

Sílvia Martínez i Barrachina

**DESENVOLUPAMENT D'ANALITZADORS DE  
TENSIOACTIUS ANIÒNICS I NO IÒNICS  
PER A L'APLICACIÓ MEDIAMBIENTAL**



# **CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ GENERAL**

---

## **1.1. PRESERVACIÓ DEL MEDI AMBIENT**

La inevitable relació de l'home, com a espècie animal més influent, amb el seu entorn han provocat una sèrie de canvis en el mediambient, que tot i que han estat, i són, positius per a l'evolució de la nostra cultura del "ben estar", han malmès l'equilibri natural del planeta. Així, avui en dia, la major part de la Terra es caracteritza per un gran deteriorament ambiental que fan témer el futur del nostre planeta.

Dels diferents sectors que componen el mediambient, l'hídric és qui té potser un paper més rellevant en aquest sentit. L'aigua, associada a l'origen de la vida, forma part de més de dues tercers parts del planeta i és on la majoria de contaminants, de forma directa o indirecta, hi acaben arribant.

Per intentar solucionar el que ja sembla inevitable, l'home, com a responsable de la situació ambiental present, ha d'assolir un desenvolupament sostenible de manera que es preservi el seu entorn. Així, s'han de crear una sèrie de mesures que ens permetin un millor coneixement de l'estat actual del mediambient per a poder aplicar polítiques preventives que en un futur ens permetin gaudir d'un planeta i d'una vida millor.

### 1.1.1. CONTROL DE LA QUALITAT DE LES AIGÜES

Aquesta preocupació pel mediambient en general, i més concretament pel sector hídric, ha fet que es creïn unes primeres mesures de control. Així, la Comunitat Europea, des del primer Programa d'Acció sobre el Mediambient 1973-1976, inclou com a objectiu primordial la millora de la qualitat de les aigües superficials, objectiu que es repeteix en els successius Programes. Els aspectes prioritaris d'aquests són: la definició i control dels paràmetres que determinen la qualitat de l'aigua, control dels abocaments de substàncies perilloses en el medi aquàtic mitjançant mesures específiques per les indústries i, finalment, investigació i desenvolupament<sup>1</sup>. En el Quart Programa, la Comissió es proposava ampliar la fixació dels valors de les substàncies perilloses i establir controls sobre la contaminació de l'aigua degut a pràctiques agrícoles (ús de fertilitzants, pesticides, etc.).

L'abocament de residus i la prevenció de la contaminació per substàncies perilloses són els punts en què la Comunitat Europea ha posat especial èmfasis. Es considera contaminació l'abocament de substàncies així com la inducció de formes d'energia que posin en perill la salut humana i malmetin els recursos vius i el sistema ecològic aquàtic. Per a controlar si certs abocaments són o no autoritzables, la directriu classifica les substàncies perilloses en dues llistes. Es prohibeix l'abocament de les substàncies contingudes a la Llista I, que són aquelles que es consideren més perilloses degut a una major toxicitat, persistència o bioacumulació en el medi aquàtic, mentre que es redueixen els abocaments de les substàncies de la Llista II, que tenen efectes menys perjudicials. Exemples de contaminants presents a la Llista I són compostos organohalogenats, organofosfòrics i derivats del mercuri i del cadmi, i de la Llista II pertanyen metalls com el zinc, coure o plom i compostos inorgànics de fósfor, entre d'altres<sup>1</sup>.

Tanmateix hi ha substàncies que no pertanyen a cap de les anteriors llistes ja que, a excepció d'elevades concentracions, no produeixen efectes nocius sobre els éssers vius però que tenen conseqüències negatives sobre les aigües continentals. Així, la Comissió Europea va posar especial atenció en els detergents no biodegradables, doncs la presència d'escumes a la superfície d'alguns rius ocasionen seriosos trastorns en els mecanismes d'autodepuració de les aigües i perjudiquen físicament els processos de biosíntesis al dificultar el pas de la llum. *Hennion i col.*<sup>2</sup> recullen les principals regulacions de la Comunitat Europea sobre l'anàlisi de contaminants orgànics en aigües superficials. Recentment, *López-Vivié* ha publicat un article sobre la reforma de la llei de les aigües que inclou la cessió de drets concessionals, el règim d'abocaments i obres hidràuliques<sup>3</sup>.

Per a establir tots aquests límits és necessari el control de cada pol·luent, fet que implica freqüents determinacions d'espècies potencialment tòxiques a l'atmosfera, a l'aigua i, més recentment, al sòl. En referència a les aigües, l'estratègia mediambiental té com a objectiu principal aconseguir un millor aprofitament dels recursos hidrològics del país, amb una protecció i millora de la seva qualitat. S'han marcat una sèrie de pautes per assolir aquest objectiu polític que inclouen normes per l'aigua dolça, l'aigua potable, l'aigua residual, la protecció de les aigües subterrànies i una específica per les indústries. Totes aquestes normes impliquen un seguiment de prop dels afluents, dels aquífers i dels rius per assegurar que s'assoleixin els objectius sobre la qualitat de l'aigua.

La normativa d'aigües potabilitzades requereix la determinació de molts paràmetres. No obstant, a la pràctica només es fa el seguiment d'alguns d'aquests. Així, el *control mínim* determina la conductivitat, el clor residual, nitrats, amoníac i alguns paràmetres biològics, amb una freqüència d'anàlisi diària en el cas de xarxes de subministrament d'aigua importants. El *control habitual*, amb una freqüència d'anàlisi menor que pot ser fins i tot setmanal, inclou la determinació de pH, nitrats, oxidabilitat i anàlisis microbiològics més complets<sup>4</sup>. Això és conseqüència de què el control de molts d'aquests paràmetres encara implica la necessitat de la presa i el transport de la mostra cap als laboratoris d'anàlisi, fet que representa una feina costosa que pot limitar el nombre i diversitat d'aquestes i, conseqüentment, la qualitat de la informació que es pot obtenir.

### **1.1.2. MONITORITZACIÓ MEDIAMBIENTAL**

La gran demanda per obtenir informació en temps real, tant química com física, ha impulsat el desenvolupament d'instruments autònoms amb la capacitat de realitzar la determinació d'un o més paràmetres.

Del camp biomèdic s'ha adoptat el terme *monitorització* per a definir el conjunt de tasques dirigides a l'obtenció d'informació indispensable per a seguir l'evolució del mediambient de forma continuada<sup>5</sup>. La monitorització té nombroses aplicacions com: proporcionar informació per a fixar els estàndards mediambientals, verificar el compliment dels límits legals fixats per aquestes, facilitar la construcció de models predictius que poden ser una eina bàsica en l'avaluació i selecció d'estratègies de gestió, preveure futurs problemes per a resoldre'ls d'una manera més fàcil i a un menor cost i, en general, millorar el coneixement dels ecosistemes.

En conseqüència la monitorització és una eina que permet l'avaluació i control del mediambient. Per aquesta raó científics d'arreu del món investiguen aquest camp. Per exemple, *Hart i col.*<sup>6</sup> revisen la recerca realitzada en el camp de la monitorització en temps real a Austràlia.

L'establiment de sistemes autònoms que determinin diferents paràmetres de qualitat, capaços d'emmagatzemar i gestionar els reactius, així com de transferir les dades a un mateix centre de control permet la implantació d'una xarxa de monitorització. En el camp de l'anàlisi d'aigües s'ha posat especial èmfasi en l'estudi i recerca de sistemes d'aquestes característiques que requereixin d'un mínim cost i manteniment per part dels operadors.

#### **1.1.2.1. Xarxes de monitorització de l'aigua en el nostre país**

Els sistemes de control de la qualitat de l'aigua automàtics són instruments de gran valor per a informar i ajudar a preservar la qualitat dels nostres rius, del seu entorn i dels diferents usos als quals es destinin els recursos hídrics. De forma complementària al control manual, aquests sistemes permeten establir els mitjans per assolir diferents objectius: realitzar una protecció davant contaminacions accidentals, preveure a llarg termini l'evolució del medi natural i dels

recursos hídrics de la conca dels rius mitjançant la valoració i coneixement de la qualitat superficial i, finalment, mantenir i restaurar la qualitat de l'aigua.

Perquè es puguin assolir aquests objectius, aquests analitzadors han de complir tres funcions bàsiques: la funció d'alertar, indicant amb alarmes els episodis de contaminació; la funció de controlar els episodis de contaminació directa a les aigües superficials a uns intervals establerts per la legislació vigent, i la funció d'informar, elaborant i emmagatzemant dades de l'evolució temporal de la qualitat de les aigües crues, d'una forma instantània, actualitzada i permanent.

L'any 1993 s'inicia de forma paral·lela el programa SAICA (Sistema Automático de Información de Calidad de las Aguas) d'àmbit estatal que depèn del Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medioambiente i el programa XACQA (Xarxa Automàtica de Control de Qualitat de les Aigües) a Catalunya que depèn de la Generalitat de Catalunya. Aquests dos programes es caracteritzen per l'establiment d'una xarxa d'estacions de control a diferents conques dels principals rius. La Figura 1-1 i la Figura 1-2 mostren, respectivament, esquemes del funcionament d'aquests dos programes.



Figura 1-1. Article aparegut al diari "La Vanguardia" sobre el programa estatal SAICA.

Les estacions d'alerta incorporen una sèrie d'analitzadors i de sistemes de captació i tractament de la mostra totalment automatitzats (filtres basats en hidrociclons, decantadors, tubs distribuïdors, etc.). Una vegada l'analitzador fa la mesura d'un paràmetre determinat, el petit ordinador que incorpora s'encarrega de la gestió i transmissió de les dades via la xarxa de telefonia digital (o via satèl·lit) als centres de control.

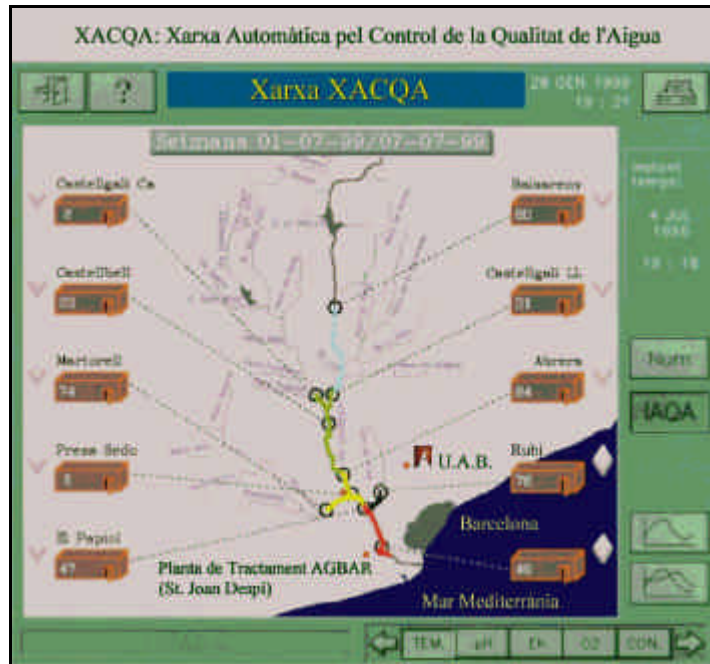


Figura 1-2. Distribució de les Estacions de Control Automàtic (ECA) a la conca del riu Llobregat.

En referència al programa XACQA, en una primera fase aquesta implantació es va fer a la conca del riu Llobregat, però posteriorment s'ha estès a altres conques catalanes. Aquest programa implicà la posta en marxa de 27 Estacions de Control Automàtic. En un primer moment la gestió d'algunes estacions, a diferència del programa SAICA, era privada i corria a càrrec del GRUP AGBAR (Societat General d'Aigües de Barcelona), empresa subministradora d'aigua potable a una gran àrea de la província de Barcelona a partir, principalment, del riu Llobregat. Actualment, però, és l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) qui controla totes les estacions.

El riu Llobregat té un recorregut de 170 Km des dels Pirineus al mar Mediterrani, i el seu curs es troba regulat per l'embassament de la Baells. Al llarg del seu recorregut, hi ha dues Plantes de Potabilització (Abrera i St. Joan Despí) i diverses Plantes de Depuració (Terrassa, Manresa, Martorell). La principal característica del riu Llobregat és l'elevada industrialització i escassa activitat rural. Les indústries més representatives de la conca són: la metal·lúrgica (cromats, zincats), tèxtil, química (detergents, farmacèutiques) i de pell. El riu Llobregat es caracteritza també per la seva elevada salinitat i alt contingut en carbonats i sulfats degut a la presència de mines de sal a la part superior de la conca i a la pròpia naturalesa del riu. L'escassa activitat agrícola a la conca fa que la presència de pesticides sigui pràcticament nul·la, els quals només

s'han identificat en episodis puntuals de contaminació. En canvi, els nonilfenols polietoxilats (NPES), que són compostos àmpliament emprats en la indústria (vegeu apartat §1.3.2) poden ser considerats com a contaminants crònics del riu<sup>7</sup>. Recentment, un estudi presentat per *Barceló i col.*<sup>8</sup> del Departament de Química Ambiental del CSIC (Consell Superior d'investigacions Científiques) ha constatat els alts nivells d'aquests compostos i del seu producte de degradació, el nonilfenol, a les Plantes de Tractament d'aigües residuals del riu.

El riu Llobregat rep importants afluents de poblacions ubicades a les proximitats. Actualment existeixen diferents obres civils destinades a desviar els afluents industrials i domèstics per minimitzar l'impacte ambiental i assegurar una qualitat mínima de l'aigua a l'entrada de les Plantes Potabilitzadores. Un exemple és el Col·lector de Salmorres que separa les aigües salines de les mines de sal de la zona de Súria i Cardona. Aquests afluents són conduïts a través de sistemes de sanejament cap a les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDAR) ubicades al llarg del riu.

La sobreexplotació de l'aigua amb la seva conseqüent pol·lució, reflectida especialment al curs inferior del riu, ha crescut de forma paral·lela al desenvolupament industrial en els darrers 35 anys i la contaminació que prové de les mines, indústria i nuclis urbans ha dificultat la utilització de les seves aigües com a font d'aigua potable. Malgrat això, i degut a l'escassetat d'aquest recurs, una part molt important de l'abastament de Barcelona prové d'estacions de captació ubicades quasi a la desembocadura del riu. És per aquesta raó que han calgut moltes i importants inversions per a millorar la qualitat de l'aigua del riu i els processos de potabilització emprats. A més a més, s'han adoptat estrictes criteris de qualitat per garantir el màxim de seguretat per a la salut pública. El control de la qualitat de l'aigua subministrada a la xarxa de distribució es realitza als laboratoris de la Planta de Tractament de St. Joan Despí del GRUP AGBAR. Tot i les diferents mesures que es prenen, l'existència d'estacions automatitzades pel control continu de la qualitat de l'aigua aporta una informació molt valuosa per a la gestió dels processos de captació i potabilització. En aquest sentit, Aigües de Barcelona ja va ser pionera en la implantació d'aquest tipus d'estacions per al control de la qualitat de l'aigua del riu Llobregat per optimitzar el funcionament de la Planta de Tractament de St. Joan Despí, que és la que subministra aigua potable a la ciutat de Barcelona i voltants.

## **1.2. ANTECEDENTS EN EL GSB**

L'àmplia experiència del Grup de Sensors i Biosensors (GSB) de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) en el desenvolupament d'elèctrodes potenciomètrics selectius a diferents ions, així com en el disseny i construcció de sistemes analítics automatitzats, ja va permetre iniciar, a mitjans dels anys 80, una cooperació amb el GRUP AGBAR que cristal·litzà l'any 1993 amb la firma d'un conveni de col·laboració estable. L'objectiu d'aquest va ser el desenvolupament d'analitzadors automatitzats per a la determinació de diferents paràmetres analítics d'interès ambiental. La primera fita aconseguida d'aquest acord fou el desenvolupament d'un analitzador automàtic per a la determinació d'ió amoni. L'AQUAMONIA® es troba actualment instal·lat en cabines d'alerta automàtiques a diverses conques hidrogràfiques del país, dintre dels projectes

SAICA i XACQUA. A continuació, es va desenvolupar un analitzador automàtic per a la determinació dels ions nitrat i clorur, l'AQUANITRA®, que també s'ha incorporat a les Xarxes SAICA i XACQUA.

Dins d'aquesta mateixa col·laboració s'està desenvolupant un analitzador d'ió fosfat que constituirà la clau d'un sistema multiparamètric de nutrients (amoni, nitrat, clorur i fosfat) per al seguiment del procés d'eutrofització en llacs i embassaments. Així mateix, i en l'àmbit del control de la qualitat del producte final subministrat, s'està desenvolupant un analitzador de metalls pesants, concretament de plom, que es vol integrar dins la Xarxa de Distribució d'aigua potable. Finalment, arran de l'experiència del GSB en l'àmbit dels biosensors, s'està construint un primer prototipus d'analitzador per a la determinació de toxicitat que emprà detecció amperomètrica i bio-reactors enzimàtics.

En aquest mateix marc s'engloba el present treball, el qual està dirigit al desenvolupament d'analitzadors de tensioactius aniònics i no iònics. Al GSB existeix, des dels anys 80, una línia d'investigació sobre tensioactius que ha portat a la publicació de diferents articles en revistes internacionals els quals s'exposaran també en aquest treball. Inicialment, i ja amb la col·laboració del laboratori de la Planta de Tractament d'Aigües de Barcelona, es va desenvolupar un sistema automatitzat amb detecció espectrofotomètrica per a tensioactius aniònics. Posteriorment, i amb la finalitat de simplificar el procediment, es van optimitzar sensors potenciomètrics selectius d'aquests compostos, que es van aplicar en control de processos industrials.

Segons regulacions de la Comunitat Europea (EC), alguns tensioactius aniònics pertanyen al grup de compostos orgànics que han de ser controlats en aigües superficials destinades a consum humà. Fruit d'aquestes i altres Directrius dirigides a la disminució de la pol·lució de les aigües superficials (91/271/EC del 21 de maig de 1991), i en combinació amb l'experiència acumulada en aquest camp, ens han dut a utilitzar aquests tipus de sensors com a sistema de detecció d'un analitzador ambiental per a la monitorització ambiental de tensioactius aniònics. A més a més, davant la creixent preocupació per l'efecte mediambiental dels tensioactius no iònics i derivats, i la inexistència d'un equip comercial per a la seva monitorització, també ens vam proposar el desenvolupament d'un analitzador per a aquests compostos.

### 1.3. ELS TENSIOACTIUS

Popularment, els detergents són formulacions líquides o en pols que dispersen fàcilment la brutícia i faciliten el transport de l'aigua de rentat gràcies a una activitat interfacial, segrestant i capacitat d'intercanvi iònic. Una definició més tècnica que ha esdevingut d'ús més comú és aquella que restringeix els detergents als agents de neteja que contenen com a part de la seva estructura química, substàncies amb propietats tensioactives tant d'origen petroquímic com derivats sintètics.

En la composició química d'un detergent hi intervenen un gran nombre de compostos que es poden classificar en quatre categories generals: els tensioactius, els coadjuvants, els additius i el material de càrrega.



El paper principal que tenen els *coadjuvants*, també coneguts amb el terme anglès “builders”, és actuar com a agents segrestants, és a dir, complexar els agents responsables de la duresa de l'aigua com el calci i el magnesi. La majoria d'ells intervenen en reaccions d'hidròlisi de manera on l'aigua esdevé bàsica, condició que afavoreix l'extracció de la brutícia. Els coadjuvants tant poden ser substàncies d'origen orgànic com inorgànic, tot i que del primer tipus n'hi ha en menys quantitat. En són exemples els fosfats, silicats, carbonats i bicarbonats, i altres substàncies com el bórax, el clorur de sodi i productes abrasius com la sílice.

Els detergents contenen també altres ingredients en menors proporcions denominats *additius* que, a l'igual que els coadjuvants, són importants en les darreres etapes del procés de rentat. S'inclouen en aquesta categoria agents antideposició, abrillantadors, blanquejants òptics o químics, agents quelatants, enzims, amines, bacteriostats, dissolvents, etc. El sulfat de potassi i l'aigua s'empren com a material de càrrega per tal de completar la formulació del detergent.

Els components principals d'un detergent, però, són els *tensioactius*. El terme tensioactiu abarca a totes aquelles substàncies que poden modificar les propietats d'una superfície. Aquesta activitat es deu a l'estructura amfipàtica d'aquests compostos: la molècula presenta dues parts de solubilitat oposada: una part hidròfoba, que repèl l'aigua i una altra part hidrofílica, que presenta afinitat per l'aigua (vegeu Figura 1-3).

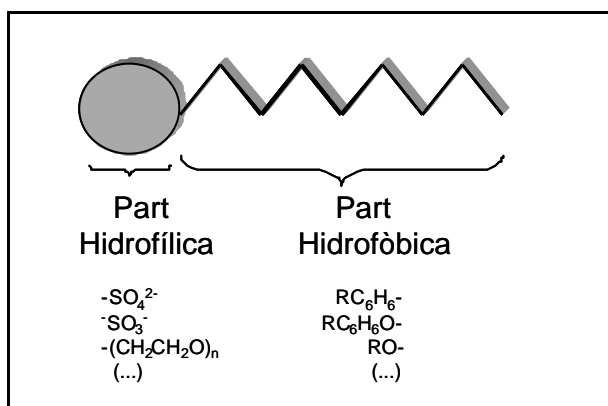


Figura 1-3. Esquema de l'estructura amfipàtica d'un tensioactiu, amb una part hidrofílica i una altra hidrofòbica.

