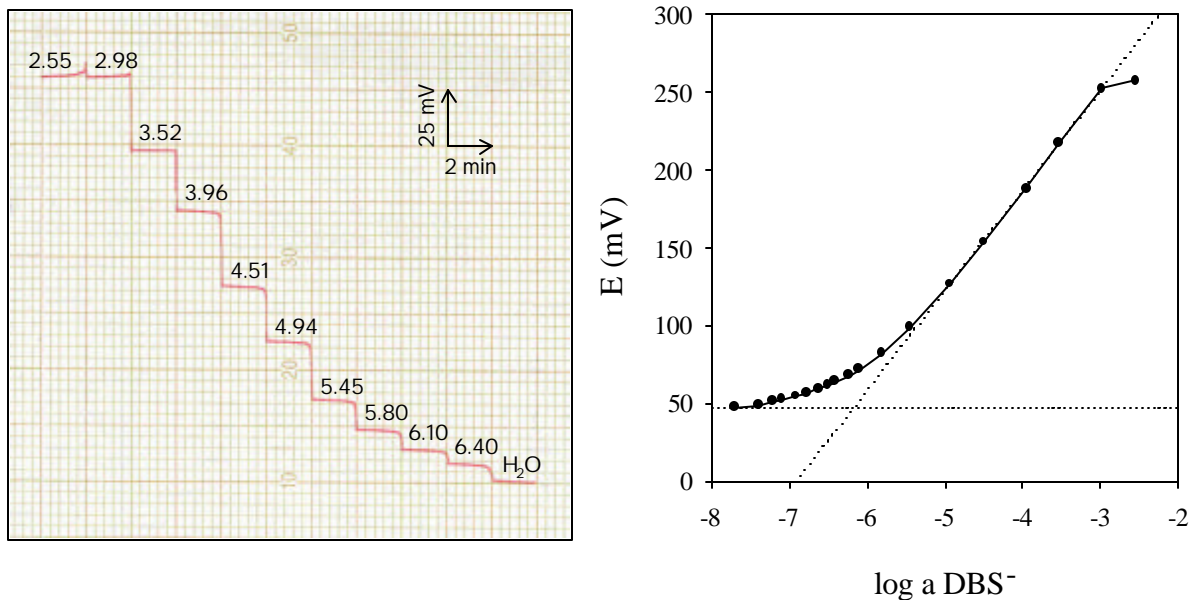


Figura 31

A l'esquerra, típic calibratge efectuat sobre l'ió principal, amb indicació del nivell de patró tensioactiu sobre les respostes estacionàries ($-\log a \text{DBS}^-$) i de les escales de l'enregistrament. A la dreta, representació d'un calibratge similar, amb un estudi més intens sobre la zona corresponent al límit de detecció.

Com és de preveure, les membranes aplicades responen a diferents tensioactius, tal com es mostra en calibratges corresponents a DS^- i Hy^+ , el que afavoreix la possible aplicació en valoracions potenciomètriques (figura 33). En aquestes típiques corbes de calibratge s'observa com a nivells de concentració més elevats el límit superior de resposta lineal està relacionat amb la concentració micel·lar crítica, el que permetria una estimació d'aquest paràmetre i l'estudi de les propietats de la dissolució en aquesta zona de concentració [48]. L'interval lineal de resposta és funció del tensioactiu estudiat i oscil·la entre 2.5 i 4 ordres de magnitud.

Aplicacions dels ISFETs

Degut a la presència de dodecilbenzesulfonat i dodecilsulfat en la major part de productes detergents de consum i la genèrica resposta dels sensors estudiats als anions tensioactius, es va simular la potencial aplicació dels sensors ISFET en el control del nivell de tensioactiu durant els processos de rentat. En aquest sentit, la inserció d'aquests dispositius en sistemes automàtics de rentat permetria tant un

control de la dosificació de productes detergents com una utilització racional de l'aigua en els posteriors processos d'esbaldida.