Segons la concentració de tensioactius en aigües es poden distingir diferents situacions: a concentracions baixes, els tensioactius s'adsorbeixen a les interfases formant pel·lícules i redueixen la tensió superficial de l'aigua. Si la concentració augmenta, els tensioactius formen micelles en el sí de la fase aquosa. En les micelles els grups hidròfils entren en contacte amb les molècules d'aigua, mentre que els grups hidròfobs se situen a la part interior a fi d'evitar aquest contacte directe (Figura 1-4). La Concentració Micel·lar Crítica (CMC), que és la concentració a partir de la qual es formen les micelles, depèn de l'estructura química específica dels tensioactius.

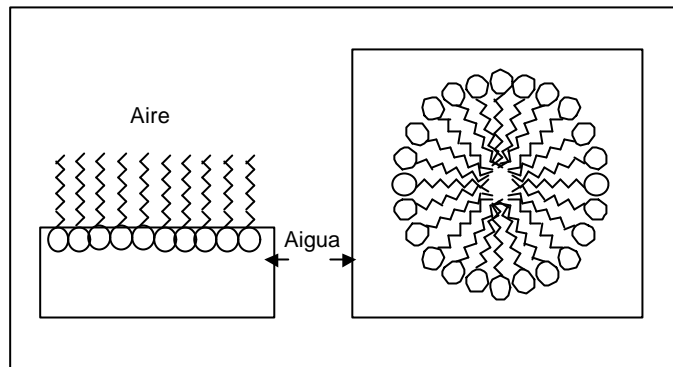


Figura 1-4. Esquema de la disposició dels tensioactius en contacte amb l'aigua.

Aquest comportament característic dels tensioactius a les interfases i dissolucions fa que presentin propietats com a emulsionants, humectants, escumants, dispersants i solubilitzants. L'acció de rentar, és a dir, dissoldre la brutícia de manera que aquesta queda tancada dins de l'entorn lipofílic proporcionat per les micelles, és el resultat de l'aplicació d'aquest conjunt de propietats. Així, el poder solubilitzant permet dissoldre greixos, cal una capacitat d'humectar per a poder mullar superfícies brutes i, entre d'altres, és necessari dispersar partícules insolubles.

Els grups hidròfobs els formen cadenes hidrocarbonades de 10 a 20 àtoms de carboni, lineals o ramificades, que poden contenir un nucli aromàtic (Figura 1-3). En són exemples grups alcohols, alquilbenzens i alquilfenols. La part hidrofílica pot estar constituïda per un grup carboxílic, sulfonat, sulfat, poliéters o per un grup amoni.

La classificació dels tensioactius es fa en base la càrrega elèctrica que presenten. Així, els podem dividir en diferents grups: iònics, no iònics i amfotèrics. Els tensioactius iònics, a la vegada, es classifiquen en aniònics i catiònics.

Els *tensioactius aniònics* són sals en les quals la detergència es basa en l'anió. Es tracta del tipus de tensioactius més abundant en l'àmbit domèstic. Els exemples més representatius d'aquests compostos són els alquilbensulfonats (ABS), els alquilbensulfonats lineals (LAS) i els alquilsulfats (AS). Els LAS, que són els tensioactius aniònics de major producció, van assolir un consum anual de 2.000.000 Tm/any durant el 1990, mentre que els AS tenien un consum de 289.000 Tm/any<sup>9</sup>. La Figura 1-5 presenta l'estructura d'alguns exemples representatius de tensioactius aniònics.

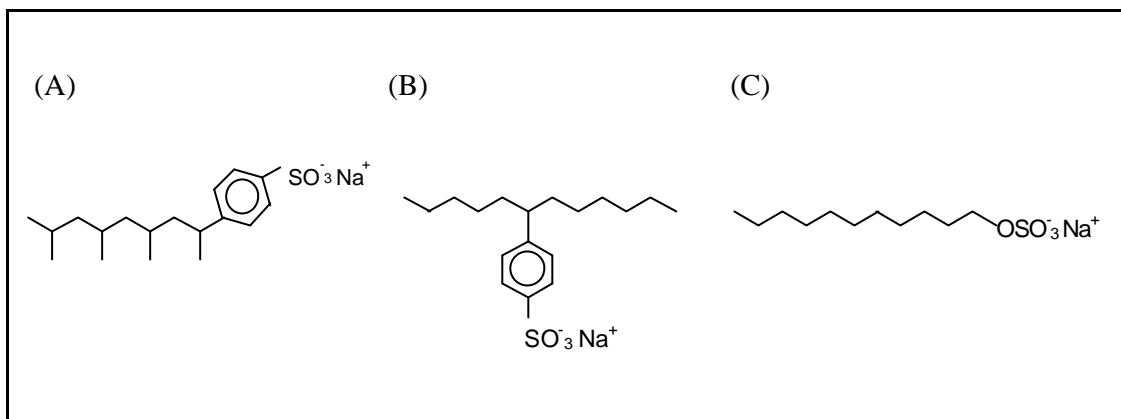


Figura 1-5. Estructura d'alguns tensioactius aniònics: (A) tetrapropilencensulfonat de sodi (ABS); (B) 6-dodecilbensulfonat de sodi (LAS); (C) n-dodecil sulfat de sodi (AS).

En els *tensioactius catiònics* el catió és el responsable de les propietats detergents. La pràctica totalitat d'aquests compostos són sals d'amoni quaternari. L'únic tensioactiu catiònic que es troba en quantitats més o menys importants en el medi ambient és el clorur de diesterarildimetilamoni, el qual és força emprat com a agent suavitzant. Altres aplicacions d'aquest tipus de tensioactius són com a emulsionants i germicides, ja que desinfecten a temperatura ambient materials que no poden ser escalfats. La càrrega oposada que presenten els tensioactius catiònics i els aniònics els fa incompatibles. Per aquesta mateixa causa els catiònics no poden ser utilitzats per a netejar vidre, el qual desenvolupa càrrega negativa en la seva superfície. Altres exemples d'aquest tipus de tensioactius són: amides d'àcids grassos, imidazolines, derivats de nitrils i òxids d'amines. A la Figura 1-6 es pot veure l'estructura d'un exemple d'un tensioactiu catiònic.

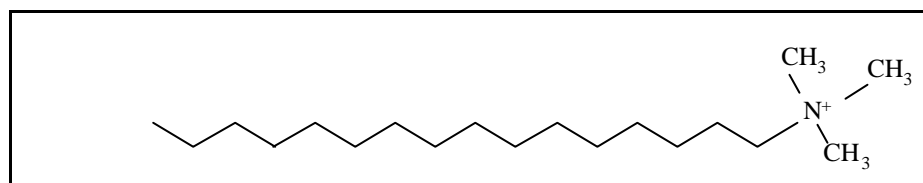


Figura 1-6. Exemple d'un tensioactiu catiònic: clorur d'hexadeciltrimetilamoni.

Els *tensioactius no iònics*, tal i com el seu nom indica, no estan constituïts per components iònics. El seu mercat ve dominat pels alcohols grassos i adductes d'òxid d'etilè i alquilfenols, i tot i que la seva producció ha augmentat amb l'ús dels alquilfenol etoxilats, aquesta no supera a la de tensioactius aniònics. Les majors aplicacions d'aquests compostos són en la indústria tèxtil, paperera, pelletera, cosmètica, farmacèutica i de detergents.

Dels 200 tipus que se'n fabriquen, els més importants són: els alcohols lineals etoxilats (43% del mercat), els alquilfenols etoxilats (25%), àcids grassos etoxilats (18%) i amides d'àcids grassos<sup>10</sup>. La Figura 1-7 mostra un exemple d'alcohol lineal etoxilat.

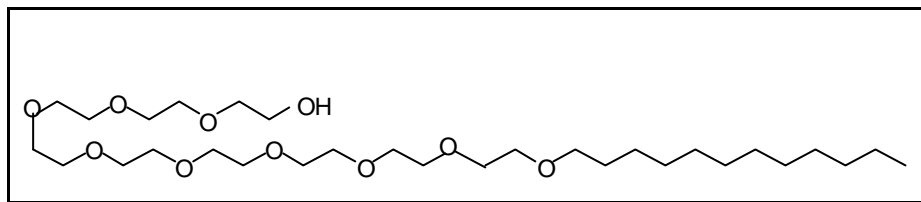


Figura 1-7. Exemple d'un tensioactiu no iònic: dodecanol 9-etoxilat.

Els *tensioactius amfotèrics* són aquells que contenen en la seva estructura un grup aniònic i un altre catiònic, de manera que només desenvolupen càrrega segons el pH del medi. Aquest grup de tensioactius conté substàncies amb estructura molt diversa, com les betaïnes i les imidazolines, però que presenten característiques comunes com: baixa sensibilitat a la duresa de l'aigua, compatibilitat amb electrolits i presenten propietats bactericides.

Malgrat que representen menys d'un 1% de la producció de tensioactius als Estats Units<sup>10</sup>, el seu mercat està en augment degut a l'efecte sinèrgic que tenen quan s'usen juntament amb altres tipus de tensioactius. Així, en el sector cosmètic estan molt acceptats degut a què presenten bona tolerància per les membranes mucoses i la pell, disminuint la irritació que poden produir els tensioactius aniònics. En els darrers anys, per exemple, la propietat de no irritar els ulls els ha fet guanyar mercat en el camp de xampús de nens. La Figura 1-8 presenta l'estructura d'una betaïna com a exemple representatiu d'un tensioactiu amfotèric.

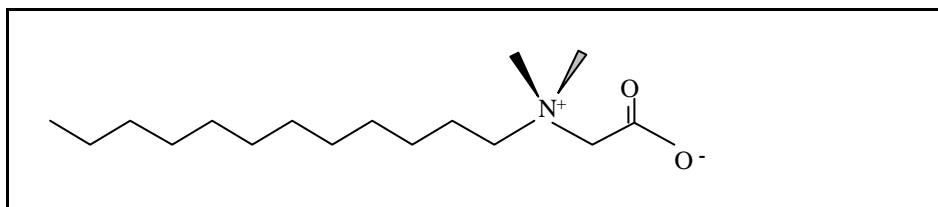


Figura 1-8. Exemple d'un tensioactiu amfotèric: carboxilat de dodecildimetilamonimetà (carboxibetaina).

### 1.3.1. ELS TENSIOACTIUS ANIÒNICS

Els tensioactius aniònics són substàncies que formen ions en solucions aquoses i en els quals és l'anió qui té les propietats tensioactives. En aquest grup hi ha compostos tant d'origen natural com sintètic i s'utilitzen majoritàriament com a components en productes d'ús industrial, domèstic i de neteja personal degut a l'excel·lent solubilitat en aigua, alta eficiència al netejar i baix cost. D'aquesta manera, aquests compostos passen a formar part del mediambient a partir de les aigües residuals.

Segons l'estructura de l'anió es poden classificar en diferents grups: sulfats, sulfonats, carboxilats, fosfats i succinats (Taula 1-1). Les CMC dels tensioactius aniònics es situen majoritàriament en el rang de concentracions entre  $1 \cdot 10^{-4}$  i  $1 \cdot 10^{-1}$  M<sup>11</sup>.

Taula 1-1. Classificació dels tensioactius aniónics.

Tipus	Estructura	Exemples
Carboxilats	$R-CH_2-COO^-$	Estearat de sodi (sabó)
	$R-CON-(CH_2)_n-CH_2-COO^-$	n- $\alpha$ -acil-sarcosinats
Sulfats	$R-CH_2-O-SO_2^-OH$	Alquils sulfats
	$R-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-O-SO_2^-OH$	Alquils etoxisulfats
	$R-COO-CH_2COOH-CH_2-O-SO_3^-$	Sulfats monoglicèrids
Sulfonats	$R-C_6H_5-SO_3^-$	Alquilbenzensulfonats
	$R-\underset{\text{SO}_3^-}{\underset{ }{\text{C}}H}-CH_3$	Parafin-sulfonats
	$R-CH=CH-SO_3^-$	$\alpha$ -olefin-sulfonats
Fosfats	$R-CH_2-O-PO_2^-OH$	Alcohols fosfats
	$R-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-O-PO_2^-OH$	Alcohols etoxifosfats
Succinats	$R-OOC-\underset{\text{SO}_3^-}{\underset{ }{\text{C}}H}-CH_2$ $R-OOC-CH_2$	Dialquilsulfosuccinats

Com s'ha comentat anteriorment, els alquilbenzensulfonats lineals són els més produïts. Tanmateix, la utilització dels alquil etoxisulfats dintre del camp de la cosmètica per a l'elaboració de xampús és molt important ja que degut a la presència d'unitats etoxilades s'augmenta la solubilitat d'aquests compostos en aigua i la seva compatibilitat amb la pell.

Els típics sabons, que també pertanyen en aquest grup de tensioactius, són químicament sals d'àcids grassos<sup>i</sup> i la seva producció implica una de les reaccions químiques més antigues realitzades per l'home: la saponificació (Figura 1-9). Els sabons, però, són molt sensibles a l'aigua dura ja que formen sals de magnesi o calci insolubles i com a agent de neteja han estat progressivament substituïts per tensioactius sintètics.

Els primers tensioactius aniónics sintetitzats posseïen una estructura ramificada que els conferia una elevada estabilitat davant de processos de biodegradació i s'acumulaven en els rius en forma d'escumes. Per evitar aquest fet, a l'any 1962 es va prohibir la utilització de tensioactius no biodegradables, que van ser substituïts per una nova família d'estructura linial i de síntesi més complexa. Des del 1973, la legislació mediambiental de la Comunitat Europea no permet la comercialització de productes amb una biodegradabilitat inferior al 90% del total, després de 21 dies de fermentació (Regulació 73/404/EC)<sup>2,12</sup>.

<sup>i</sup> Els àcids grassos són àcids orgànics alifàtics, generalment amb un nombre parell d'àtoms de carboni, components principals de la majoria de lípids. Els saturats són els que tenen tots els enllaços de la cadena carbonada simples, i els insaturats són els que presenten un o més enllaços dobles.

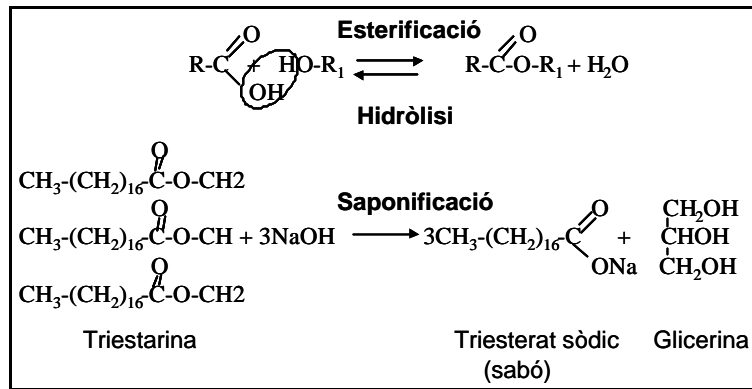


Figura 1-9. Exemples de reacció d'esterificació i saponificació. La triestarina és l'èster que es forma a partir de l'àcid gras, l'àcid esteàric, i l'alcohol glicerina.

Respecte la toxicitat, en general una disminució de la cadena alquílica o un allunyament de l'anell benzènic de l'extrem de la cadena van acompanyats d'una menor toxicitat. Així, la disminució en una unitat (per exemple de  $C_{12}$  a  $C_{11}$ ) redueix la toxicitat pràcticament a la meitat i, en conseqüència, els productes de biodegradació i subproductes són de 10 a 100 vegades menys tòxics que les substàncies dels quals procedeixen. Els tensioactius amb cadenes lineals solen ser més tòxics que els de cadena ramificada, fet que es compensa amb una superior biodegradabilitat.

Durant el seu recorregut pel mediambient els tensioactius anònics s'eliminen per adsorció sobre partícules col·loïdals i mitjançant un procés de biodegradació. En general, s'ha constatat que no hi ha acumulació en el mediambient al llarg del temps, és a dir, que el ritme d'assimilació en tots els compartiments mediambientals és igual al ritme d'entrada, de manera que s'assoleix una situació estable. Les concentracions amb què es troben els tensioactius anònics en les aigües disminueixen segons el següent ordre: aigües residuals, efluent tractats, aigües superficials i mar, i varien molt depenent de l'estació de l'any. Així, les concentracions de LAS habituals són de 1 a 10 ppm en aigües residuals, de 0.05 a 0.10 ppm en efluent sotmesos a un tractament biològic, de 0.005 a 0.05 ppm en aigües superficials i inferiors a 0.002 en aigües marines properes a la costa. Les concentracions dels  $\alpha$ -olefin-sulfonats i alquilsulfats són menors degut a una ràpida biodegradació i s'eliminen pràcticament de les aigües residuals durant el seu tractament<sup>9</sup>.

Tot i això, els efectes perjudicials que presenten els tensioactius anònics en les aigües són múltiples<sup>9,12</sup>. Per exemple, una acumulació en les superfícies fluvials representa un efecte tòxic per la vida aquàtica perquè es dificulta la recirculació de l'oxigen, fet que provoca una reducció del poder d'autodepuració de les aigües. Una segona conseqüència es derivaria del seu efecte sobre el transport iònic: en animals invertebrats presenten una activitat inhibidora sobre el calci, modificant la disponibilitat d'aquest per a la morfogènesi. Els organismes d'aigua salada semblen més sensibles als tensioactius anònics que els d'aigua dolça. Un exemple és la inhibició del creixement de microalgues degut a la capacitat dels tensioactius per penetrar dins de les parets cel·lulars i alterar el curs de certes reaccions metabòliques. La toxicitat aguda

(DL<sub>50</sub>) dels LAS varia des de 1 a 10 ppm per dafnies i peixos, i fins a 300 ppm per a cert tipus d'algues. A més a més, en un treball recent s'ha suggerit que aquests tensioactius poden contribuir en solubilitzar i incrementar la toxicitat d'altres contaminants presents en les aigües, així com ajudar en la seva permeabilització en animals aquàtics<sup>13</sup>.

Unes últimes conseqüències no específiques dels tensioactius, sinó generada per l'ús dels detergents en general, són els problemes d'eutrofització de les aigües causats per la presència de certs coadjuvants com el fosfat i l'àcid nitrilotriacètic.

### 1.3.2. ELS TENSIOACTIUS NO IÒNICS

Els tensioactius no iònics són aquells compostos que posseeixen propietats tensioactives sense estar dissociats en ions en solucions aquoses. La font tradicional de tensioactius no iònics per a la indústria són els triglicèrids, ésters d'àcids grassos amb l'alcohol glicerina, que són els components principals del greix de reserva de les cèl·lules animals i vegetals.

L'estructura bàsica d'un tensioactiu no iònic és  $RX(CH_2CH_2O)_nH$ , on R és una cadena hidrocarbonada i X un substituent que pot ser un oxigen, un anell benzènic, un grup carbonil, etc. A la indústria de detergents domèstics dels Estats Units els hidròfobs més emprats són alcohols lineals primaris o secundaris, amb una longitud de la cadena hidrocarbonada de 12 a 18 àtoms de carboni<sup>14</sup>. L'any 1999 als Estats Units, les ventes de productes del sector cosmètic dedicat al cabell que contenien tensioactius no iònics etoxilats foren de 9 bilions de dòlars americans, fet que indica la importància d'aquests compostos en l'economia<sup>15</sup>.

A la Taula 1-2 es mostra una classificació dels tensioactius no iònics més habituals.

Taula 1-2. Classificació dels tensioactius no iònics,  $RX(CH_2CH_2O)_nH$ . R és una cadena hidrocarbonada i X pot ser O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, COO, S, etc.

Tipus	Estructura	Exemples
Alcohols lineals etoxilats	$R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$	Dodecanol 9-etoxilat
Alquilfenols etoxilats	$R-C_6H_6-O-(CH_2CH_2O)_n-H$	Nonilfenol etoxilat
Àcids grassos etoxilats	$R-COO-(CH_2CH_2O)_n-H$	Dodecanoat de nonaetilenglicol
Amides d'àcids grassos	$R_2-N-CO-(CH_2CH_2O)_n-H$	<i>n,n</i> -dietanoldodecanamida
Amines etoxilades	$R-N-[(CH_2CH_2O)_n-H]_2$	Dodecilamina etoxilada

Darrerament, però, degut a l'interès creixent per preservar el mediambient i a la utilització de fonts naturals renovables, ha aparegut en el mercat una nova classe de tensioactius no iònics que presenten una major biodegradabilitat. Aquests tensioactius són els alquilpoliglucòsids (APG), productes de l'esterificació d'alcohols grassos amb glucosa (Figura 1-10). Malgrat que la seva síntesis data de fa més de 100 anys per Emil Fischer, ha estat necessari tot aquest temps a fi de què grans indústries químiques com Rohm & Haas (Philadelphia, USA), BASF (Ludwigshaben, Alemanya), SEPIC (Paris, França) els comercialitzessin<sup>16</sup>. Per les seves característiques físico-químiques, els tensioactius basats en glúcids es poden aplicar tant en productes de neteja personal com en alimentació, on s'empren com a estabilitzants i emulsionants en la indústria cosmètica, farmacèutica i alimentària<sup>17,18</sup>.

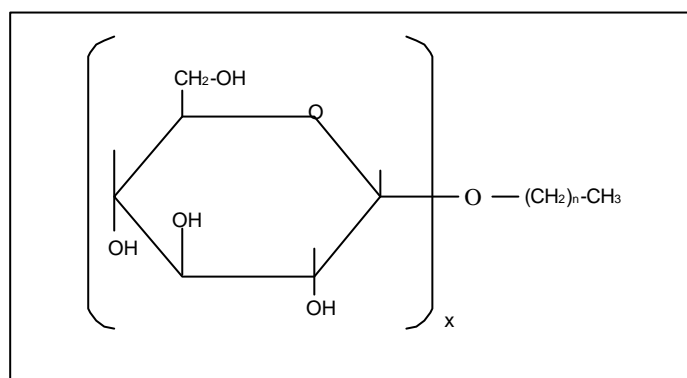


Figura 1-10. Estructura d'un APG, alquil poliglucòsids. x, grau d'oligomerització.

Les propietats físiques dels tensioactius no iònics són, en general, iguals a la resta de tensioactius derivades de la seva estructura amfipàtica (vegeu §1.3). Els valors de CMC d'aquests compostos es situen en l'interval  $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  M, dues unitats de magnitud inferiors a les presentades per tensioactius aniònics de mateixa longitud de cadena hidrofòbica. Aquest fet és degut a l'absència de grups iònics que provoquen repulsions electroestàtiques durant la formació de les micel·les<sup>19</sup>.

La solubilitat d'aquests compostos en aigua es deu a la presència de grups polars, com funcions hidroxil (OH) o adductes de l'òxid d'etilè. Així, la hidrofilitat dels tensioactius no iònics està influenciada pel nombre d'unitats d'òxid d'etilè (balanç hidrofílic-lipofílic, HLB). Substàncies com els polietilenglicols només exhibeixen propietats tensioactives després de la hidratació de la cadena etoxilada.

Berthod i col.<sup>15</sup> presenten un interessant article on es descriuen diferents tècniques analítiques que utilitzen propietats dels tensioactius polietoxilats. Una aplicació descrita és la determinació de colesterol en rovell d'ou mitjançant Extracció de Punt Tèrbol (*Cloud-Point Extraction*) i Cromatografia Líquida Micel·lar. Per a un bon ús d'aquestes tècniques, però, es necessiten dades precises de les propietats d'aquests tensioactius (CMC, volums molars i temperatures de punt tèrbol, etc.), fet que ha impulsat a aquests autors el desenvolupament d'equacions que correlacionen aquestes propietats amb l'estructura dels compostos.



Els 4-alkilfenol etoxilats (APES) són molt emprats tant en processos industrials com en productes de neteja per ús domèstic. En la indústria tenen un ampli interval d'aplicacions com a agents dispersants en la producció del paper, agents emulsionants en pintures de latex, en pesticides i netejadors industrials entre d'altres. Els nonilfenol etoxilats (NPES) i els octilfenol etoxilats (OPES) són els exemples més representatius d'aquests compostos amb un 80 i 20% del mercat, respectivament. La síntesi tècnica dels APES s'inicia amb l'alkilació de fenol mitjançant trimetilpentà per formar OPES, o mitjançant una mescla d'isòmers de cadenes hidrocarbonades de 9 carbonis per formar NPES. Les formulacions comercials són, en la majoria dels casos, mescles complexes d'homòlegs (o oligòmers) i isòmers<sup>ii</sup>. Les etoxilacions es porten a terme en KOH/etanol com a catalitzador (vegeu Figura 1-11).

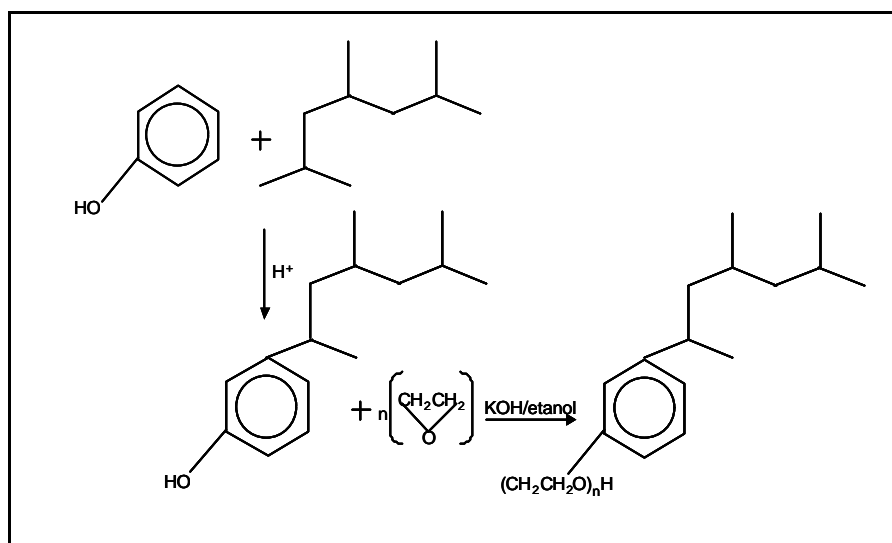


Figura 1-11. Exemple de la síntesi d'un NPE.

La longitud de la cadena etoxilada pot variar entre 1 i 50 unitats, segons les aplicacions. Per exemple, per a detergents domèstics, els compostos tenen unes cadenes de 9 a 10 unitats etoxilades. Els APES s'utilitzen principalment en solucions aquoses, de manera que són abocats finalment en aigües residuals, que posteriorment són tractades en plantes depuradores i/o potabilitzadores.

<sup>ii</sup> Una sèrie d'homòlegs són molècules que es diferencien per una unitat molecular constant, per exemple, pel nombre d'unitats etoxilades. Dues molècules són isòmers si tenen la mateixa fórmula molecular però diferent fórmula estructural.

La toxicitat dels APES augmenta amb la longitud de la cadena hidrofòbica, i es deu a l'acumulació d'aquests compostos dins de les membranes lipídiques dels organismes aquàtics. Des d'un punt de vista ambiental, els tensioactius no iònics són menys acceptats que els aniónics degut a la inferior velocitat de biodegradació i major toxicitat dels residus fenòlics. Els processos de biodegradació comporten la formació de metabolits amb una longitud de la cadena etoxilada menor, que són més hidrofòbics, més tòxics i persistents que els productes de partida. Així, per exemple, les dades de toxicitat aguda ( $DL_{50}$ ) del *p*-nonilfenol (NP), producte de degradació dels NPES, per organismes aquàtics són de l'ordre de 0.2 a 5.0 ppm segons l'espècie i condicions determinades, mentre que la toxicitat d'un NPE amb 9 grups etoxi és de 5.0 a 11.0 ppm<sup>19</sup>.

Tot i que a l'any 1962 es va prohibir la utilització de tensioactius aniónics de cadena ramificada perquè eren poc biodegradables<sup>20</sup>, no ha estat fins a finals dels anys vuitanta que van començar a aparèixer normatives en diferents països europeus com Alemanya i el Regne Unit que impulsaven la progressiva substitució dels tensioactius no iònics més nocius<sup>21-23</sup>. A Suïssa, per exemple, l'any 1986 es va prohibir la utilització de NPES com a components de detergents domèstics, fet que ha permès l'obtenció de millores en la qualitat de les aigües i en el funcionament de les Plantes Potabilitzadores<sup>24</sup>. Tanmateix, durant el 1990 la producció mundial anual de APES era encara de 300.000 Tm, dues tercers parts de la qual eren produïts pels Estats Units per a productes domèstics<sup>19</sup>. I a l'any 1992, sobre 17.000 Tm de NPES foren utilitzats per ús industrial al Regne Unit (Taula 1-3)<sup>23</sup>.

Taula 1-3. Consum de NPES al Regne Unit l'any 1992<sup>23</sup>.

<b>Indústria</b>	<b>Consum (Tm)</b>
Netejadors	7500-8500
Pintures	2000-3000
Agricultura	2000
Polímers Emulsionants	1500
Tèxtils	1000
Metalls	1000
Resta	100-1600
<b>Total</b>	<b>14500-18500</b>

L'any 1992 els diferents països que formen la Convenció OSPAR sobre la protecció marina de l'Atlàntic Nord-est, com el Regne Unit, França i Noruega, van acordar d'eliminar la utilització de NPE com a netejadors domèstics durant l'any 1995 i com a netejadors industrials durant l'any 2000<sup>25</sup>. En la majoria d'aplicacions els APES poden ser substituïts per alcohols lineals etoxilats, que són més biodegradables, però en el cas de polímers emulsionants i en algunes aplicacions tèxtils és difícil trobar alternatives adequades<sup>26</sup>.

En la Convenció OSPAR del 1998, apareixen els NPs i NPES a la llista de compostos químics objectes d'accions prioritàries com el desenvolupament de programes de monitorització<sup>27</sup>.

A més, l'efecte a nivell ambiental del *p*-nonilfenol està a l'ordre del dia degut a la confirmació de què es tracta d'un *disruptor endocrí*<sup>iii,23,28</sup>. Així, els *p*-alquilfenols presenten activitat estrogènica, ja que aquests compostos mimetitzen l'activitat de l'estrogen (Figura 1-12), hormona encarregada del desenvolupament i manteniment de les característiques sexuals femenines.

Degut a la creixent preocupació que desperta el tema dels disruptors endocrins, el Parlament Europeu ha estat portant a terme diferents actuacions per pal·liar les necessitats de noves investigacions, coordinació internacional, comunicació al públic i mesures polítiques<sup>29</sup>. Addicionalment, instituts de recerca ambiental europees com el EAWAG (Institut Federal Suís de Ciència i Tecnologia del Medi Ambient) estan desenvolupant mètodes d'anàlisi per a la determinació d'aquests analits<sup>21</sup>. Altres substàncies de les quals es té constància que són disruptors endocrins són: les dioxines, els pesticides organoclorats i els policlorobifenils (PCBs). Recentment, han aparegut moltes publicacions revisant la problemàtica dels disruptors endocrins<sup>30-38</sup>.

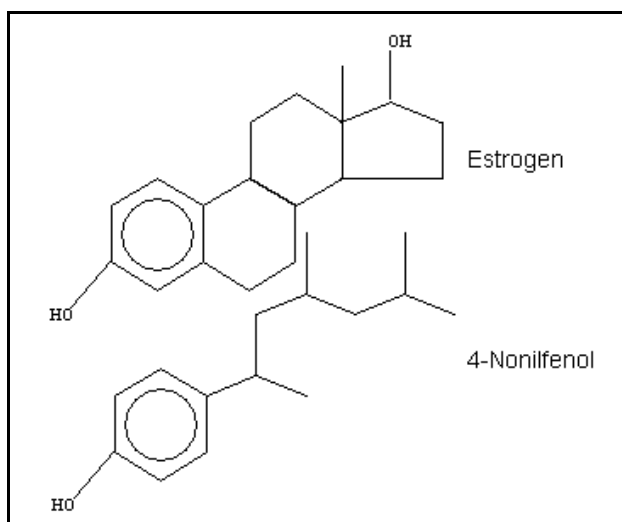


Figura 1-12. Comparació de les estructures de l'estrogen i el 4-nonilfenol.

---

<sup>iii</sup> Els *disruptors endocrins* són substàncies o mesclades de substàncies químiques que poden alterar una o més funcions del sistema endocrí dels mamífers produint efectes adversos en el desenvolupament, creixement, reproducció i comportament animal.

### 1.3.3. MÈTODES D'ANÀLISI EMPRATS EN LA DETERMINACIÓ DE TENSIOACTIUS ANIÒNICS I NO IÒNICS

Donat l'elevat consum de tensioactius i els problemes ecològics que poden comportar, la seva determinació i el seu control tant en processos industrials com en el mediambient ha esdevingut una necessitat cada vegada més acusada. Així doncs, existeix una demanda creixent de nous mètodes analítics que siguin més precisos, més selectius, més sensibles i més ràpids. Els *Mètodes de Grup* són aquells que proporcionen una mesura global dels compostos i es caracteritzen per ser mètodes simples, ràpids i de baix cost. En són un exemple els mètodes volumètrics, colorimètrics i els electroquímics, els quals són adients per a monitoritzacions rutinàries en temps real. En canvi, els *Mètodes Selectius* són aquells que permeten fer una quantificació individual dels homòlegs i isòmers presents en una mescla. En general, i tal com indica el mateix nom, són mètodes més sensibles, selectius i adequats per a estudis sobre l'especiació o determinació dels metabolits resultants de la biodegradació de compostos com els tensioactius<sup>39</sup>. Dins d'aquest grup es poden incloure les tècniques cromatogràfiques i els mètodes espectroscòpics. En els darrers vint anys han aparegut diferents publicacions on es revisen els mètodes existents per a l'anàlisi de tensioactius<sup>10, 40-45</sup>.

Apart, i degut a les baixes concentracions en què es troben habitualment els tensioactius, dins del procediment analític per a la seva determinació és important tenir en compte tres etapes bàsiques: la presa de mostra, la preconcentració i purificació dels analits i, finalment, l'etapa de determinació. La dificultat de l'anàlisi d'aquests compostos es deu, principalment, a la gran varietat de fonts d'error lligades a cadascuna de les etapes<sup>46</sup>.

#### 1.3.3.1. Etapa de presa de mostra

En l'anàlisi mediambiental de tensioactius, la primera etapa correspon a la presa de mostra. Aquesta és relativament complexa per tal que sigui representativa, ja que a baixes concentracions els tensioactius tendeixen a adsorbir-se o a concentrar-se a les interfases<sup>47</sup>. A més, s'ha d'evitar la formació d'escumes que es produeixen a concentracions superiors a 10 ppm, donat que aquestes contenen una concentració major de tensioactius que el si de la dissolució.

S'ha de tenir també en compte que els tensioactius s'adsorbeixen en partícules col·loïdals presents en les mostres mediambientals, així com en les parets dels materials de laboratori, vidre i plàstic, fet que pot produir pèrdues d'analit i contaminació en solucions més diluïdes. Seguint la majoria de protocols d'anàlisi de compostos orgànics, però, es recomana la no utilització d'envasos de plàstic. *Lukaszewsk i col.*<sup>46</sup> asseguren que mitjançant envasos de vidre, es poden provocar pèrdues de fins a un 33% d'una quantitat inicial de 100 µg de tensioactiu no iònic degut a adsorcions sobre les parets de recipients de vidre, mentre que en recipients de polietilè aquestes poden arribar a un 55%. A la bibliografia apareixen diferents solucions a fi de minimitzar els errors degut a l'adsorció d'aquests compostos<sup>10</sup>. En el cas dels Mètodes Selectius, s'afegeixen patrons interns per corregir possibles pèrdues d'analit per degradació o

adsorció en partícules col·loïdals. Això, però, no es pot fer en els Mètodes de Grup, en els quals no es pot discriminar el patró intern del propi analit<sup>19</sup>.

Finalment, a fi de prevenir la degradació dels tensioactius des de la presa de mostra fins al moment de l'anàlisi, s'han proposat diferents metodologies<sup>10</sup>. El mètode de preservació més recomanat és l'addició d'un 1-3% de formaldehid a les mostres, que s'han de guardar refrigerades a temperatures de 0 a 4°C. Aquest procediment permet realitzar els anàlisis fins a unes setmanes després de la presa de mostra<sup>48</sup>.

### 1.3.3.2. Etapa de preconcentració i extracció de l'analit

Per a l'anàlisi de mostres ambientals, degut a que normalment els tensioactius hi estan presents a concentracions molt baixes, es fa necessària una etapa de preconcentració de l'analit. A més, si el mètode analític escollit és poc selectiu o si hi ha efecte de matriu, caldrà realitzar una eliminació de les possibles interferències abans de l'anàlisi.

Les tècniques d'extracció sovint permeten realitzar la preconcentració i separació de l'analit en una única etapa. La selectivitat d'aquestes ve donada per l'elecció de l'extractant que pot ser un líquid (*extracció líquid-líquid*), un sòlid (*extracció sòlid-líquid*) o un fluid supercrític (*extracció amb fluids supercrítics*). El camp de l'Extracció en Fase Sòlida (SPE) ha esdevingut molt popular en els darrers anys per l'extracció d'analits en matrius complexes i, especialment, en el cas dels tensioactius (vegeu § 1.5.3). *Marcomini i col.*<sup>49</sup>, per exemple, empen resines de sílice modificades amb C<sub>18</sub> per a la preconcentració d'alquilbenzensulfonats i d'altres tensioactius no iònics. L'Extracció amb Fluids Supercrítics (SFE)<sup>37</sup> ha estat darrerament també molt aplicada en l'anàlisi mediambiental de tensioactius degut als avantatges que presenta respecte l'extracció convencional. Així, per exemple, permet una major recuperació de l'analit, més velocitat d'anàlisi i una reducció en l'ús de solvents orgànics<sup>10</sup>.

Altres tècniques d'extracció que requereixen d'aparells més sofisticats i un temps d'anàlisi més llarg són: l'extracció Soxhlet per a mostres sòlides i la Sublació (en el mètode Wickbold)<sup>50</sup>, que es basa en la tendència que tenen els tensioactius a acumular-se a les interfases<sup>51</sup>, en aquest cas la d'aire/aigua. També s'ha descrit l'ús de la Microextracció en Fase Sòlida (SPME)<sup>52</sup>, per a la determinació de tensioactius amb derivatització i detecció basada en cromatografia de gasos. Apart, segons *Kreisselmeier i Dürbeck*<sup>53</sup>, un innovador mètode d'extracció amb característiques similars a la SFE és l'Extracció Accelerada amb Dissolvents (ASE), el qual també es caracteritza per ser ràpid i consumir baixes quantitats de dissolvents orgànics.

Com a tècniques de separació, el creixement de l'ús de les tècniques cromatogràfiques en els darrers 50 anys ha posat a l'abast diferents mètodes que poden ser fàcilment adaptables i preferibles a l'extracció amb solvents orgànics. La cromatografia d'intercanvi iònic, per exemple, permet la separació i eliminació de compostos inorgànics interferents en l'anàlisi de tensioactius aniònics. La cromatografia líquida tradicional també s'ha aplicat per a la separació de LAS<sup>54</sup>.

### 1.3.3.3. Etapa de determinació

Com s'ha comentat anteriorment, durant l'etapa de determinació de tensioactius s'han utilitzat tant Mètodes de Grup tipus la volumetria, espectrofotometria o mètodes electroquímics, com Mètodes Selectius tipus les tècniques cromatogràfiques o mètodes espectroscòpics.

#### Etapa de determinació pels tensioactius aniònics

Els mètodes de referència tradicionalment aplicats en la indústria per la determinació de tensioactius aniònics són els *volumètrics*. En la *valoració en dues fases (Epton)*<sup>55</sup> es forma un parell iònic entre l'analít i un reactiu, el qual s'extreu en fase orgànica. Aquesta tècnica, utilitzada en la indústria com a control de producció, presenta molts inconvenients per a ser aplicada en anàlisi mediambiental. Entre aquests està una baixa sensibilitat i selectivitat, l'ús de dissolvents tòxics, un temps d'anàlisi llarg (de 15 a 45 min) i certa subjectivitat en la determinació del punt final de la valoració. El reactiu valorant normalment emprat és un tensioactiu catiònic (Hyamine 1622), però s'han realitzat algunes modificacions del mètode original pel què fa al reactiu o als solvents orgànics a fi de millorar<sup>56</sup> o estendre el rang d'aplicació del mètode<sup>57,58</sup>, i per augmentar la seva reproductibilitat mitjançant l'ús de valoracions potenciomètriques<sup>59</sup>. Una de les variants, en la qual s'utilitza un indicador mixt i la fase orgànica és cloroform, ha esdevingut el mètode estàndard internacional<sup>60</sup> (ISO 2271, ISO 2871-1, ISO 2871-2).

Els mètodes més emprats pel control ambiental de tensioactius són els *mètodes espectrofotomètrics*, els quals es basen en els mateixos principis que els volumètrics, és a dir, en la formació d'un parell iònic soluble en fase orgànica entre el tensioactiu i un reactiu. El *mètode colorimètric del blau de metilè*, MBAS (Substàncies Actives al Blau de Metilè), és el mètode de referència acceptat per l'anàlisi de tensioactius aniònics en aigües<sup>61</sup> (ISO7875-1<sup>14</sup>). El blau de metilè és un colorant catiònic que, en forma de sal amb un anió inorgànic, és soluble en solucions aquoses. No obstant, el complex que forma amb substàncies d'origen orgànic és més soluble en medi orgànic, de manera que el parell iònic format es pot extraure amb un dissolvent com el cloroform. Aquest mètode és especialment adequat per a control ambiental, ja que dona en una única mesura el valor global de la presència de tensioactius aniònics. El seu límit de detecció és 25 ppb, calculat com a lauril sulfat de sodi (AS). Un inconvenient que presenta, però, és que algunes espècies presents en aigües residuals o en abocaments industrials poden provocar interferències positives o negatives en la determinació de tensioactius aniònics. Per aquesta raó, i amb la finalitat de minimitzar-les, el mètode estàndard recomana l'ús de la subllació<sup>14,62</sup>. Altres procediments no estandarditzats són l'eliminació dels compostos catiònics mitjançant una resina d'intercanvi catiònic o el proposat per *Szczepaniak*<sup>63</sup>, el qual incorpora una etapa de purificació amb una resina hidrofòbica abans de la determinació mitjançant el mètode MBAS. *Dentel i col.*<sup>64</sup> presenten una variació del mètode en relació a l'equipament i volums recomentats pel mètode estàndard per l'anàlisi de tensioactius aniònics en fangs.

Diferents mètodes espectrofotomètrics emprats utilitzen altres colorants catiónics<sup>65-67</sup> com el proposat per *Kamaya i col.*<sup>68</sup> que eviten l'etapa d'extracció amb un dissolvent orgànic. En canvi, *Chen i col.*<sup>69</sup> fan la preconcentració mitjançant una membrana de nitrocel·lulosa, la qual es solubilitza en petits volums de dissolvents orgànics.