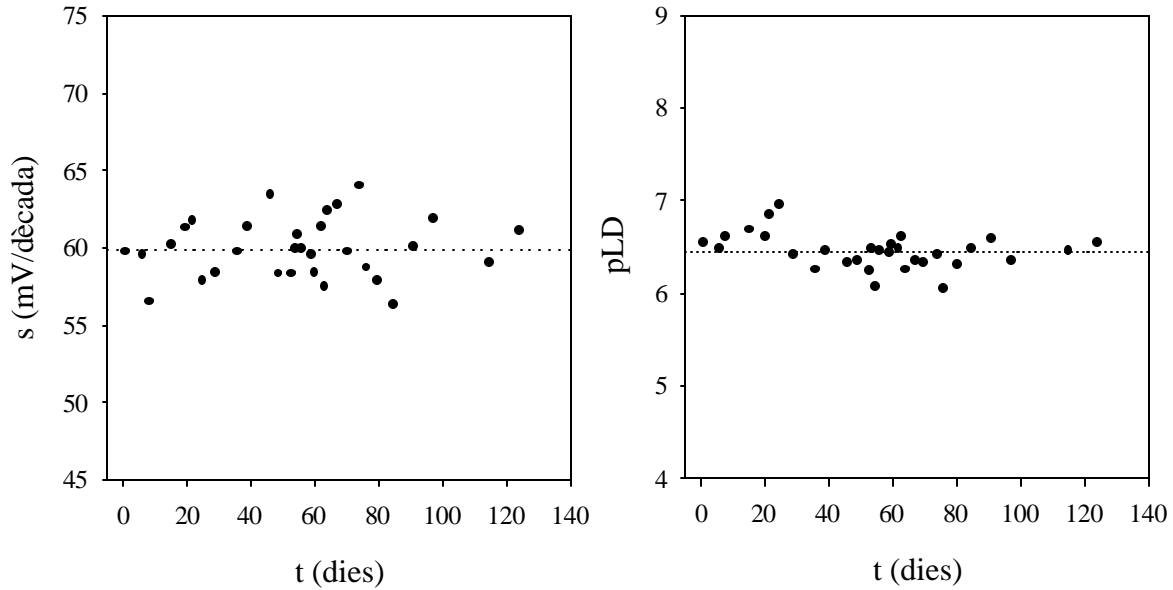


Figura 32

Evolució de la resposta a DBS^- d'una unitat ISFET al llarg dels 124 dies de durada de l'estudi: sensibilitat (esquerra) i $-log$ del límit de detecció, pLD (dreta).

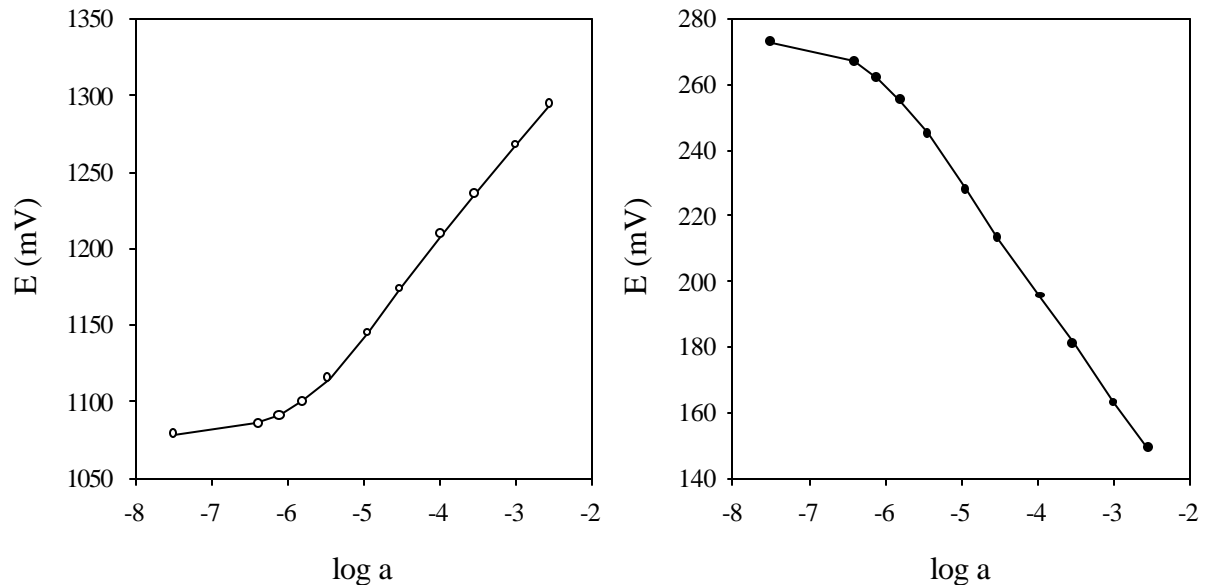


Figura 33

Calibratges realitzats amb una unitat ISFET a diversos tensioactius. A l'esquerra, resposta a l'ió dodecilsulfat; a la dreta, resposta a Hyamine 1622.

L'experiència va consistir en sotmetre a una dissolució de DBS^- , amb una concentració propera al seu valor de CMC, a successives dilucions fins a assolir un nivell de tensioactiu proper al límit de detecció de la membrana selectiva, per tal d'iniciar, a partir d'aquest punt, un nou cicle de rentat. La ràpida resposta i l'estabilitat del dispositiu permet predir un correcte funcionament de la monitorització de la concentració de detergent durant el procés d'esbaldida, el que suggereix aplicacions de control automàtic per a aquesta operació (figura 34a).

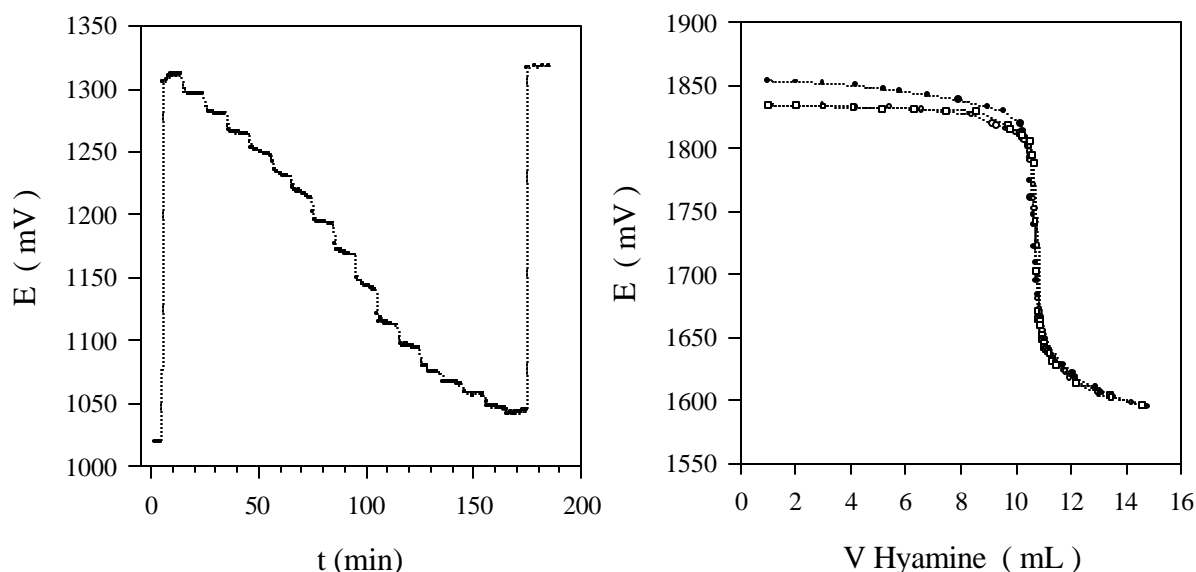


Figura 34

Aplicacions desenvolupades amb els ISFETs: (a) Esquerra: procés d'esbaldida en cicles de rentat. El medi està constituït per dodecilbenzesulfonat i la monitorització té lloc dins de l'interval $3 < \text{pDBS}^- < 7.5$; (b) Dreta: corbes de valoració amb mostres reals. Seqüència de tres determinacions de dodecilsulfat d'amoni en detergents industrials (ALS-25, *Witco España, S.A.*) amb Hyamine 0.004 mol/L

La principal aplicació dels ISFETs preparats va consistir, però, en la determinació de la concentració de diversos anions tensioactius en mostres d'origen industrial, per mitjà de valoracions potenciomètriques (figura 34b). En aquest cas, tant l'addició d'agent valorant (realitzada per mitjà d'una bureta automàtica), com l'adquisició de les dades generades, van poder ser controlades per un ordinador personal amb l'ús de programes desenvolupats específicament. Les primeres valoracions, però, per tal de definir el comportament del sistema, van ser dutes a terme manualment [46].

L'agent valorant seleccionat va ser la Hyamine 1622 0.004 mol/L, una vegada va ser mostrat que proporcionava els millors resultats, mentre que la quantitat de mostra problema va ser adaptada per tal de permetre la valoració amb els condicionaments anteriors. Les mostres a analitzar van ser seleccionades atenent a les composicions més habituals presents en els productes de consum. Van ser

seleccionades mostres industrials de dodecilsulfat, dodecilbenzesulfonat, dodecilètersulfat i α -olefina sulfatada, així com dos productes rentavaixelles d'ampli consum. S'assumeix que aquesta selecció de mostres, amb matrius i nivells de concentració diferents, proporcionen una adequada variabilitat per a l'estudi comparatiu dels mètodes. Seguint el procediment ja emprat en la valoració de mostres tensioactives industrials amb un valorador automàtic, la validació del mètode potenciomètric amb ISFETs va tenir lloc enfront al mètode d'Epton, pres com de referència. Cada mostra va ser analitzada per quintuplicat per cadascun dels mètodes.

La possible manca de concordança entre els resultats subministrats per ambdós mètodes, va ser avaluada mitjançant dues tècniques estadístiques diferents: l'aplicació del test t per a sèries de dades aparellades i l'anàlisi per regressió.