Les tècniques cromatogràfiques modernes permeten la separació, identificació i quantificació dels components de mesclures complexes, tot i que la dificultat en la preparació de la mostra, juntament amb la complexitat de la instrumentació requerida, no els fan aptes per anàlisi de control rutinari. La *cromatografia líquida d'alta resolució* (HPLC) és la tècnica més simple, ja que els alquilbenzensulfonats lineals poden ser separats i detectats directament sense prèvia derivatització. S'han publicat diferents treballs sobre separacions de LAS en els seus homòlegs i respectius isòmers on s'empra HPLC<sup>49,53,70-74</sup>. Els tipus de columnes més utilitzades són d'adsorció amb fase normal<sup>70</sup> i reversa, tot i que existeixen alguns estudis on s'utilitzen rebliments d'intercanvi iònic<sup>49</sup>. Els eluents més emprats per efectuar les separacions són diferents mesclures d'aigua i solvents orgànics polars. La cromatografia iònica tradicional també s'ha aplicat per a la determinació directa de tensioactius aniònics<sup>75</sup>.

Els LAS i ABS no poden ésser analitzats directament per *cromatografia de gasos* (GC), degut a que no són prou volàtils. En aquest cas, és necessària l'aplicació de tècniques de derivatització, com la dessulfonació i la conversió a clorurs de sulfonil o derivats sulfonats metàl·lics. Aquesta tècnica, però, és molt sensible i permet detectar fins a 0.01 ppm de LAS en aigües. *Krueger i col.*<sup>76</sup> empran CG per la quantització de LAS, després de realitzar una preconcentració acoblada a una derivatització en el propi vial.

Una tècnica de separació alternativa a les tècniques cromatogràfiques és l'*electroforèsi capil·lar* (CE), la qual permet, després d'un tractament d'extracció en fase sòlida<sup>77</sup>, determinar la suma i la distribució dels homòlegs i els isòmers de LAS en mostres que provenen de la indústria o del mediambient. Aquesta també ha estat aplicada per a la separació de productes de biodegradació quírics de LAS<sup>81</sup>.

El gran desenvolupament de les tècniques instrumentals d'anàlisi ha permès la implementació de nous procediments de determinació de tensioactius. Així, l'*espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear* (RMN) s'empra com a suplement d'altres tècniques espectroscòpiques proporcionant informació estructural. *Thurman i col.*<sup>78</sup> determinen LAS i ABS en aigües subterrànies i utilitzen <sup>13</sup>C-RMN per a la identificació dels seus components.

Altres tècniques espectroscòpiques utilitzades han estat l'*espectroscòpia IR* en anàlisi qualitatiu o quantitatiu mitjançant transformada de Fourier<sup>79</sup> i la UV, en el cas que els tensioactius incorporin anells aromàtics. Aquesta última és molt emprada com a sistema de detecció en cromatografia líquida<sup>71</sup>, en HPLC<sup>49,80</sup> i, una vegada realitzada la separació dels diferents components, en electroforesi capil·lar de zona<sup>72,81</sup>. Alguns autors han demostrat que la determinació de LAS per fluorescència és més específica que per espectroscòpia UV<sup>73</sup>, i per aquesta raó aquesta també és molt utilitzada com a sistema de detecció de la cromatografia HPLC.

En els darrers anys, l'*espectrometria de masses* (MS) ha estat considerada la millor tècnica per a la identificació de molècules individuals de tensioactius, tot i que la seva implementació en laboratoris d'anàlisi no és gaire extesa. Existeixen bastants exemples d'aplicacions ambientals on s'utilitza cromatografia de gasos unida amb MS<sup>82-84</sup>. A més, s'ha demostrat el poder de la MS-FAB (Bombardeig amb Àtoms Accelerats) per a la identificació<sup>85</sup> i l'anàlisi directa de tensioactius aniònics<sup>86</sup>.

Finalment, els *mètodes electroquímics*, a l'igual que els volumètrics i espectrofotomètrics, proporcionen una mesura global dels analits. Aquests mètodes són adients per la monitorització rutinària i en temps real, ja que són ràpids i de cost baix. *Gerlache i col.*<sup>87</sup> han fet una revisió dels mètodes electroquímics aplicats a l'anàlisi de tensioactius, entre els quals cal destacar els mètodes *potenciomètrics*, *amperomètrics* (amb tècniques indirectes com la polarografia, elèctrode d'or modificat, elèctrode de pasta de carbó i biosensors), *tensamètrics* i *mesures d'electrocapil·laritat*. Un exemple ens el proporcionen *Sander i col.*<sup>88</sup>, que utilitzen la tensametria<sup>iv</sup> per a la determinació de tensioactius aniònics. Addicionalment aquests mateixos autors revisen els mètodes potenciomètrics<sup>89</sup>. No obstant, l'ús dels mètodes electroquímics és limitat si es compara amb el de les tècniques cromatogràfiques.

La utilització d'elèctrodes selectius d'ions (ISEs) en valoracions potenciomètriques on els nivells de concentració són més elevats, ha resultat molt atractiva com a mètode alternatiu a les feixugues valoracions en dues fases descrites anteriorment. Els principals avantatges de les valoracions potenciomètriques són<sup>60</sup>: es poden emprar concentracions d'agent valorant superiors (i així s'obté millor reproductibilitat), objectivitat de la determinació del punt final, l'eliminació de l'ús de dissolvents orgànics i una major automatització<sup>59,90,91</sup>. Comercialment s'han desenvolupat una sèrie d'elèctrodes, com els de les firmes Orion i Metrohm, i de protocols per a la determinació de tensioactius iònics mitjançant aquest tipus de valoracions<sup>92-95</sup> i existeixen patents d'ISEs de configuració de fil recobert per aquest fi<sup>96</sup>. Addicionalment, també es té constància de l'existència d'algunes normatives que recullen l'ús d'altres elèctrodes selectius, com l'ASTM-D-4251-88 per la determinació de matèria activa aniònica en detergents. En aquesta normativa, per exemple, s'empra un ISE de nitrat com a indicador del punt final en una valoració<sup>97</sup>.

L'ús directe d'elèctrodes selectius de tensioactius aniònics també ha estat descrit, tot i que la seva aplicació ambiental directa està molt limitada degut als baixos nivells de concentració en què es troben presents i als límits de detecció dels dispositius de mesura, compresos en el rang de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  M. Una revisió d'aquest tipus de sensors es comenta en més detall a l'apartat § 1.4.2.1.

---

<sup>iv</sup> La *tensametria* mesura la variació de la capacitat elèctrica d'un elèctrode de gota de mercuri al produir-se canvis en la tensió superficial degut a l'adsorció de determinades substàncies



### **Etapa de determinació pels tensioactius no iònics**

De la mateixa manera que pels tensioactius aniònics, els primers mètodes emprats pel control ambiental de tensioactius no iònics eren també Mètodes de Grup, no específics, que proporcionaven informació global de la mostra. En són un exemple els mètodes espectrofotomètrics i els volumètrics, els quals es basen en la formació d'un complex entre un element alcalí o alcalinoterri (àcid de Lewis fort) i la cadena polietoxilada de més de 6 unitats etoxi del tensioactiu. A principis dels anys 60 es van desenvolupar els primers mètodes que implicaven la precipitació i la valoració de tensioactius no iònics mitjançant aquests complexos<sup>98</sup>. Els agents valorants emprats han estat el tetrafenilborat, el tetrakis(4-fluorofenil)borat<sup>99</sup> i el tetrakis(4-clorofenil)borat de sodi<sup>100</sup>.

Actualment, però, els mètodes volumètrics clàssics de tensioactius no iònics han estat substituïts per les valoracions potenciomètriques degut als molts avantatges que aquestes presenten<sup>60,101</sup>. Basats en una metodologia indirecta, *Buschmann i col.*<sup>102</sup> publiquen un procediment per a la determinació de tensioactius no iònics de cadenes etoxilades inferiors a 6 unitat, on introdueixen un grup aniònic a les molècules per derivatització, de manera que la determinació es fa seguint el protocol de valoració habitual dels tensioactius aniònics. Aquests mètodes es tracten amb més profunditat al final d'aquest apartat.

Els mètodes espectrofotomètrics per excel·lència són els mètodes BIAS i CTAS. El *mètode BIAS* (Substàncies Actives al Bismut) és el mètode estàndard europeu per la determinació d'alcohols etoxilats en tests de biodegradació<sup>44</sup> i va ser descrit per *Wickbold*<sup>103</sup> l'any 1972. El *mètode CTAS* (Substàncies Actives al Tiocianat de Cobalt) és el mètode estàndard d'anàlisi de tensioactius no iònics i té un límit de detecció de 0.1 mg CTAS calculat com a  $C_{12-18}E_{11}$ <sup>14</sup>, on C és el nombre de carbonis i E el nombre d'unitats etoxilades. Aquests mètodes empren, respectivament, grans anions com el tetraidebismutat i tetratiocianatcobaltat, els quals, en presència de tensioactius no iònics, formen complexos insolubles en dissolucions aquoses. Aquests complexos són de colors molt vius i poden ser mesurats colorimètricament després d'una extracció amb un dissolvent orgànic. Tanmateix, ambdós mètodes no poden determinar APES de menys de 5 unitats etoxilades degut a que no es formen els complexos. I a més, en el cas del mètode CTAS, els tensioactius catiònics són una clara interferència, per la qual cosa és necessària una etapa de purificació. Des de l'any 1995, *Lukaszewski i col.*<sup>46,104-107</sup> han presentat contínues millores del procediment BIAS mitjançant les quals es redueixen els errors experimentals del procediment descrit per *Wickbold*<sup>103</sup> combinant el mètode amb la tensamètria indirecta. Altres mètodes espectrofotomètrics emprats per a la determinació de tensioactius no iònics en aigua utilitzen altres anions per a la complexació i millora de la sensibilitat<sup>108-110</sup>.

Existeixen altres mètodes colorimètrics que es basen en el que es coneix com l'error de l'indicador, és a dir, en la modificació dels pKa's dels indicadors àcid-base en presència de substàncies orgàniques concretes<sup>111,112</sup>.

Com ja s'ha comentat anteriorment, els tensioactius no iònics s'utilitzen en mescles complexes d'homòlegs i isòmers, que es diferencien per la longitud de la cadena hidrocarbonada o de l'etoxilada. Així, a diferència dels mètodes potenciomètrics i espectrofotomètrics, les *tècniques cromatogràfiques* permeten la separació, identificació i quantificació dels components d'aquest tipus de mescles, sense necessitat de cap altra reacció química. *Marcomini*<sup>113</sup> presenta un treball on es revisen els procediments que empren tècniques cromatogràfiques per a l'anàlisi d'alcohols polietoxilats.

La *cromatografia líquida d'alta resolució* (HPLC) permet fer la separació dels compostos a partir de la cadena hidròfoba o de la hidrofílica i la separació dels glicols polietoxilats dels alcohols o alquilfenols etoxilats<sup>114</sup>. Existeixen diferents modalitats segons el tipus d'interacció entre el solut i les fases estacionàries que poden ser, principalment, de fase normal, de fase reversa, d'exclusió i de bescanvi iònic. De nou, *Marcomini*<sup>115</sup> revisa les determinacions de metabolits de tensioactius no iònics en mostres ambientals per aquest tipus de cromatografia. L'HPLC amb fase normal és molt emprada per a obtenir informació de la distribució de la cadena etoxilada el que permet fer estudis ambientals interessants sobre la biodegradació dels compostos. En canvi, l'HPLC amb fase reversa s'utilitza complementàriament a la de fase normal per separar els compostos homòlegs, per exemple els OPEs i NPEs, de manera que els oligòmers etoxilats apareixen en un mateix pic<sup>48</sup>. Els anells aromàtics dels APES permeten l'ús, com a sistemes de detecció, d'UV<sup>49,52,51,116,117</sup> o fluorescència<sup>48,49,118</sup>, entre d'altres<sup>114</sup>. La utilització, però, de la fluorescència per anàlisis d'aigües residuals té l'avantatge que permet injectar menors volums de dissolució i s'eviten absorbàncies no específiques<sup>50</sup>. La *cromatografia líquida* (LC) també té algunes aplicacions en l'anàlisi de tensioactius no iònics<sup>119-123</sup>. Per exemple, *Marcomini i col.*<sup>121-123</sup> han realitzat estudis per a caracteritzar els intermedis de biodegradació d'alcohols etoxilats de cadena alquímica ramificada mitjançant LC acoblada a diferents detectors .

Com a tècnica de separació, la *cromatografia de gasos* (GC) és més poderosa que l'HPLC. La seva utilització, però, ve limitada per la volatilitat dels analits i només els APES amb una cadena etoxilada curta poden ser analitzats per GC directa. Els APES amb un major grau d'etoxilació han de ser objectes de reaccions de derivatització per transformar-los en compostos més volàtils. Aquesta tècnica permet la separació de cada isòmer estructural segons la cadena hidrocarbonada, així com de la sèrie homòloga segons la cadena etoxilada. En els darrers anys, la cromatografia de gasos acoblada amb MS ha estat considerada com la millor tècnica per a la identificació de tensioactius no iònics en mostres ambientals degut a la seva sensibilitat i selectivitat. *De Voogt i col.*<sup>48</sup> presenten un treball on es comparen aquestes tècniques amb l'HPLC-fluorescència. La seva implementació en laboratoris d'anàlisi, però, no és gaire estesa degut a la sofisticació instrumental.

Una altra tècnica de separació diferent a les cromatogràfiques és l'*electroforesis capil·lar* (CE). Tot i algunes aplicacions per a la determinació de tensioactius no iònics, el seu ús és limitat degut a la baixa resolució dels pics dels compostos de cadena etoxilada més llarga i més curta.

Tanmateix, *Heinig i col*<sup>77,124</sup> defensen el CE com a alternativa de l'HPLC per a mesclades de composició senzilla.

Les *tècniques espectroscòpiques* també són utilitzades per a la determinació de tensioactius no iònics. *L'espectroscopia IR* és la tècnica més emprada per anàlisi qualitatiu i la seva rapidesa en les determinacions fa que pugui estar present en molts laboratoris. *Andrew*<sup>125</sup> presenta un procediment que combina l'extracció directa dels tensioactius amb diclorometà i la detecció amb espectroscopia IR amb Transformada de Fourier que presenta avantatges respecte el mètode estàndard CTAS. Com ja s'ha comentat anteriorment, *l'espectroscopia UV* s'utilitza, sobretot, com a sistema de detecció de les tècniques cromatogràfiques degut a la bona absorció dels anells aromàtics<sup>49,51,52,116,117,126</sup>.

*L'espectroscopia de ressonància magnètica nuclear (RMN)*, serveix de complement d'altres tècniques espectroscòpiques ja que proporciona informació estructural dels compostos. No obstant, l'aplicació d'aquesta darrera tècnica en anàlisis ambientals és limitada degut a la baixa sensibilitat i a la manca de substàncies de referència pures.

*L'espectrometria de masses (MS)* és, sense cap dubte, el mètode que millor permet definir l'estructura molecular dels compostos. Els models de fragmentació permeten fixar l'estructura dels diferents isòmers, situació de les cadenes hidrocarbonades, grau de ramificació d'aquestes, etc. Per anàlisi ambiental, la MS ve acoblada a tècniques cromatogràfiques com la HPLC, LC<sup>121,122</sup> o CG. Recentment, però, han aparegut noves tècniques d'ionització que permeten la identificació directa dels compostos i dels seus productes de degradació com: el bombardeig amb àtoms ràpids accelerats, FAB<sup>85</sup>; la desorció de camp, FD; la ionització per electroesprai, EI<sup>120,127</sup> i la ionització per desorció química, DCI, entre d'altres<sup>128,129</sup>.

Una revisió dels diferents *mètodes electroquímics* emprats ha estat escrita per *M. Gerlache i col.*<sup>87</sup>. Algunes aplicacions recents de mètodes electroquímics són: la *tensamètria*<sup>88</sup>, que també s'ha emprat combinada amb el mètode BIAS<sup>46,104,106,107</sup> i la *voltamperometria*<sup>130</sup>. *Sentürk i col.*<sup>89</sup> presenten una revisió dels *mètodes potenciomètrics*.

El primer mètode per a la determinació de compostos polietoxilats (p.ex. polietilenglicol) que implica la seva precipitació i valoració potenciomètrica fou probablement el desenvolupat per *Levins i Ikeda*<sup>131</sup>. En aquest mètode s'empra tetrafenilborat de sodi (TPB) com a agent valorant i Ba<sup>2+</sup> com a metall, i el punt final de la valoració es segueix amb un elèctrode indicador de plata. A partir d'aquest treball, han aparegut diferents publicacions que empenen el mateix agent valorant i un catió, l'elecció del qual afecta la sensibilitat segons ordenació decreixent de radi iònic (Ba<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>)<sup>60</sup>. Com a sistema detector potenciomètric, s'han utilitzat diferents tipus d'ISEs: elèctrodes selectius de tensioactius aniònics<sup>132,133</sup>, elèctrodes selectius de tensioactius no iònics<sup>134</sup> i ISEs de configuració de fil recobert<sup>135,136</sup>. En el procés de preparació de la membrana d'aquests darrers no s'hi afegeix l'intercanviador iònic, sinó que la membrana es condiona durant un període de temps amb una solució que conté l'espècie electroactiva, de manera que el component plastificant de la membrana queda finalment saturat. Les conclusions d'aquests treballs<sup>132,135,136</sup> confirmen l'estequiometria dels complexos: 5.2 unitats etoxilades per

mol de TPB (10.4 per cada  $Ba^{2+}$ , vegeu § 1.4.2.2). *Khmel'nitskaya i col.*<sup>134</sup> utilitzen aquesta relació per a determinar el número d'unitats etoxilades (UEO) de diferents tensioactius no iònics.

S'ha fet molta recerca per a desenvolupar sensors per a la determinació de tensioactius no iònics polietoxilats. Els primers *elèctrodes selectius* de tensioactius no iònics es van obtenir gràcies a l'observació de què ISEs especialment desenvolupats per l'ió  $Ba^{2+}$  responien a diferents APES (vegeu § 1.4.2.2). L'automatització d'aquests procediments mitjançant valoradors automàtics i ISEs comercials com el *NIO elèctrode* de Methrom, ha estat recomanada per a laboratoris de control<sup>92</sup>, ja que representen una clara i avantatjosa alternativa a les clàssiques valoracions de tensioactius.

Finalment, arran d'una col·laboració entre el Departament de Química Ambiental del CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) i l'Agència Catalana de l'Aigua, s'ha mesurat la toxicitat dels tensioactius no iònics més habituals mitjançant diferents assaigs d'inhibició de bioluminiscència (el ToxAlert®100 de Merck i el Microtox®)<sup>137</sup>.

## 1.4. SENSORS QUÍMICS

La Química Analítica és la ciència que té per objectiu obtenir més i millor informació (qualitativa, quantitativa i estructural) sobre substàncies o sistemes materials, emprant un temps i uns recursos mínims<sup>138</sup>. L'actual demanda social d'informació en diversos camps com la necessitat del seguiment i control de processos en camps ambientals, biomèdics, biotecnològics o industrials, ha impulsat el desenvolupament d'una gran varietat de tècniques analítiques de gran sofisticació, auxiliades per sistemes informàtics d'adquisició i tractament dels senyals. Aquestes tècniques sovint precisen de grans equips d'anàlisi de preu elevat que requereixen de mà d'obra especialitzada i d'un manteniment acurat. A més, aquests han d'estar ubicats en ambients totalment controlats, com són els laboratoris.

La tendència actual és que aquesta informació ha de ser cada vegada més precisa, més exacta i, en molts casos, obtinguda en temps real. Addicionalment, cada cop hi ha més substàncies que es troben en concentracions molt baixes, moltes vegades inferiors als límits de detecció dels sistemes instrumentals habituals dels laboratoris, de les quals es necessita dades.

El procés analític a partir del qual s'obté la informació analítica, està constituït per una sèrie d'etapes: la presa de mostra, el transport de la mostra, el tractament (que inclou la dissolució de l'analit en un medi idoni), la separació de l'analit d'altres compostos per a millorar la selectivitat, la reacció, la detecció, el processament del senyal i la interpretació dels resultats. Una adequada elecció de les etapes prèvies a la mesura permet solucionar les limitacions de la instrumentació actual.

Per tal de poder prendre decisions d'una manera ràpida i *in-situ* en les diverses situacions en què es poden trobar determinats sistemes (ambientals, biomèdics o industrials, etc) és necessària l'obtenció d'informació analítica en temps real, encara que aquesta tingui una exactitud i precisió limitades. Exemples d'aquest tipus de situacions podrien ser abocaments de substàncies

nocives als rius, controls de qualitat de productes en la indústria o controls de determinats paràmetres clínics de pacients, com pot ser la insulina en diabètics.

Així, i contràriament als grans equips de laboratori, els aparells analítics que han de proporcionar aquesta informació en temps real han de ser, principalment, ràpids, portàtils i robusts. Aquestes característiques permetrà el treball *in-situ*, en ambients de camp no controlats i simples, i la utilització per part de mà d'obra no especialitzada. Amb aquesta idea, i amb una voluntat d'integració del procés analític, van ressorgir els *sensors químics*, com a dispositius complementaris a la complexa i sofisticada instrumentació analítica existent. Tot i que els sensors existeixen des de fa molt de temps, no va ser fins a la implantació de la informàtica que es va produir un creixement exponencial dins d'aquest camp. Així, els ordinadors van permetre processar fàcilment el gran volum d'informació generada pels sensors en el seguiment en continu de paràmetres de processos tant físics com químics.