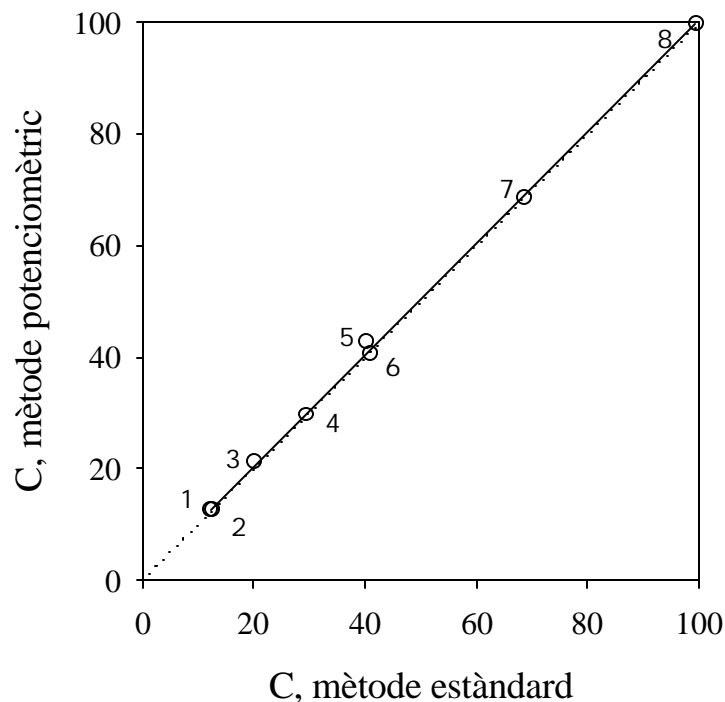
El test t de dades aparellades determina si les diferències que presenten els resultats obtinguts per ambdós mètodes, per a un nivell de confiança determinat (habitualment del 95 %), resulten o no significatives [35-36]. En el cas plantejat, per a 8 mostres (per tant per a 7 graus de llibertat), corresponen els valors $t_{\text{calculat}} = 1.35$; $t_{\text{tabulat}} = 2.36$ ($P = 0.05$), pel que no pot afirmar-se que les diferències siguin significatives, és a dir, que els dos mètodes proporcionin valors diferents.

La segona tècnica estadística emprada, l'anàlisi per regressió [35, 37], es mostra en la figura 35.

Aparentment, la recta de regressió trobada no mostra discrepància de la funció teòrica $y = x$, en la que hauria una coincidència plena amb els resultats trobats. A partir del càlcul dels intervals de confiança de l'ordenada a l'origen i del pendent, i atès que els valors de 0 i 1 queden, respectivament, compresos, es conclou que no apareixen errors sistemàtics ni proporcionals entre ambdós mètodes ($P = 0.05$). La taula 11 mostra un resum dels càlculs indicats.

Finalment, la precisió de la tècnica va ser determinada de dues formes diferents. En l'estudi de la dispersió de les dades analítiques procedents de les mostres reals, la desviació estàndard relativa estava compresa entre el 0.4 i el 2.2 %, amb un valor mitjà de $RSD = 1.56$ %. Un segon estudi, basat en la repetitivitat d'una sèrie continuada ($n = 14$) de valoracions idèntiques emprant patrons analítics (DS^- vs Hy^+ , ambdós 4mM), va proporcionar un valor molt similar de dispersió, en aquest cas de $RSD = 1.45$ %, dins de l'ordre de precisió habitual en aquestes tècniques potenciomètriques.

D'acord als resultats anteriors, pot concloure's que la determinació potenciomètrica d'anions tensioactius emprant ISFETs com a indicadors de punt final, proporciona valors comparables als obtinguts pel mètode de referència d'Epton, amb un nivell de precisió similar al d'altres tècniques potenciomètriques.

**Figura 35**

Comparació dels resultats obtinguts per a diverses mostres anòniques d'origen industrial, emprant el mètode estàndard de valoració en dues fases i el mètode potenciomètric proposat. Identificació de les mostres: (1) rentavaixelles comercial (*Mistol Ultra*); (2) dodecilsulfat d'amoni; (3) rentavaixelles comercial (*Fairy Ultra*); (4) dodecilsulfat de sodi; (5) α -olefina sulfatada; (6) dodecilsulfat de trietanolamina; (7) dodecilètersulfat de sodi i (8) dodecilbenzesulfonat de sodi.

Taula 11

Resum estadístic de la comparació dels mètodes per regressió.

Comparació	ordenada a l'origen	pendent	coeficient de correlació, r
mètode estàndard = f(mètode nou)	0.4 ± 1.5	1.002 ± 0.031	0.9995
mètode nou = f(mètode estàndard)	-0.3 ± 1.5	0.998 ± 0.031	0.9995

n = 8
nivell de confiança : 95 %