Els sensors químics són un tipus de dispositius analítics constituïts per un sistema de *reconeixement* selectiu (anomenat també receptor) i un *transductor* intern. La interacció de l'analit amb el sistema de reconeixement provoca la variació d'una propietat física que genera un senyal primari (electroquímic, tèrmic, òptic, màssic, etc.) que el transductor converteix en un senyal mesurable, habitualment en un senyal elèctric (senyal secundari), la magnitud del qual és proporcional a la concentració de l'analit o d'una família de compostos presents a la mostra. El receptor i el transductor poden constituir un mateix element o trobar-se físicament separats encara que en contacte. A la Figura 1-13 s'esquematitza el funcionament d'un sensor químic.

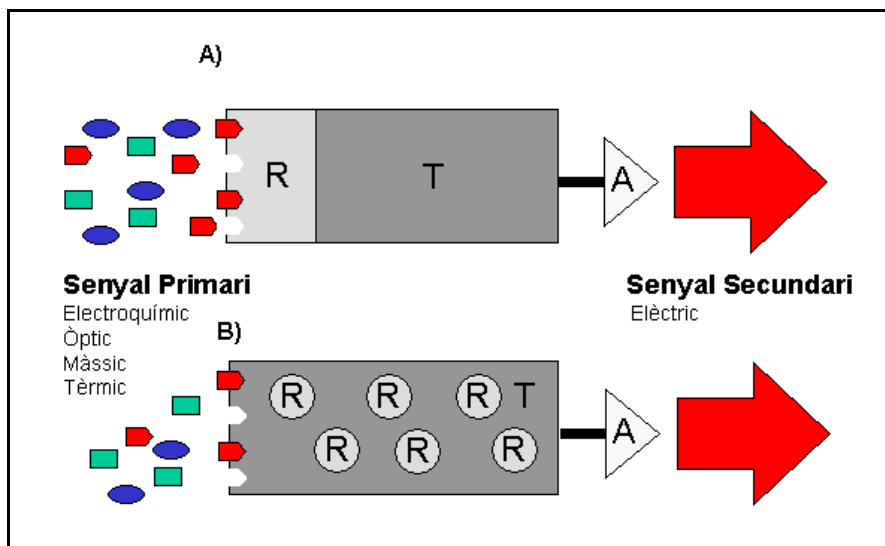


Figura 1-13. Esquema del funcionament d'un sensor químic. (R), Receptor; (T), Transductor; (A), Amplificador. A) Sensor on el receptor (dins una membrana) i el transductor es troben físicament separats; B) Sensor on el receptor i el transductor es troben integrats (e.g dins d'una membrana o d'un compòsit).

Si es comparen amb la majoria d'instruments analítics, els sensors són, en general, dispositius simples, robusts, miniaturitzables, portàtils i de baix cost de producció. Els avantatges que comporten el seu ús en anàlisi de rutina són varis: tenen un règim de posada a punt immediat, no necessiten de mà d'obra especialitzada, necessiten un tractament de la mostra mínim (ajust de pH, dilució o concentració, etc.) fet que fa que el consum de reactius sigui baix, generen baixa quantitat de residus, necessiten un volum de mostra petit i, finalment, són fàcilment integrables en sistemes automàtics que treballen en ambients poc controlats.

Cal tenir en compte, però, que encara no existeix el sensor químic "ideal"<sup>139</sup>. Normalment es considera que el dispositiu té unes característiques de resposta acceptables en funció de l'aplicació concreta del sensor, de la matriu de la mostra, etc. A la Taula 1-4 es llisten les característiques de resposta d'un sensor ideal.

Taula 1-4. Característiques d'un sensor ideal<sup>139</sup>.

Característiques de resposta	Comentari
Senyal	que s'ha de correlacionar amb la quantitat d'analit, segons un model matemàtic
Sense histèresis	cal que el senyal del sensor retorni al senyal inicial després de la resposta cap a un analit
Temps de resposta ràpid	perquè no limiti possibles aplicacions de monitorització en temps real.
Bona relació senyal/soroll (S/N)	S/N determina el límit de detecció
Selectivitat	per a correlacionar amb confiança el senyal obtingut amb l'analit d'interès
Sensibilitat	determina l'habilitat del sensor en discriminar de manera precisa entre petites diferències de concentracions de l'analit

En conseqüència a la poca idealitat dels sensors existents, la recerca que es fa en aquest camp està dirigida, per una banda, a l'obtenció de transductors més sensibles i, per altra banda, a la síntesis o al desenvolupament de receptors cada vegada més selectius (ionòfors, lligands macrocíclics, polímers, ceràmiques, compòsits, sistemes biològics, etc.). A més, també calen nous mètodes per immobilitzar els receptors sobre els transductors, sense que ambdós perdin les seves característiques de funcionament.

Amb el descobriment que els receptors d'origen biològic permeten un major grau d'especificitat, cap a principis dels anys 1960 van aparèixer els *biosensors*<sup>140</sup>, que són un tipus de sensors químics on el receptor és un element biològic o biomimètic (enzims, quimioreceptors, anticossos, àcids nuclèics, etc.), el qual ha d'establir una interacció específica i

reversible amb l'analit. En els darrers anys, en el nostre grup de recerca s'ha fet molta investigació en aquesta direcció, que ha portat a la publicació d'interessants treballs en el camp de biosensors basats en enzims<sup>141-145</sup>, anticossos<sup>146,147</sup> i àcids nucleics<sup>148-150</sup>, així com d'estratègies de recuperació de la bioactivitat en el cas d'interaccions irreversibles<sup>151-155</sup>.

#### 1.4.1. ELÈCTRODE SELECTIU D'IONS

Com ja s'ha comentat a l'apartat anterior (vegeu §1.4), un transductor és un dispositiu que transforma el senyal primari que codifica la informació química procedent de la mostra, en un senyal analític mesurable del domini elèctric. Els sensors químics es classifiquen, segons la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), pel tipus de transductor emprat. Així, els transductors poden ser, principalment: òptics, electroquímics, elèctrics, sensibles a la massa, magnètics o termomètrics<sup>156,157</sup>.

Els sensors basats en *transductors electroquímics*, transformen en un senyal útil l'efecte de la interacció electroquímica entre l'analit i l'elèctrode. Aquests efectes poden ser estimulats elèctricament o fruit d'una interacció espontània (en condicions de corrent nul·la). S'inclouen en aquest grup els sensors potenciomètrics (elèctrodes selectius d'ions, elèctrodes redox, elèctrodes òxid de metall/metall), els transistors d'efecte de camp químicament modificats (CHEMFET) i els sensors voltamperomètrics (elèctrodes químicament inerts, elèctrodes químicament actius, elèctrodes modificats, etc), entre d'altres.

Existeixen fonamentalment dos tipus de sensors potenciomètrics: els *elèctrodes metàl·lics* i els *elèctrodes selectius d'ions* (ISEs)<sup>158</sup>. Aquests darrers estan basats en membranes passives<sup>v</sup>, constituïdes per capes contínues especials que separen dues solucions d'electròlits o que cobreixen un suport sòlid (metàl·lic), i que són responsables de la resposta de potencial i de la selectivitat<sup>159</sup>. La resposta de potencial tradueix el canvi d'energia lliure associada a la transferència de massa a través de la membrana, considerada com a interfície de separació de fases. D'una forma general, hom simplifica la transferència de massa en un bescanvi d'ions, reversible o irreversible, entre la membrana i les fases de contacte, tot i que es pot donar per qualsevol mecanisme.

Un ISE convencional es pot descriure com mitja cel·la electroquímica constituïda per una membrana encarregada del reconeixement, una solució electrolítica interna i un elèctrode de referència intern<sup>160</sup> (Figura 1-14). Via un elèctrode de referència extern submergit a la mateixa solució, la força electromotriu de la cel·la (*emf*), que representa el canvi de potencial a través de la membrana, es pot mesurar i així obtenir informació de la concentració de l'analit.

---

<sup>v</sup> Les membranes passives són considerades unes regions de l'espai que separen dues fases de forma tal que el transport de materials entre aquestes és, en certa extensió, modificat o inhibat en comparació amb el transport que es donaria si les fases estiguessin en contacte directe.

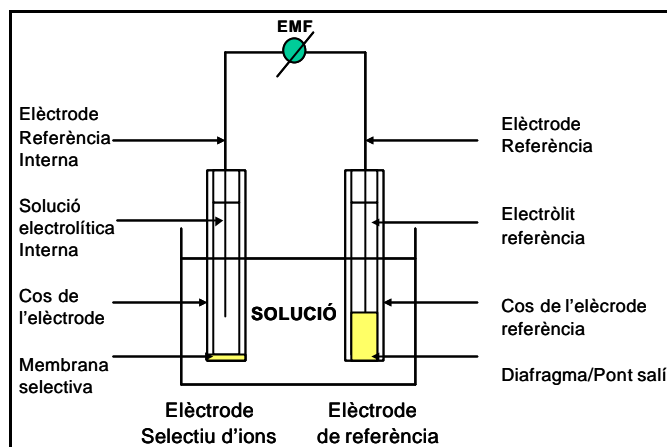


Figura 1-14. Esquema d'una cel·la de mesura potenciomètrica formada per un elèctrode de referència i un elèctrode selectiu d'ions. Emf, força electromotriu de la cel·la.

La força electromotriu de la cel·la depèn del potencial de l'elèctrode indicador,  $E_{\text{ind}}$ , del potencial d'unió líquida,  $E_j$ , que es genera entre l'electròlit de l'elèctrode de referència i la solució, i del tipus d'elèctrode de referència,  $E_{\text{ref}}$ :

$$emf = E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (1-1)$$

Una bona aproximació per descriure la força electromotriu de la cel·la és l'equació de Nicolskii-Eisenman:

$$E = K + s \cdot \log [a_i + K_{i,j}^{\text{pot}} (a_j)^{z_i/z_j}] \quad (1-2)$$

$$s = (2.303 \cdot RT/Z_i F) = 59.16 \text{ mV} / Z_i \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1-1)$$

on  $K$ , és un potencial constant que depèn de diversos factors com el tipus d'elèctrode de referència, del potencial d'unió líquida i del potencial estàndard de l'elèctrode indicador,  $s$ , és el pendent de la resposta de l'elèctrode, altrament anomenada sensibilitat;  $R$ , és la constant dels gasos ( $8.134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $T$  és la temperatura absoluta;  $F$ , la constant de Faraday ( $9.6487 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ );  $z_i$ ,  $z_j$  són la càrrega de l'ió primari  $i$ , i els ions interferents  $j$ ;  $a_i$ ,  $a_j$ , són, respectivament, les activitats de l'ió primari i dels ions interferents en la solució ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $K_{i,j}^{\text{pot}}$  és el coeficient de selectivitat potenciomètrica, una mesura de la preferència del sensor per l'ió primari en relació a l'ió interferent  $i$ .

En la situació teòrica d'absència d'ions interferents, l'equació anterior es transforma en l'equació de Nernst:

$$emf = K + s \cdot \log [a_i] \quad (1-2)$$



En els ISEs, la membrana és responsable tant del reconeixement selectiu com de transduir el potencial de membrana generat com a senyal elèctric. És a dir, com s'ha comentat anteriorment a la Figura 1-13, en aquest cas el receptor i el transductor formarien part d'un mateix element que seria la membrana del ISE.

La selectivitat ve donada per la presència d'uns compostos dins de la membrana que reconeixen selectivament l'analít i que hi interaccionen a través de complexos mecanismes. Aquest compostos són anomenats *portadors* o *setis bescanviadors*. La selectivitat de la membrana és determinada per la seva estructura, per la classe, localització i mobilitat d'aquests setis, és a dir, per les seves propietats físico-químiques. Una de les múltiples classificacions que s'han fet dels ISEs es basa en la naturalesa dels setis, que poden ser *neutres* o *carregats*. Aquests últims poden ser *fixos*, si formen part de la mateixa matriu, o *mòbils* quan es troben confinats dins de l'espai creat per la pròpia membrana. Segons els diferents estats físics de la membrana trobem també diferents classificacions<sup>161,162</sup>. Per exemple, segons les recomanacions de la IUPAC de l'any 1976 aquestes es dividien en *membranes sòlides* (de setis bescanviadors fixos), *líquides* (de setis bescanviadors mòbils) o *membranes d'elèctrodes especials* (ISEs de gas, enzims, microbis o teixits). Actualment, però, la IUPAC recomana la classificació que es descriu a la Taula 1-5<sup>163</sup>.

Taula 1-5. Classificació dels ISEs segons les normes de la IUPAC<sup>163</sup>; m, membrana, p, portador, mt, matriu (veure més detalls en el text).

Tipus d'ISEs	Subclasse	Característiques	Exemples	
ISEs primaris	cristal·lins	m. homogènia	AgCl, AgI, Ag <sub>2</sub> S	
		m. heterogènia	PbS/AgS	
	no cristal·lins	mt. rígida	mt. vidre	elèctrode de pH
		p. mòbil	p. positiu: cations voluminosos hidròfobs	elèctrodes d'anions
			p. negatiu: anions voluminosos hidròfobs	elèctrodes de cations
			p. neutre: compostos macrocíclics i antibiòtics, parell iònic hidròfob	elèctrode de K <sup>+</sup>
ISEs modificats	sensibles a gasos de substrat enzimàtic	m. semipermeables Enzims o substrats (p)	elèctrode de CO <sub>2</sub> elèctrode de glucosa	
ISEs de contacte metàl·lic				

Els *elèctrodes cristal·lins* contenen ions mòbils amb setis fixos de signe oposat. Poden ser de membrana heterogènia si en la composició de la membrana hi intervé alguna matriu inert, per exemple de PVC, o algun component com grafit o resina epoxi conductora. En cas contrari, la membrana és homogènia.

En els *elèctrodes no cristal·lins*, la membrana està formada majoritàriament per una matriu que fa de suport d'un bescanviador d'ions i un plastificant. En els de matriu rígida, la membrana està formada per un polímer prim amb setis fixos o un vidre molt prim, la composició dels quals determinarà la selectivitat. Els elèctrodes més interessants per a la determinació de compostos orgànics són els elèctrodes no cristal·lins de portador mòbil, anomenats més freqüentment de membrana líquida de portador mòbil, normalment amb matriu de PVC.

#### 1.4.1.1. Aproximació històrica al desenvolupament dels Elèctrodes Selectius d'Ions

Els primers sensors potenciomètrics, anomenats elèctrodes indicadors metàl·lics o elèctrodes redox de primera i segona espècie, es basaven en conductors metàl·lics inerts (plata, platí, etc.). Tanmateix, la manca de selectivitat d'aquests sensors va portar al desenvolupament de sensors potenciomètrics basats en membranes.

L'any 1897, Nernst fou el primer en emprar la potenciometria per a mesurar l'acidesa d'una solució mitjançant un elèctrode d'hidrogen<sup>164</sup>. No obstant, degut a la poca robustesa del sensor, en els darrers anys del segle XIX es van assajar altres mètodes per a determinar el pH<sup>165</sup>. El primer elèctrode de membrana és l'elèctrode selectiu d'ions hidroni amb membrana de vidre, que fou introduït per *Cremer* l'any 1906<sup>166</sup>, i és encara l'ISE més àmpliament emprat en els nostres dies gràcies a posteriors millores realitzades per *Haber i Klemensiewicz*<sup>167</sup>.

Està totalment acceptat que l'era dels ISES es va iniciar gràcies al treball teòric de *Nikolskii i Schultz*<sup>168</sup>, i posteriorment ampliat per *Eisenman*<sup>169</sup>, que va impulsar el desenvolupament de la teoria de l'intercanvi d'ions en l'elèctrode de vidre. Així, l'equació de *Nikolskii i Eisenman*, constitueix la base de la teoria moderna dels ISES i del concepte de selectivitat. Aquest treball va obrir les portes a posteriors estudis encaminats a aconseguir nous materials per a la construcció d'elèctrodes, així com membranes més primes i models que expliquessin la seva resposta.

Un punt d'inflexió en la història dels ISES es va produir durant els anys 60 quan *Ross*<sup>170</sup>, treballador de la recent fundada companyia Orion, va inventar un nou concepte de membranes per elèctrodes, *membranes líquides*, i l'elèctrode selectiu de calci, segurament basat en treballs de *Sollner i Shean*<sup>171</sup>. Aquest fou el primer elèctrode selectiu d'ions de configuració similar als d'avui en dia. Posteriors col·laboracions amb *Frant*<sup>172</sup> per construir un elèctrode de fluorur van ser seguits per nombrosos treballs de diferents autors per desenvolupar altres elèctrodes, així com va despertar l'interès de la indústria i del camp clínic per a les àmplies possibilitats d'aplicacions. Caps als anys 70 va començar la competència entre noves companyies (Corning, Beckman, Radiometer, Phillips, Metrohm, Radalkis, etc.), que comportà nombroses patents<sup>165</sup>.

Un segon desenvolupament important foren els treballs de *Simon i Stefanec*<sup>173</sup> i *Moore i Pressman*<sup>174</sup> sobre un nou grup de lligands electroactius anomenats portadors neutres. Aquests estan basats en estudis de ionofòrs (antibiòtics com la nonactina i la valinomicina), dels quals es sabia que facilitaven el transport de ions alcalins a través de membranes lipídiques. L'elèctrode de potassi basat en la valinomicina<sup>175</sup> és l'elèctrode selectiu amb major grau d'especificitat descobert fins al moment i àmpliament emprat en analitzadors clínics.

En una primera configuració d'aquests elèctrodes de membrana líquida, la fase orgànica de les membranes era un dissolvent orgànic, situat entre les dues fases aquoses (l'electrolit intern i la solució mostra) mitjançant el suport d'una membrana fina i porosa de cel·lulosa o de vidre. Aquest tipus d'elèctrodes, però, encara va oferir més possibilitats d'aplicació quan *Moody i Thomas*<sup>176</sup> reeixiren a incorporar el bescanviador d'ions i el solvent mediador en membranes no poroses de PVC. En aquest cas, el polímer plastificat es comporta com un líquid viscos de manera que les propietats dels elèctrodes eren similars als de membrana líquida pròpiament dita, tot i que es millorava la robustesa mecànica i el temps de vida dels dispositius. En ambdues configuracions, però, els elèctrodes tenen una referència interna líquida, fet en què juga un paper important la membrana selectiva, que a més ha de separar físicament la solució interna de l'externa i així evitar problemes de contaminació entre aquestes.

Amb la finalitat de desenvolupar elèctrodes de configuracions més robustes on no existís el problema de la solució interna, es van construir tota una sèrie d'elèctrodes amb contacte intern sòlid ("all-solid-state"). Així, l'any 1971 *Cattrall i Freiser*<sup>177</sup> van construir un ISE basat en un fil de platí que, recobert amb una membrana de PVC, substituï a la referència interna líquida i actuava de suport. Aquest tipus d'elèctrodes s'anomenen elèctrodes de fil recobert (CWE, *coated-wire electrodes*) i són avui en dia encara molt emprats per diversos autors degut a la simplicitat de construcció.

Cap a principis dels anys 80, *Lima i Machado*<sup>178</sup> van utilitzar una resina epoxi conductora amb plata com a suport físic i conductor elèctric de la membrana sensora. Fruit de la col·laboració establerta entre el nostre grup de recerca i aquests autors, es va desenvolupar en el GSB una línia d'investigació dirigida a desenvolupar ISEs amb referència interna sòlida per a la seva aplicació en sistemes dinàmics de flux continu<sup>179</sup> (vegeu §1.6.1.1).

L'aplicació de membranes selectives d'ions amb configuracions especials va ser molt important per al desenvolupament d'altres tipus de sensors. En els elèctrodes selectius de gasos, un ISE està en contacte amb una solució d'un electròlit, que resta separada de la solució mostra per una membrana permeable de gasos. De manera molt similar *Guilbault* proposà el primer elèctrode enzimàtic ja que la utilització d'enzims immobilitzats al costat d'un sensor d'un ió determinat permet mesures de diferents substrats. Aquests dispositius van inspirar el camp dels biosensors, la major part dels quals són amperomètrics, com el sensor de glucosa de *Clark*<sup>180</sup>. *J.D.R. Thomas*<sup>181</sup> presenta una interessant revisió sobre aquests sensors.

Un altre gran avenç en el camp dels ISEs fou resultat de la recerca encaminada al desenvolupament de dispositius miniaturitzats, que permetessin la seva producció en massa mitjançant tècniques de microfabricació i presentessin una alta compatibilitat per mesures *in vivo*. Aquests dispositius són anomenats ISFETS, transistors d'efecte de camp sensibles a ions<sup>182</sup>.

Les formes i dimensions dels elèctrodes depenen de les aplicacions a què estiguin destinats (mesuraments en condicions estàtiques o en sistemes dinàmics de flux) i pel tipus i volum accessible de la mostra. A nivell tècnic els punts a resoldre són les dimensions i la forma de la superfície activa de la membrana en relació amb les del cos de l'elèctrode en les proximitats d'aquesta. Així, un microelèctrode de cos afuat emprat per a controls electrofisiològics, no tan sols dins les cèl·lules sinó dins orgànuls intracel·lulars, pot presentar una superfície de mesurament entre 100 nm i 1 µm. En canvi, els elèctrodes més corrents des d'un punt de vista comercial, com l'elèctrode de pH, presenten una superfície activa de 1 cm de diàmetre i són considerats com a macroelèctrodes. Altres configuracions són<sup>162</sup>: l'elèctrode tubular, l'elèctrode de fil recobert, l'elèctrode de superfície, l'elèctrode de capa fina, etc.

Avui en dia, encara que és difícil determinar quants analits es poden mesurar mitjançant ISEs, hi ha com a mínim 50 ions pels quals existeixen sensors prou selectius en solucions de composició controlada<sup>160</sup>. Tot i que el mercat encara ve dominat per la demanda d'elèctrodes de pH, els quals ocupen un 95% de la quota, existeixen nombroses aplicacions d'elèctodes selectius d'altres ions en la indústria<sup>183</sup>.

El camp clínic és on l'aplicació d'aquest tipus de sensors està més estesa, degut a què proporcionen informació immediata de vital importància per a la diagnosi mèdica. Els diferents analits que es mesuren són: electròlits, gasos en sang i alguns metabòlits, i les matrius on es fan les determinacions són sang, plasma i sèrum. En aquest camp, l'ús d'ISEs ha substituït la tècnica de fotometria de flama per a la determinació d'ions com el sodi, el potassi o el calci. Aquests són monitoritzats en fluids corporals mitjançant l'anomenat mètode indirecte, que mesura les concentracions dels electròlits en mostres més diluïdes. Existeixen, però, analitzadors potenciomètrics comercials que empren matrius d'ISEs (*array*) per a quantificacions directes. *Young*<sup>184</sup> presenta una revisió del desenvolupament de diferents analitzadors clínics.

Actualment doncs, i per concloure, part de la recerca en el camp dels elèctrodes selectius d'ions està dirigida bàsicament al desenvolupament de nous ionòfors selectius de diferents analits, que tinguin unes especificacions prou bones en quan a estabilitat i temps de vida per tal de poder ser emprats en nous tipus d'aplicacions.

### 1.4.1.2. Elèctrodes Selectius d'Ions de membrana líquida

Les membranes líquides consisteixen en un líquid orgànic immiscible en aigua que incorporen en la seva composició setis bescanviadors. Així, els seus components han de presentar baixa volatilitat, un grau mínim de conductivitat i han d'interaccionar reversiblement amb l'analít. Es classifiquen en *permeables*, *semipermeables* o *permselectives* en funció de la naturalesa de l'agent penetrant.

La permeació de molècules relativament petites a través d'una membrana té lloc per un d'aquests dos processos: mitjançant un flux a través de porus o capil·lars en membranes no homogènies o a través d'un flux difós de molècules dissoltes en membranes que no tenen porus o forats<sup>185</sup>. Aquest fenomen de difusió es veurà influenciat pels diversos components de la membrana. Així és necessari, en una primera etapa, optimitzar la composició del còctel sensor per tal d'aconseguir els millors paràmetres de resposta del dispositiu: seleccionar el dissolvent mediador, avaluar la necessitat d'introduir additius i determinar quina és la seva influència en la selectivitat envers l'analít d'interès.

Els components principals d'una membrana líquida d'un ISE són: el ionòfor, el plastificant i el polímer.

El *ionòfor*, altrament anomenat seti bescanviador o portador, és un agent lipofílic complexant capaç d'interaccionar reversiblement amb ions. A finals dels anys 90, *Bakker i col.*<sup>186,187</sup> van presentar una sèrie de revisions molt interessants sobre ISEs i optodes basats en portadors on es detallen els ionòfors més emprats en els diferents tipus de sensors. El primer ionòfor va ser utilitzat l'any 1964 quan *Moore i Pressman* van descobrir que l'antibiòtic valinomicina presentava selectivitat per cations alcalins<sup>174</sup>. Després, però, s'han utilitzat un gran nombre de ionòfors, tant naturals com sintètics, principalment portadors neutres per cations (antibiòtics, composts corona, criptans i compostos no macrocíclics). Els ionòfors es classifiquen segons criteris estructurals, és a dir, si són neutres o amb càrrega i el tipus de selectivitat (per cations o anions).

El *solvent mediador* o *plastificant*<sup>188</sup> ha d'aportar les propietats plastificants de la matriu polimèrica. Generalment, el percentatge del solvent a les membranes és alt (60-90% en pes) i afecta a nombrosos paràmetres relacionats amb les propietats de l'elèctrode. L'elecció depèn de diferents factors com la seva estabilitat i inèrcia química, viscositat, poder solubilitzant pel ionòfor i additiu utilitzats, adequada constant dielèctrica<sup>vi</sup> ( $\epsilon$ ), i també de l'aplicació que tinguin els sensors (aigua o líquids biològics), entre d'altres.

---

<sup>vi</sup> Segons el model de Born:

$$\Delta G_B \text{ (KJ/mol)} = - [Bz^2/r^z] (1-1/\epsilon)$$

$\Delta G_B$ , és l'energia lliure de transferència; B, és una constant igual a  $-69.47 \text{ KJ} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}$  (independent de la temperatura); z és càrrega de l'ió d'interès; r<sup>z</sup> és la suma del radi iònic i  $\epsilon$ , la constant dielèctrica .

Amb la intenció de formar una fase homogènia, el solvent mediador ha de ser compatible físicament amb el polímer, ja que sinó aquest podria exsudar i provocaria que la membrana tingués una composició inestable. Addicionalment, el plastificant té una important influència en la selectivitat de la membrana, en l'interval de mesura i en la formació de parells iònics<sup>186</sup>. Per exemple, s'ha escrit que els lligands tendeixen a preferir ions monovalents sobre els divalents segons la constant dielèctrica del medi<sup>189</sup>, especialment en la regió de  $\epsilon_r < 10$ . Depenent del tipus d'elèctrodes, s'han utilitzat solvents de baixa constant dielèctrica com adipats, sebacats i ftalats ( $\epsilon_r \cong 4$ ) i solvents de constant dielèctrica relativa elevada, nitroaromàtics ( $\epsilon_r \cong 24$ ) i carbonats ( $\epsilon_r \cong 65$ ). Per a portadors neutres, per exemple, s'aconsella l'ús de solvents nitroaromàtics.

La introducció d'un *polímer* en la preparació de les membranes líquides va permetre augmentar els temps de vida i l'estabilitat dels dispositius<sup>188</sup>. Aquest s'escull en funció de la seva inèrcia química, biocompatibilitat i estabilitat, tant química com mecànica, tot i que el factor més important és seva la temperatura de reblaniment ( $T_g$ )<sup>186</sup>. Entre les diferents matrius que s'han utilitzat (goma de silicona, copolímers del poli(bisfenol-carbonat) i del poli(dimetil)siloxà, poli(metilmetacrilat), poliuretà, poliestirè, etc.), el polímer més emprat és el PVC<sup>190-193</sup>. S'ha demostrat que aquest polímer presenta impureses iòniques inherents que generen permselectivitat per cations en membranes que no contenen cap tipus de ionòfor iònic, les quals són de gran importància perquè els elèctrodes presentin una resposta nernstiana.

Apart dels components bàsics de la membrana descrits anteriorment, quan es treballa amb ionòfors neutres és indispensable la presència d'*additius*<sup>188</sup>, llocs mòbils d'intercanvi iònic, com són compostos lipofílics aniònics (tetraarilborat d'alquil) o catiònics (sals altament lipofíliques de tetraalquilamoni) que faciliten la transferència i l'extracció de l'analit des de la fase aquosa a la fase de la membrana. A més, la incorporació d'aquests additius comporta altres avantatges com: una reducció o eliminació de la interferència de contraions lipofílics de la mostra, modificació de la selectivitat de manera significativa, reducció del temps de resposta de l'elèctrode, increment de la sensibilitat en els casos on el ionòfor té poca capacitat extractant i, per acabar, disminució de la resistència elèctrica de la membrana.

Com a conclusió, variant la composició de la membrana es pot modular certs paràmetres de la resposta dels elèctrodes com la selectivitat, la resistència mecànica, el temps de vida i el temps de resposta de l'elèctrode. Una composició típica d'una membrana plastificada de PVC és: 66% de plastificant, 33% de polímer i un 1% de ionòfor.

### 1.4.2. *SENSORS APLICATS A LA DETERMINACIÓ DE TENSIOACTIUS*

En el camp dels sensors hi ha força contribucions per tal de desenvolupar elèctrodes selectius de tensioactius, sobretot del tipus aniònic i catiònics, degut a què l'anàlisi de tensioactius té un gran interès per l'indústria del detergent, pel control ambiental i per la determinació de propietats físiques d'aquests com la CMC.

#### 1.4.2.1. *Sensors aplicats en la determinació de tensioactius aniònics*

Pel què fa als *sensors electroquímics*, i més concretament els potenciomètrics, des dels anys 70 ja existeixen referències d'elèctrodes selectius de tensioactius aniònics amb diferents composicions de membrana i diverses configuracions. No obstant, el seu comportament no els fa adequats per anàlisis de control rutinaris ja que tenen un temps de vida limitat i una pèrdua progressiva de les característiques de resposta. A més a més, la seva aplicació ambiental directa també està molt limitada pels límits de detecció dels dispositius si es té en compte els baixos nivells de concentració dels tensioactius.

Tot i el gran nombre de ionòfors emprats<sup>187</sup>, en la majoria de treballs publicats s'ha consolidat l'ús de sals d'amoni quaternari que formen parell iònic amb un tensioactiu aniònic<sup>194-197</sup>. Aquesta composició permet que aquests elèctrodes puguin ser utilitzats també per a la determinació de tensioactius catiònics. Pel que fa a l'elecció del polímer i del plastificant, les darreres tendències en construcció dels ISES mostren la utilització de PVC com a matriu polimèrica i *o*-nitrofenil octil éter (*o*-NPOE) com a solvent medidor<sup>198-200</sup>. En el 2002 Sánchez presenta una revisió sobre el desenvolupament d'elèctrodes selectius de tensioactius aniònics des dels inicis<sup>201</sup>.

En les revisions sobre mètodes electroquímics i potenciomètrics presentats per *Guerlache i col.* l'any 1997<sup>87,89</sup>, es descriuen diferents tipus d'ISEs: de membrana líquida, de membrana polimèrica i elèctrodes de fil recobert (vegeu §1.4.1.1) emprats per a la determinació de tensioactius aniònics. Aquests mateixos autors també presenten un ISE de tensioactius iònics aplicat tant en valoracions potenciomètriques com en sistemes on-line de flux continu<sup>198</sup>. A la Taula 1-6 es presenta un resum d'algunes de les aportacions més importants que s'han fet darrerament en aquest camp.

Taula 1-6. Resum bibliogràfic de sensors de tensioactius aniònics. s, sensibilitat; I.L., interval lineal; DL, límit de detecció; CTA; bromur d'hexadeciltrimetilamoni; DDMA; clorur de didodecildimetilamoni; ETH5294, indicador Blau de Nil lipofilitzat; Hy; Hyamine 1622; ODS; octadecilsulfonat de sodi; PA, polianilina; PP, polipirrol; SDS, dodecil sulfat de sodi; SDBS, dodecilbencensulfonat de sodi; T12A, bromur de tetradodecilamoni; TOA; bromur de tetraoctilamoni;  $t_{90}$ , temps de resposta (90%).

Tipus de sensor	Element de reconeixement (Tècnica instrumental)	Aplicació	Característiques de resposta	Ref. (any)
Electroquímic ISE	SDS-clorur de 1,3-didecil-2-metilimidazolium/NPOE/ PVC	T. iònics	I.L., SDS: $2 \cdot 10^{-6}$ a $5 \cdot 10^{-3}$ M s, $58.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	[198](1997)
Electroquímic ISE	NPOE/ PVC	T. iònics polielectròlits aniònics	I.L., SDS: $1 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ M s, $30.0 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , LD, $2.5 \cdot 10^{-5}$ M	[199,206] (1986, 1997)
Electroquímic ISE	Nylon, PVC, polimetilacrilat, etc com a polímers	T. aniònics		[209](2000)
Electroquímic ISES	"Ionòfor-plastificant"/ PVC	T. iònics	Ús comercial per a valoracions potenciomètriques	[211,212] (1992,1996)
Electroquímic ISE	DBS-Hy/ PP / NPOE/ PVC	T. aniònics (LAS)	I.L., SDBS: $3 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-3}$ M s, $57.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , LD, $2 \cdot 10^{-5}$ M SDBS	[213](2000)
Electroquímic <i>all-solid-state</i> ISE	CTA-ODS/ PP; DDMA-TPB/ PP; TOA-DS/ PP	T. aniònics	I.L., SDS: $1 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ M LD, $3 \cdot 10^{-4}$ a $4 \cdot 10^{-6}$ M SDS	[214](2001)
Electroquímic ISE	DS/PA	T. aniònics (SDS)	I.L., SDS: $3 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ M s, $57.5 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , LD, $1.2 \cdot 10^{-6}$ M SDBS	[215](2002)
Electroquímic ISE	SDBS-HY/NPOE / PVC SDBS-T12A/NPOE / PVC	T. aniònic (SDS, SDBS)	S, $64.7\text{-}50.5 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ; LD, $1.6 \cdot 10^{-4}$ M s, $38.6\text{-}44.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , LD, $5 \cdot 10^{-6}$ M	[197](1993)
Electroquímic ISFET	SDBS- T12A/ NPOE / PVC	T. aniònics (SDS, SDBS)	S, $59\text{-}62 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , LD, $1.0 \cdot 10^{-6}$ M	[218](1999)
Electroquímic ISE, CHEMFET	SDBS- T12A membrana fotocurable	T. aniònics	I.L.: $3 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ M s, $58 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , LD, $8 \cdot 10^{-7}$ - $1.2 \cdot 10^{-6}$ M	[219,220] (2000,2001)
Electroquímic Biosensor amperomètric	Elèctrode d'O <sub>2</sub>	T. aniònics (LAS)	I.L.: 0 a $2 \cdot 10^{-5}$ M	[13,221] (1994,1998)
Electroquímic Biosensor amperomètric		T. aniònics	LD, $8 \cdot 10^{-7}$ - $2.5 \cdot 10^{-6}$ M	[222](1997)
Biosensor òptic	Acridolodan-BSA (Fluorescència)	T. iònics	I.L., SDS: $7.5 \cdot 10^{-9}$ a $6 \cdot 10^{-8}$ M $t_{90} < 30$ s	[202](1996)
Òptic	Cromoionòfor ETH5294 (Absorbància)	T. aniònics	I.L., SDS: $5 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-2}$ M SDBS: $2 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ M	[203](1998)
Biosensor òptic	Al-fèrron- BSA (Fosforescència)	T. aniònics	I.L., SDBS: $5 \cdot 10^{-6}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ M.	[204](1998)
Piezoelèctric		T. iònics	Interval de mesura de l'ordre del $\mu\text{M}$	[223](1997)



Com es pot observar a Taula 1-6, un dels exemples d'ISEs més especials són els presentats per *Masadome i col.*<sup>199</sup>. Aquests autors, fonamentats en estudis d'*Umezawa*<sup>205</sup>, desenvolupen uns sensors per a tensioactius iònics basats en una membrana de PVC plastificada que no conté cap espècie electroactiva. Aquests elèctrodes han trobat aplicació en sistemes FIA<sup>206,207</sup> (vegeu §1.6.1.2) i en valoracions potenciomètriques<sup>208</sup>.

Més recentment *Kulapina i Ovchinski*<sup>209</sup> han desenvolupat nous ISEs que incorporen a la membrana polímers modificadors de superfície que permeten la separació de tensioactius del tipus alquilsulfats segons la longitud de la cadena alquílica.

Actualment, i com s'ha comentat anteriorment a l'apartat §1.3.3, ja es disposa d'alguns elèctrodes selectius a tensioactius aniònics comercialitzats per importants companyies com Orion Research (Model 93-42<sup>210</sup>) o Methrom (High Sense Surfactant Electrode<sup>211</sup>, Ionic Surfactant Electrode<sup>212</sup>, Surfactode Resistant), dissenyats per a la seva utilització en valoracions potenciomètriques<sup>92-95</sup>.

Una nova tendència que ha aparegut en els darrers anys és la construcció d'ISEs preparats electroquímicament, els quals presenten els avantatges que són molt fàcils de preparar i de selectivitat modulable. N'és un exemple els elèctrodes selectius de LAS basats en polipirrol i PVC, on es fa una electropolimerització anòdica del polipirrol en presència d'una solució de SDBS, el qual actua com a ionòfor<sup>213</sup>. Altres autors com *Kovács i col.*<sup>214</sup> empen una capa de polipirrol com a polímer conductor entre la membrana selectiva i el suport conductor sòlid per incrementar l'estabilitat de dispositius tipus "all-solid-state" que han estat aplicats en sistemes FIA (vegeu §1.6.1.2). Finalment *Mousavi i col.*<sup>215</sup> han dissenyat un elèctrode selectiu a SDS també mitjançant electropolimerització.

En el nostre grup de recerca s'han desenvolupat diversos sensors potenciomètrics de tensioactius aniònics. *Sánchez i Baró* han desenvolupat ISEs<sup>197</sup> que posteriorment s'han aplicat en valoracions potenciomètriques<sup>59</sup> i en un sistema FIA per a la monitorització d'aquests tensioactius en banys de rentat de planxes metàl·liques d'impressió<sup>216</sup>.

També basats en l'experiència del grup<sup>217</sup>, *Sánchez i col.*<sup>218</sup> han construït transistors d'efecte de camp sensibles a tensioactius aniònics (ISFET), que també s'han aplicat en valoracions potenciomètriques. Finalment, la darrera recerca dirigida a sensors de tensioactius aniònics han portat a l'estudi i a l'optimització de membranes potenciomètriques fotocurables sensibles a aquest tipus de compostos per ISEs i CHEMFETS<sup>219</sup>, que són ISFETs que incorporen membranes selectives d'ions. El procés de preparació d'aquest nou tipus de membranes és totalment compatible amb les tècniques fotolitogràfiques de construcció d'aquests dispositius semiconductors, les quals permetran, en un futur, la fabricació massiva de sensors miniaturitzats sense etapes manuals que encareixen els productes. Aquests CHEMFETS fotocurables s'han emprat per a la monitorització de processos de biodegradació dels tensioactius dodecilbensulfonat i dodecilsulfat<sup>220</sup>.

Tot i que pocs anticossos i enzims tenen la capacitat de reconèixer tensioactius aniònics, en la última dècada han aparegut treballs relacionats amb *biosensors* selectius. *Nomura i col.*<sup>13</sup>, per exemple, han presentat un biosensor amperomètric que consisteix en un elèctrode d'oxigen i un reactor on s'immobilitzen microorganismes que degraden LAS, que ha estat aplicat per a la monitorització d'aquests compostos en rius<sup>221</sup>. L'any 1997, *Reshetilov i col.*<sup>222</sup> desenvoluparen un altre biosensor amperomètric per a la detecció de dodecilsulfat de sodi (SDS, AS).

Darrerament, els avanços científics que s'estan fent en el camp dels *sensors de fibra òptica* ha obert una nova perspectiva en l'anàlisi de tensioactius aniònics, sobretot mitjançant la utilització de biosensors. Els primers autors que construïren un biosensor òptic per a la quantització de tensioactius iònics foren *Lundgren i Brigh*<sup>202</sup>. Com a element de reconeixement s'utilitza sèrum d'albúmina bovina marcat amb acrilodan (Ac-BSA) immobilitzat en una fibra òptica silanitzada de manera que la presència inespecífica de tensioactius iònics en el medi provoca un augment de la fluorescència. *Chan i col.*<sup>203</sup> han desenvolupat un optrode per a la determinació selectiva de tensioactius aniònics basat en un mecanisme de co-extracció. La forma neutre del cromofor 1,2-benzo-7-(dietilamino)-3-(octadecanoilimino)fenoxazina (indicador Blau de Nil lipofilitzat, ETH5294) esdevé blava per la co-extracció del tensioactiu i un protó. Finalment, a l'any 1998 es presenta un biosensor òptic que utilitza les interaccions tensioactiu-proteïna (BSA marcada) com a mecanisme de bioreconeixement mitjançant determinacions de luminiscència<sup>204</sup>. Aquest biosensor s'ha usat com a detector d'un sistema d'anàlisi per injecció en flux (FIA).

Com a exemple d'altres tipus de sensors aplicats en el camp dels tensioactius aniònics, *Nomura i Egawa*<sup>223</sup> determinen tensioactius iònics de l'ordre de  $\mu\text{M}$  en aigua de riu sense interferència emprant un *sensor piezoelèctric* com a detector d'un sistema de flux.

#### 1.4.2.2. Sensors aplicats en la determinació de tensioactius no iònics

Existeixen pocs treballs sobre sensors químics per a tensioactius no iònics, i són la majoria d'ells sobre *sensors electroquímics potenciomètrics*.

Els primers elèctrodes selectius de tensioactius no iònics es van obtenir arran del desenvolupament d'un ISE d'ió  $\text{Ba}^{2+}$ . L'element sensor d'aquests elèctrodes es basa en un portador neutre<sup>224</sup> (vegeu §1.3.3.3) basat en la sal de tetrafenilborat (TPB) que forma amb el complex establert entre el  $\text{Ba}^{2+}$  i un compost polietoxilat. El primer sensor d'aquestes característiques fou desenvolupat probablement per Levins l'any 1971, i va ser emprat com a elèctrode indicador per valoracions potenciomètriques de sulfat<sup>225</sup>.

Estudis anteriors sobre aquests complexos ja van confirmar que la valinomicina i polièters macrocíclics formen portadors neutres amb cations mitjançant interaccions ió-dipol, de manera que es necessiten aproximadament sis àtoms d'oxigen per ió monovalent. Un dels punts d'interès del treball de *Levins* és la constatació de què compostos basats en òxid d'etilè no cíclics tipus: polietilenglicols (PEGs)  $[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ , éters dimetil poliglicols (GLYMEs)  $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]$ , polipropilenglicols (PPGs)  $[\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O})_n\text{H}]$  i alquilfenolpolietoxilats (APES)  $[\text{RC}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$  també formen portadors neutres amb les

característiques anteriors. Aquests compostos formen part de les cadenes hidrofíliques de tensioactius no iònics. Per cadenes que tenen entre 10 i 40 unitats etoxi (UEO), es formen complexos d'estequiometria  $12 \text{ UEO} \cdot \text{Ba} \cdot 2 \text{ TPB}$ .

Els estudis conformacionals indiquen que el complex té una estructura en forma d'hèlix 7/2 formant un anell de radi 1.3 Å, on es disposa el  $\text{Ba}^{2+}$  sostingut per una caixa de dotze àtoms d'oxigen (sis a cada volta) a través d'interaccions ió-dipol (Figura 1-15). Okada<sup>226</sup> en una revisió sobre la complexació dels polioxietilens a la Química Analítica constata que l'estructura d'hèlix serà més estable quan més gran sigui el número d'UEO. En general, l'ordre de la selectivitat de complexació dels polietoxilats pels metalls alcalins és  $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ , i pels metalls alcalinoterris és  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . El radi iònic del  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  és molt similar (1.35 i 1.33 Å, respectivament), la qual cosa suggereix que les dimensions de la cavitat d'ubicació dels ions en els complexos són semblants. Per aquesta raó el  $\text{K}^+$  és una interferència important per l'ISE de bari<sup>227</sup>, fet que es potencia ja que addicionalment el TPB és un reactiu comú per a la determinació d'ió potassi<sup>228</sup>.

Donades les bones perspectives que suposava l'elèctrode selectiu de bari de Levins, des de finals dels anys 70 s'han desenvolupat altres ISEs de metalls com el de  $\text{Sr}^{2+}$ <sup>229</sup>,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ <sup>230-235</sup> i  $\text{Pb}^{2+}$ <sup>236</sup> amb canvis en la composició de la membrana sensora per a millorar el temps de vida i les característiques de resposta dels dispositius. Per exemple, es van assajar nous plastificants com el nitrodifenilèter o el nitrofenil octil éter i diferents tipus de polímer etoxilat.

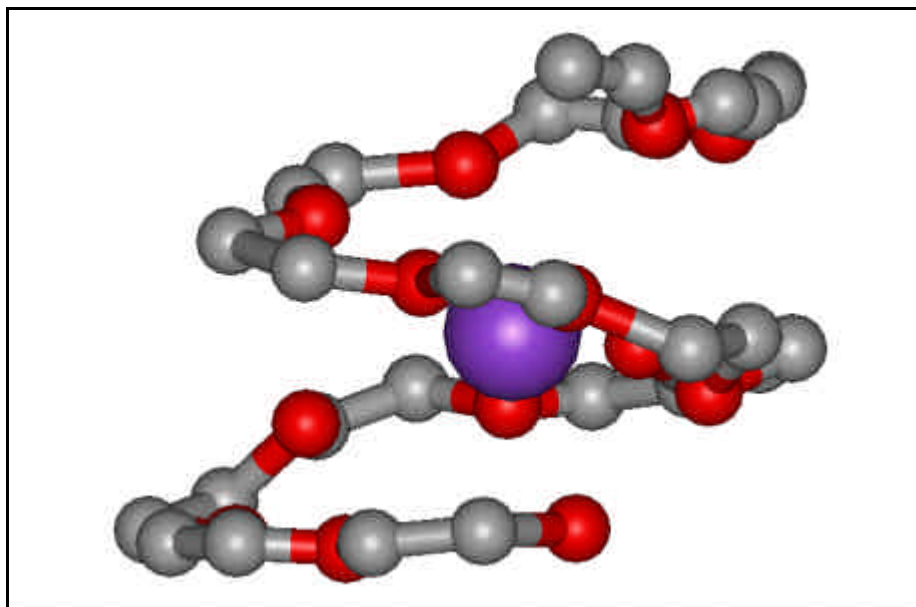


Figura 1-15. Estructura del complex format entre un polioxietilè i un catió. Els àtoms d'oxigen estan representats pels cercles més foscos.

L'any 1981, *Jones i col.*<sup>237</sup> van observar que alguns tensioactius no iònics polietoxilats responien davant d'un ISE de bari basat en una sal de TPB del complex entre el catió i un nonilfenolpolietoxilat amb 30 UEO. Aquesta troballa va impulsar a *Thomas i col.*<sup>238,239</sup> la realització d'una sèrie de treballs per a desenvolupar ISEs de tensioactius no iònics. Després de diferents estudis d'optimització de la membrana, es va determinar que la presència d'un nonilfenolpolietoxilat amb 4 UEO en el complex conferia estabilitat als sensors desenvolupats i unes millors característiques de resposta per a tensioactius, davant del bari. Segons *Alexander i col.*<sup>239</sup> es deuria a què en aquest cas, només 4 UEOs complexen el bari, a diferència de les 12 que ho fan amb els NPES que tenen entre 10 i 40 UEOs. Aquest fet facilita la transferència dels tensioactius, que donaran una major resposta potenciomètrica. *Chernova i col.*<sup>240</sup> encara van fer un estudi per veure com influenciaven el nombre d'unitats etoxilades i la longitud de la cadena alquílica en ISEs de tensioactius no iònics. Aquests ISEs han estat aplicats per determinar les concentracions micel·lars crítiques (CMC) de diversos tensioactius no iònics i en anàlisis de formulacions de detergents en pols<sup>238</sup>.

Els primers sensors d'aquestes característiques desenvolupats eren elèctrodes de membrana líquida construïts amb els cossos dels elèctrodes de membrana líquida Orion Research In. (tipus 92-20). L'*intercanviador iònic* era una solució saturada de la sal de TPB en un solvent mediador, amb el què s'omplia la cambra externa del dispositiu, essent necessari una membrana separadora<sup>225-230</sup>. Després, es van construir elèctrodes de membrana polimèrica de PVC, de manera que es mesclaven 0.40 g de l'intercanviador iònic amb 0.17 g del polímer i 6 mL de tetrahidrofurà. L'ús del PVC va fer necessari la utilització de plastificants més viscosos com el di-2-nitrofenilèter<sup>230-239</sup>. L'any 1988, fruit d'una col·laboració entre *Moody, Lima i col.*, es va desenvolupar el primer ISE de bari *all-solid-state*, amb referència interna sòlida. Aquesta nova configuració va permetre augmentar el temps de vida dels dispositius, sense variar-ne les característiques de resposta<sup>241</sup>. L'any 1995 *Thomas*<sup>227</sup> presentà una revisió dels ionòfors emprats en ISEs que contenen unitats etoxilades (polietoxilats, éters corona, éters difenílics del tetraetilenglicol, etc.). Addicionalment, en la revisió de ionòfors presentada per *Bühlmann i col.*<sup>187</sup>, es pot trobar un recull de la bibliografia sobre ISEs de bari aplicats per a aquests tensioactius.

A la Taula 1-7 es presenta un recull de les principals publicacions sobre l'inici del desenvolupament d'aquests sensors basats en portadors neutres i detalls dels components principals de les membranes sensores.

Més recentment, els mateixos autors que van desenvolupar elèctrodes selectius a tensioactius iònics en la composició de les membranes dels quals no hi formen part cap ionòfor<sup>199,205-207</sup>, observaren que aquests també responen a tensioactius no iònics en solucions de clorur de sodi. Així, *Masadome i col.*<sup>242</sup> presenten un sistema FIP per a la determinació de tensioactius no iònics emprant aquest tipus de sensors (vegeu §1.6.1.2).

Taula 1-7. Característiques de diferents elèctrodes selectius basats en portadors neutres metall-compost polietoxilat.

<b>Elèctrode selectiu de,</b>	<b>Compost polietoxilat (n° UEO)</b>	<b>Plastificant</b>	<b>Tipus de membrana</b>	<b>Ref. (any)</b>
Ba <sup>2+</sup>	PEG Carbowax 1540 NPES (30)	4-nitroetilbenzè	Membrana líquida	[225] (1971)
Sr <sup>2+</sup>	NPES (30)	4-nitroetilbenzè	Membrana líquida	[229] (1975)
Ba <sup>2+</sup>	NPES (30)	4-nitroetilbenzè 2-nitrofenil octil éter di-2-nitrofenil éter 4-nitroetilbenzè	Membrana líquida Membrana de PVC	[230] (1976)
Ba <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	PPG 1025	2-nitrofenil octil éter di-2-nitrofenil éter tributil fosfat dioctil fenilfosfonat dioctil 3-nitrofenilfosfonat	Membrana de PVC	[231] (1977)
Ba <sup>2+</sup> , tensioactius no iònics	NPES (30)	di-2-nitrofenil éter	Membrana de PVC	[237] (1981)
Tensioactius no iònics	NPES (4,15,30) APES (7,23),	di-2-nitrofenil éter	Membrana de PVC	[238] (1981)
Tensioactius no iònics	NPES (4,30)	di-2-nitrofenil éter	Membrana de PVC	[239] (1987)
Ba <sup>2+</sup>	NPES (30)	di-2-nitrofenil éter	Membrana de PVC	[241] (1988)

polietilenglicols (PEGS) [HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H], polipropilenglicols (PPGS) [HO(CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H], alquilfenol i nonilfenol polietoxilats (APES i NPES) [RC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H].

## 1.5. L'EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA

Els nivells de concentració de gran part dels microcontaminants presents en les aigües, de l'ordre dels ppb, són inferiors als límits de detecció de la majoria dels sistemes analítics més corrents. Aquesta baixa sensibilitat dels sistemes, juntament amb la baixa selectivitat que es deriva de la complexitat de les matrius ambientals, fa necessària l'existència d'una etapa de preparació de la mostra prèvia a la mesura. Aquesta etapa és sovint la més llarga i pot arribar a requerir un 61% del temps d'anàlisi total<sup>243</sup>. Els objectius d'aquest tractament són tres: posar l'analit en una fase adequada - normalment, es tracta de dissoldre'l en el medi òptim per a fer la mesura mitjançant el sistema de detecció-; purificar la matriu original de la mostra eliminant o emmascarant els compostos que poden interferir en l'anàlisi; i enriquir, és a dir, augmentar els nivells de concentració de l'analit d'interès mitjançant la seva preconcentració, de manera que aquest esdevingui quantificable pel sistema de detecció. La filtració, la precipitació, l'extracció, la centrifugació, la destil·lació, l'ús de columnes cromatogràfiques i la liofilització són exemples de les tècniques que més s'utilitzen en les etapes de tractament.

L'extracció de l'analit d'una solució aquosa mitjançant un solvent immiscible permet realitzar la purificació i la preconcentració de la mostra en una única etapa. En l'*Extracció Líquid-Líquid* (LLE), o Distribució Líquid-Líquid, segons el terme acceptat per la IUPAC, es posen en contacte i s'agiten dos líquids immiscibles, com per exemple aigua i un solvent orgànic, de manera que es provoca una emulsió temporal. Degut a la gran àrea interfacial de l'emulsió i aprofitant la solubilitat diferencial dels diferents components de la mostra en cada fase, es produeix una transferència de massa de l'analit, que es troba normalment en la fase aquosa, a la fase orgànica. No obstant això, aquesta tècnica presenta alguns inconvenients com ara: l'ús de solvents orgànics perillosos, una elevada irreproductibilitat originada per la presència d'etapes totalment manuals i per problemes de formació d'emulsions entre les diferents fases i, finalment, un elevat temps d'anàlisi.

La necessitat de noves tècniques més selectives que facilitessin el tractament de la mostra va impulsar, cap a mitjans dels anys 70, el desenvolupament de l'*Extracció en Fase Sòlida*, també coneguda com Extracció Sòlid-Líquid. La SPE (acrònim del terme anglès corresponent a "Solid Phase Extraction") ha esdevingut una clara alternativa a l'extracció líquid-líquid degut a la seva simplicitat, rapidesa i flexibilitat. Uns altres avantatges que presenta la SPE respecte la LLE és la disminució de la quantitat de solvents orgànics i de la necessitat de recipients específics, les quals disminueixen notablement el cost per anàlisi. S'han realitzat diversos treballs on es comparent ambdós tècniques d'extracció i en els quals s'ha demostrat el predomini de la SPE, especialment en el cas de compostos molt polars que han de ser preconcentrats<sup>244</sup>. A la Taula 1-8 es resumeixen els avantatges i inconvenients d'ambdós tècniques.

Taula 1-8. Comparació de l'Extracció Líquid-Líquid i l'Extracció en Fase Sòlida.

Extracció Líquid-Líquid	Extracció en Fase Sòlida
<ul style="list-style-type: none"> <li>ús de volums grans de solvents orgànics perillosos</li> <li>difícil automatització</li> <li>formació d'emulsions entre fases</li> <li>baixa reproductibilitat</li> <li>elevat cost per anàlisi (ús de solvents i materials específics cars)</li> <li>temps de tractament elevat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ús de poca quantitat de solvents orgànics (pocs ml)</li> <li>fàcilment automatitzable (modalitats off-line i on-line)</li> <li>Simple</li> <li>Reproducible</li> <li>baix cost per anàlisi (disponibilitat de cartutxos d'un sol ús)</li> <li>alta freqüència de tractament de mostres</li> <li>fàcil emmagatzematge i transport dels analits</li> </ul>

L'Extracció en Fase Sòlida es basa en els mateixos principis que la cromatografia líquida de baixa pressió, encara que en una versió miniaturitzada. Així, el principi bàsic de la SPE és la transferència dels analits de la fase aquosa als setis actius de la fase sòlida, els quals després han de ser desadsorbats-eluïts - mitjançant una nova fase líquida anomenada eluent, que normalment és un solvent orgànic. Conseqüentment, la SPE no serveix únicament com a tècnica de separació, sinó també per enriquitment de traces, si es juga amb la relació de volums de mostra i de solvent orgànic. Un altre avantatge relacionat amb aquesta robusta configuració és la possibilitat de realitzar l'etapa de tractament en el mateix moment de la presa de mostra, de manera que es facilita el transport i s'eviten possibles pèrdues dels analits per adsorció a les parets dels recipients. A més, els compostos orgànics adsorbats queden protegits de possibles degradacions bacterianes<sup>245</sup>. El disseny típic de l'instrumental per la SPE és un cartutx d'un sol ús, com es mostra a la Figura 1-16.

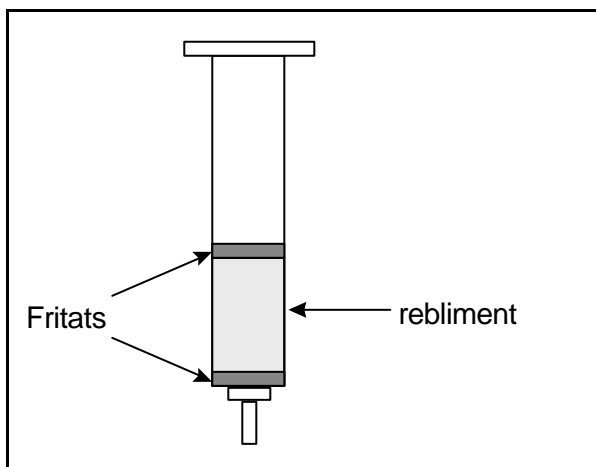


Figura 1-16. Configuració bàsica d'un cartutx de SPE. El reblliment està empaquetat dins d'un tub de plàstic entre 2 fritats que poden ser metàl·lics o plàstics.

La configuració bàsica del cartutx de SPE consisteix en una petita columna (generalment una xeringa de plàstic oberta) que conté un sorbent d'una mida de partícula mitja de 40 µm empaquetat entre fritats metàl·lics o plàstics. Una mida de partícules de l'ordre de 40-60 µm pot assegurar una efectiva preconcentració, tot i que poden provocar alguns problemes de sobrepressió i d'incompleta retenció de l'analit, degut a canalitzacions que es produeixen en la mateixa resina.

### 1.5.1. CONCEPTES BÀSICS DE L'EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA

Un procés d'extracció en fase sòlida comprèn, en general, tres etapes, les quals s'il·lustren a la Figura 1-17.

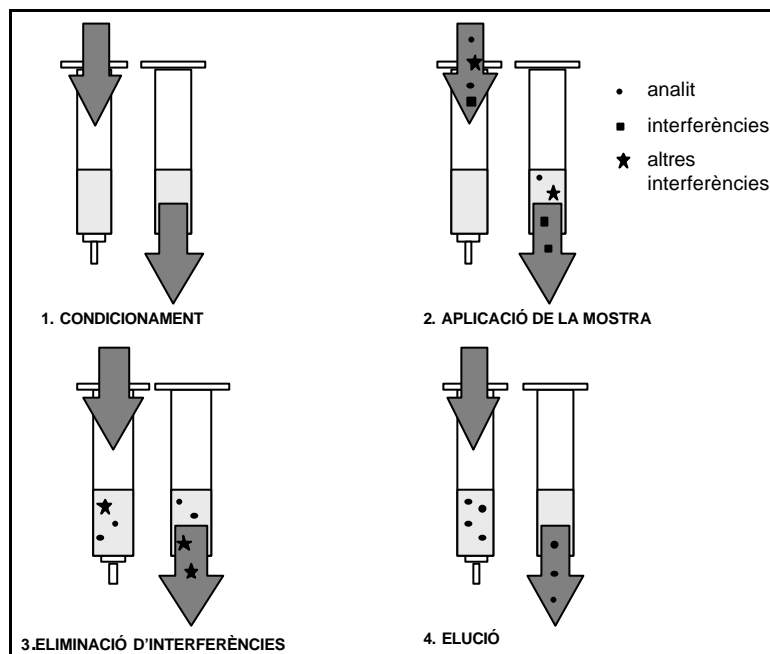


Figura 1-17. Etapes d'un procés d'Extracció en Fase Sòlida.

A la primera etapa anomenada *activació i condicionament del sorbent*, aquest s'activa fent passar un dissolvent apolar a través de la columna, de manera que penetra entre les molècules dels grups orgànics enllaçats en el material cromatogràfic. Així, el sorbent pot interaccionar amb la mostra aquosa ja que les molècules d'aigua i de l'analit es difonen entre aquesta capa orgànica, en lloc de passar per sobre. Posteriorment, es condiciona la resina eliminant l'excés de dissolvent mitjançant una solució de composició similar a la mostra. A continuació, a la segona etapa, s'aplica la mostra a través de la columna. Els compostos que presenten més afinitat pel sorbent que per la resta de components de la matriu interaccionen amb aquest, mentre que la resta s'eliminen per la part inferior de la columna (etapa 3).



Finalment, a la darrera etapa del procés l'analit retingut s'elueix de la columna aplicant un petit volum d'un dissolvent apropiat, de l'ordre d'uns mil·lilitres, i queda recollit en una solució anomenada eluat, que posteriorment és analitzada. En alguns casos es procedeix a assecar el llit del sorbent per eliminar qualsevol resta de solució aquosa procedent de la mostra, abans de l'elució de l'analit. Si algunes impureses específiques queden retingudes en la columna juntament amb l'analit, cal introduir una etapa prèvia a l'elució d'aquest, en la qual aquestes s'eliminen mitjançant un altre dissolvent que no modifi la interacció de l'analit amb el sorbent.

Hi ha diferents modalitats d'ús d'aquesta tècnica segons el grau de concentració de l'analit requerit, la complexitat de la matriu de la mostra i la naturalesa dels analits i interferències presents en la matriu<sup>246</sup>. Si l'objectiu que es vol assolir és l'eliminació d'interferències, el sorbent reté l'analit dissolt en un petit volum de mostra (2 o 3 ml), fet que permet que les impureses passin a través de la columna i en siguin eliminades. Per un enriquiment de traces, en lloc de fer passar un petit volum de mostra, es necessiten volums superiors als 100 ml. Un exemple d'aquesta modalitat és l'anàlisi de microcontaminants orgànics en aigües.

En el cas de matrius molt complexes, com en anàlisis en sèrums, el paper del sorbent s'inverteix de manera que reté les impureses contingudes i deixa passar l'analit a través de la columna. En aquest tipus de matrius complexes, si interessa analitzar diferents grups de components, es fa una separació fraccionada aplicant diferents eluents. Per exemple, els analits de caràcter iònic retinguts a la fase sòlida podrien ser eluïts aplicant un àcid o una base. Posteriorment, els compostos polars es separarien mitjançant una mescla d'un solvent orgànic i aigua, mentre que els més hidròfobs s'eluirien amb un solvent apolar amb un contingut mínim d'aigua. Els diferents eluats obtinguts tenen una composició molt més simple que la mostra original, de manera que una separació analítica es podria realitzar de forma molt més senzilla. En general, tots aquests procediments de separació perllonguen el temps d'anàlisi però pot resultar interessant aplicar-los en mostres determinades.

La simplicitat del concepte de la SPE ha fet que hagi sorgit en el mercat un ampli ventall de minicolumnes d'un sol ús, de diferents capacitats i reblertes amb una gran varietat de sorbents. Paral·lelament al desenvolupament de nous materials han aparegut també diferents tipus de processos de SPE similars als que tenen lloc en cromatografia líquida i en cromatografia de capa fina, segons els mecanismes de separació implicats. Aquests mecanismes de separació es deuen a les diferents interaccions que poden tenir lloc entre les molècules de l'analit i els grups funcionals del sorbent. Els principals tipus de forces són: ponts d'hidrogen, interaccions dipol-dipol, forces de dispersió o de van der Waals i forces electrostàtiques. A la Taula 1-9 es mostra una classificació de tipus de SPE, segons els mecanismes de separació i les forces intermoleculares implicades, així com les estructures d'alguns dels sorbents més utilitzats, i a la Figura 1-18 s'il·lustren aquests mecanismes.

Taula 1-9. Classificació de modalitats de SPE segons el tipus d'interacció sorbent-analít.

Mecanismes de separació	Forces intermoleculares	Exemples de sorbents	Estructura	Característiques de l'analít
Fase normal (sílice)	punts d'hidrogen	Sílice Alúmina Florisil®	-SiOH Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	polar (dèbil a moderat)
Fase normal (sílice modificada)	dipol-dipol	Ciano Aino Diol	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CHOH- CH <sub>2</sub> OH	polar (moderat a fort)
Fase reversa (sílice modificada)	van der Waals	Octadecil (C <sub>18</sub> ) Octil (C <sub>8</sub> ) Etil (C <sub>2</sub> )	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Apolar
Intercanvi aniònic	electrostàtiques	Amino Amina quaternària	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	iònic (àcid)
Intercanvi catiònic	electrostàtiques	Àcid carboxílic Àcid propil sulfònic	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OH	iònic (bàsic)
Exclusió molecular		Sephadex®	Dextrà	Proteïes

El sorbent més àmpliament usat des del desenvolupament d'aquesta tècnica és la sílice en pols, la superfície de la qual es modifica químicament per enllaç amb una capa de molècules orgàniques que anul·len el seu caràcter hidrofílic. Aquesta modificació química es dona per la reacció de grups silanol de la sílice amb derivats halo-silícics (trimetilclorosil), ja que la presència de grups silanols sense reaccionar, juntament amb els grups alquílics acabats d'introduir, podrien provocar la competència per l'adsorció entre els setis hidròfobs i els hidrofílics proporcionats pels grups silanol. Els grups alquílics que s'han emprats més habitualment per a la modificació de la sílice són: octadecil (C<sub>18</sub>), octil (C<sub>8</sub>), butil (C<sub>4</sub>), fenil, ciclohexil (CH) i cianopropil (CN).

Més recentment, han aparegut en el mercat una gran varietat de resines polimèriques d'una puresa i mida de partícula que també les fa aptes per l'aplicació de la SPE en la preconcentració de microcontaminants orgànics<sup>247,248</sup>. Per exemple, el copolímer estirèdivinilbenzè presenta avantatges respecte les sílices modificades com major estabilitat en un interval de pH superior i més retenció pels analits polars degut a què la seva superfície és més hidrofòbica i conté un gran nombre de setis actius aromàtics que estableixen enllaços π-π amb analits insaturats. Aquest sorbent també es pot trobar funcionalitzat formant resines d'intercanvi iònic o quelatants. El grafit negre de carbó és una resina no específica i no porosa que degut a la presència de càrrega positiva a la superfície es considera com fase reversa i intercanviador aniònic. Aquesta permet interaccions més fortes que el C<sub>18</sub> amb compostos orgànics.

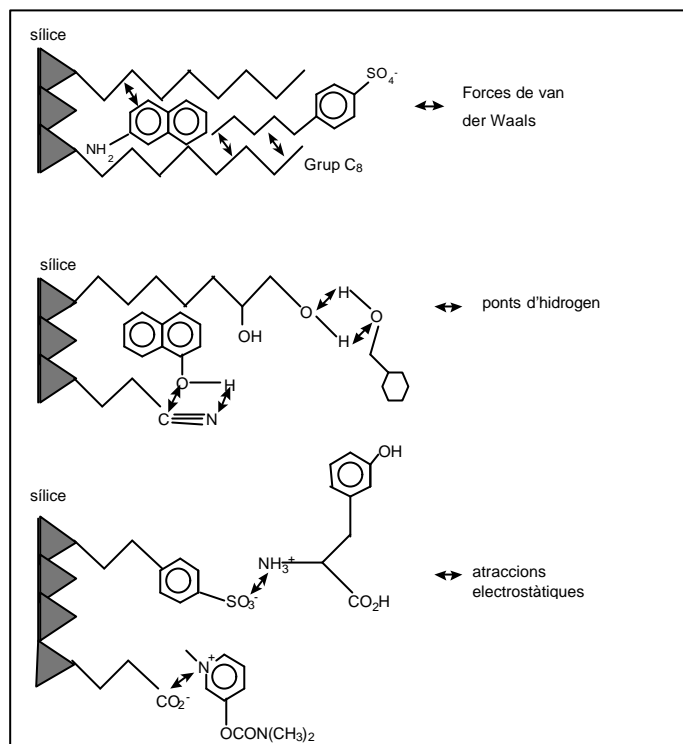


Figura 1-18. Esquema dels tipus de forces intermoleculars implicades en un procés de SPE.

Un inconvenient que presenten la majoria de materials emprats per la SPE és que una vegada s'han activat, aquests han de romandre humectats durant tot el procés d'extracció, ja que sinó es pot obtenir en cas contrari un baix rendiment operatiu. Per a resoldre aquests problemes ha aparegut en el mercat un nou rebliment polimèric que s'humecta amb aigua. Aquest sorbent és un copolímer macroporós poli(divinilbenzè-co-N-vinilpirrolidona) que tant pot retenir compostos polars com apolars<sup>249</sup>.

La manca de selectivitat de les resines quan s'analitzen aigües superficials ha impulsat el desenvolupament d'immunosorbents, els quals impliquen interaccions antigen-anticòs reversibles i específiques. Finalment, els polímers de gravat molecular "*Molecularly Imprinted Polymers*"<sup>250,251</sup> presenten un reconeixement selectiu molecular envers l'analit. Tanmateix, degut a l'alt cost de preparació d'aquests rebliments, encara existeixen pocs materials d'aquestes característiques al mercat.

Finalment, una altra tecnologia apareguda en el camp de la SPE són les *membranes* o *discs d'extracció*<sup>252,253</sup>. En aquests, les partícules del sorbent formen part d'una xarxa de fibres de tefló constituint unes membranes flexibles molt resistents de 0.5 mm de gruix. Aquest disc són fàcilment manipulables i poden ser fins i tot doblegats i tallats en trossos més petits. S'acostumen a utilitzar en un equip de filtratge estàndard, tot i que existeixen algunes configuracions similars als cartutxos en les quals el disc s'insereix dins d'una xeringa.

Comercialment es troben disponibles diferents tipus de discs segons el diàmetre la composició del material cromatogràfic (sílice modificada, resines funcionalitzades i carbó actiu).

Respecte els cartutxos convencionals usats en SPE, els discs d'extracció adsorbeixen els analits de manera més eficient i permeten un augment de la velocitat de flux, la qual cosa implica una reducció del temps de preparació de la mostra. Això es deu a la menor mida de partícula (12 µm enfront de les 40 µm dels sorbents convencionals) que forma un empaquetament més dens i uniforme (10 vegades la secció transversal dels cartutxos). D'aquesta manera es minimitzen els problemes de canalitzacions i de sobrepressions derivats de l'empaquetament de les columnes<sup>243,254-256</sup>. Un altre avantatge dels discs que es deriva de la seva estructura és la reducció de la quantitat de solvents, degut a una disminució del volum mort. Comparant amb l'extracció líquid-líquid, l'ús dels solvents es redueix en un 90% i el temps dedicat a la preparació analítica de mostres aquoses en un 50%. *Larrivee i col.*<sup>256</sup> els han utilitzat per a caracteritzar les seves propietats cinètiques (porositat de la membrana, resistència al flux i mida de partícula) i termodinàmiques (índex d'hidrofobicitat i índex silanofílic)<sup>257</sup>.

Els discs estan sent àmpliament emprats per anàlisi de traces en les àrees clíniques, alimentàries i mediambientals<sup>258</sup>. En aquest darrer camp, l'Agència Mediambiental Americana, (l'EPA, "Environmental Protection Agency") ha aprovat el seu ús en un gran nombre de mètodes analítics d'aigües potables i superficials<sup>252</sup>. *Viana i col.*<sup>259</sup> han comparat els discs versus les columnes de preconcentració en la determinació de pesticides en aigües superficials.

## 1.5.2. MODALITATS DE L'EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA

Es poden distingir dues modalitats d'Extracció en Fase Sòlida segons el sistema utilitzat: la SPE off-line i la SPE on-line<sup>244</sup>. En la configuració *on-line*, la columna està directament connectada a la columna analítica o al sistema de detecció, de manera que l'elució i separació o determinació dels analits es realitzen en la mateixa etapa. En canvi, la configuració *off-line*, aquest processos tenen lloc en dues etapes diferents. Hi ha alguns autors que utilitzen ambdós metodologies, com *Nascimento i col.*<sup>260</sup> en la determinació de beril·li i *Slobodník i col.*<sup>261</sup> en la de pesticides polars.

### 1.5.2.1. Extracció en Fase Sòlida en mode off-line

En el mode *off-line* l'analit eluït es recull en un vial, en el qual es pot portar a terme una evaporació parcial del solvent per assolir un factor de preconcentració de l'analit major, o substituir aquest per un altre medi més adequat pel sistema de detecció. Finalment, una alíquota d'aquest és utilitzada per a determinar la concentració de l'analit.

En aquesta modalitat, el volum de mostra que s'aplica comprèn el rang d'unes centenes de mil·lilitres a una desena de litres. Els principals avantatges que presenta són: una gran flexibilitat en quan a la possibilitat de l'analista en escollir les condicions de treball- tipus i quantitat de sorbent, elecció de l'eluent i volum d'elució, del sistema de detecció, etc.- i la simplicitat de l'equipament.

L'equip bàsic consta d'una xeringa i d'un cartutx o columna d'extracció, tot i que en molts casos s'utilitza el buit o gas comprimit per a forçar el pas dels líquids. Han estat dissenyats alguns sistemes que utilitzen el buit com a força conductora, que permeten el processament simultani de varies mostres. A la literatura es poden trobar aproximacions empíriques d'optimització d'un procediment d'extracció en fase sòlida off-line<sup>262</sup>.

Tot i les avantatges abans discutides, en programes de control de qualitat de l'aigua on el nombre de mostres a analitzar és molt gran, l'aproximació off-line presenta molts inconvenients degut a la presència d'etapes manuals. Existeix la possibilitat d'automatitzar tot el treball manual mitjançant robots, però la despesa econòmica que implica és més elevada. Un altre desavantatge derivat d'aquest fet és la certa irreproductibilitat, sobretot entre diferents operadors i degut a possibles pèrdues d'analits volàtils quan es procedeix a l'evaporació de l'excés de solvent.

La SPE en mode off-line, encara que resulta més econòmica que la tradicional extracció líquid-líquid, ho és menys que les tècniques que utilitzen columnes on-line. Una manera de solucionar aquest problema seria, per part dels laboratoris, fabricar les pròpies columnes reblertes, encara que podria suposar una despesa de temps i un treball innecessari, segons els principis de SPE.

A la bibliografia trobem varis exemples d'utilització d'aquesta modalitat off-line. Per exemple, *Liska i Kuthan*.<sup>263</sup> comparen diferents tipus de sorbents per a la preconcentració de compostos orgànics moderadament polars, en base a les corbes de ruptura (vegeu § 2.3.3) i d'elució obtingudes per anàlisi amb cromatografia de gasos de les diferents fraccions dels eluats. *Gawolzik i col.*<sup>264</sup> també fan un estudi comparatiu de sorbents, aplicat a la preconcentració off-line de derivats fenòlics considerats com a contaminants prioritari per l'EPA. S'han realitzat determinacions de metalls a nivell de traces utilitzant agents complexants<sup>260</sup>.

Respecte els discs d'extracció, com ja s'ha comentat anteriorment, la seva senzilla manipulació ha impulsat la seva aplicació en l'enriquiment de traces. S'ha realitzat un estudi per veure l'acceptabilitat de l'ús dels discs en anàlisi d'aigües naturals, quan cal preconcentrar volums de l'ordre de 10 L<sup>265</sup>. En aquest cas, però, es remarca la necessitat d'un prefiltratge previ a l'extracció per tal d'evitar l'obstrucció del disc, degut a l'existència de partícules que es troben en suspensió en les aigües.

La utilització d'aquestes membranes ha impulsat el desenvolupament de tècniques alternatives d'elució que permeten una reducció del volum de solvent i del temps d'anàlisi total. Un exemple és l'acoblament de l'elució i la derivatització per a la determinació d'un herbicida<sup>266</sup> i d'alquilbensulfonats lineals<sup>267</sup> mitjançant cromatografia de gasos, de manera que ambdós processos tenen lloc de forma simultània en un mateix vial.

### 1.5.2.2. Extracció en Fase Sòlida en mode on-line

En l'aproximació *on-line*, hi ha una transferència directa de l'analit des de la columna de SPE (sovint anomenada precolumna o columna de preconcentració) a la columna analítica o al sistema de detecció, després d'un canvi de posició d'una vàlvula que pot ser controlada via PC. Així, les dues etapes del procés analític, tractament i determinació, es troben acoblades.

A la Figura 1-19 es mostra l'esquema d'un sistema *on-line* bàsic, on s'ha incorporat una precolumna. En aquest mode, els volums de mostra que s'apliquen van dels 10 als 200 ml segons la concentració de l'analit que es requereixi determinar. Els volums interns d'aquestes columnes poden arribar a l'ordre d'unes centenes de microlitres.

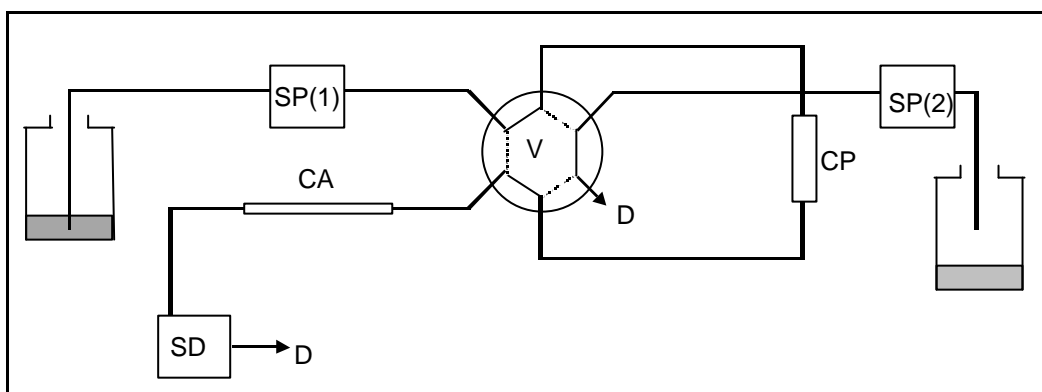


Figura 1-19. Sistema amb preconcentració *on-line*. SP(1) i SP(2), sistemes de propulsió de la fase mòbil i de la mostra, respectivament; V, vàlvula d'injecció; CP, precolumna; CA, columna analítica; SD, sistema de detecció; D, desguàs.

Els avantatges de la modalitat *on-line* són òbvies: es redueix de manera important el nombre d'etapes manuals, fet que comporta una disminució de possibles pèrdues d'analit i una major sensibilitat i reproductibilitat dels resultats. A més, aquesta automatització permet una disminució del consum de reactius i una reducció del temps d'anàlisi, que implica una freqüència de mostreig superior.

A la bibliografia es troben moltes aplicacions de preconcentració *on-line*, la majoria de les quals es basen en sistemes FIA (*Flow Injection Analysis*, vegeu §1.6.1). L'any 1983 Ruzicka, Hansen i col.<sup>268</sup> van presentar el primer treball on s'utilitzava una columna de preconcentració *on-line*. Posteriorment, s'han escrit també diferents revisions sobre aquesta tècnica: per exemple Fang i col.<sup>269</sup> revisaren diferents procediments de separació i preconcentració *on-line* en sistemes FIA. Luque de Castro fa una revisió de les avantatges obtingudes en emprar reactors integrats en sistemes FIA, així com una descripció dels diferents tipus de reactors de fase sòlida *on-line* (enzimàtics, immunològics, d'intercanvi iònic, redox, etc.) utilitzats<sup>270</sup>. També Fang i col.<sup>271</sup>

descriuen una sèrie de consideracions pràctiques per al disseny de precolumnes que s'integren en sistemes d'aquest tipus.

El sistema bàsic on-line descrit a la Figura 1-19 pot sofisticar-se mitjançant la introducció de més d'una columna de preconcentració en paral·lel per augmentar l'eficiència del sistema<sup>272</sup> o columnes amb diferents sorbents connectades en sèrie<sup>273</sup>.

Les columnes de preconcentració s'han emprat àmpliament en la determinació de metalls, principalment amb espectroscopia atòmica com a sistema de detecció com revisen *Carbonell i col.*<sup>274</sup>. S'han utilitzat resines<sup>272,275,276</sup>, fibres quelatants<sup>277</sup> o intercanviadors iònics<sup>260,268,278,279</sup>. En alguns casos les columnes s'incorporen per a la separació d'interferències<sup>280-283</sup>. S'han descrit diferents sistemes d'anàlisi de metalls on s'utilitzen reactius quelatants, en els quals el producte de la reacció amb l'analit s'adsorbeix en una resina d'intercanvi iònic i després és eluït cap al detector<sup>284-287</sup>. En altres sistemes és el reactiu el que es troba adsorbit a la resina, de manera que una vegada aquest reacciona amb l'analit, el detector mesura un canvi en alguna propietat del reactiu immobilitzat<sup>288-293</sup>. A la bibliografia també existeixen alguns exemples de sistemes FIA amb detecció potenciomètrica que utilitzen columnes de preconcentració on-line per a la determinació d'halurs<sup>294,295</sup>.

En el camp del mediambient, darrerament el control de microcontaminats orgànics és cada vegada més exigent degut als efectes negatius sobre la salut humana i l'entorn, i en conseqüència, és necessari el desenvolupament de nous mètodes per a la seva determinació. Tot i que els sistemes que utilitzen procediments on-line són encara limitats i que aproximadament un 90% dels treballs publicats fan referència a la determinació de metalls pesants, a la bibliografia ja es descriuen alguns sistemes per a la determinació de microcontaminats. N'és un exemple la determinació d'un herbicida<sup>296</sup> mitjançant un sistema amb columnes de preconcentració on-line. Altres exemples es troben a la revisió sobre la metodologia off i on-line per contaminats orgànics de *J. Liska*<sup>244</sup> i a la dels autors *Viana i col.*<sup>259</sup> que comparen els discs versus les columnes de preconcentració en la determinació de pesticides en aigües superficials. *Brouwer i col.*<sup>297-299</sup> han utilitzat discs d'extracció en mode on-line per a l'anàlisi de pesticides i herbicides. En aquest cas ha estat necessari el disseny específic d'un suport que permet utilitzar més d'un disc a la vegada, sistema que també ha estat emprat per altres autors<sup>258,300,301</sup>. Un altre exemple de l'ús on-line dels discs el presenten *Martín-Esteban i col.*<sup>302</sup>, els quals utilitzen els discs enrotllats dins d'una columna.

Encara que el nombre d'aplicacions de la modalitat on-line és cada vegada més important, aquesta també presenta algunes limitacions. Per exemple, per assolir límits de detecció de l'ordre dels ng·l<sup>-1</sup> cal augmentar considerablement el volum de mostra a preconcentrar, fet que implica problemes d'interferències, obstruccions de la columna i un dràstic augment del temps necessari per la completa retenció de l'analit. En la majoria dels casos, l'eliminació de les partícules sòlides en suspensió que podrien obturar la columna es podria solucionar mitjançant una filtració prèvia de la mostra, però aquest fet podria implicar una possible pèrdua de l'analit que es trobi adsorbit en aquestes partícules. Una altra limitació és en el cas de mostres de matrius complexes, en les quals cal realitzar prèviament una eliminació d'interferències que comporta generalment un augment del temps d'anàlisi, a part de la necessitat d'incorporar

equipament addicional i més complex (noves bombes impulsores, vàlvules, etc.) que podria fer necessari la presència de personal tècnic preparat. En aquest aspecte, pot semblar més útil l'aproximació off-line. Finalment, per a la preconcentració on-line de compostos apolars es podrien obtenir falsos resultats d'anàlisi amb un error associat positiu, degut a un efecte de memòria de les columnes. Això es deuria al fort caràcter hidrofòbic de molts analits que s'adsorbeixen a les columnes quasi irreversiblement, dificultant una total elució d'aquests.

### 1.5.3. EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA APLICADA A L'ANÀLISI DE TENSIOACTIUS

Degut a què les concentracions de tensioactius en les mostres ambientals són habitualment baixes i molt inferiors als límits de detecció de les tècniques d'anàlisi emprades, és necessari realitzar una etapa de preconcentració de l'analit, que a més permeti l'eliminació de les possibles interferències presents en les mostres.

Teòricament hi ha diversos mètodes que es poden emprar amb aquestes finalitats, però no tots són convenients. Per exemple, l'Extracció Líquid-líquid, tot i ser el mètode tradicional per la preconcentració de compostos orgànics hidròfobs, no és totalment adequat pels tensioactius ja que aquests tendeixen a concentrar-se a les interfases. A més a més, en el cas dels tensioactius no iònics només es pot aplicar en molècules amb 1 a 3 unitats etoxilades, o pel nonilfenol.

Com ja hem comentat anteriorment, per la SPE existeixen una gran varietat de sorbents que s'han emprat per a la preconcentració i purificació de tensioactius aniònics i no iònics. Malgrat això, tots els treballs realitzats utilitzen sistemes off-line.

En el cas de tensioactius aniònics, *González-Mazo i Gómez-Parra*<sup>47</sup> revisen els sorbents de SPE més emprats en la monitorització de LAS. Els cartutxos de sílice modificada amb C<sub>18</sub> han estat molt emprats per al tractament d'aigües residuals i de riu per *Marcomini i col.*<sup>49</sup> i altres<sup>65,72,80,303,304</sup>. *Matthijs i col.*<sup>44</sup> fan l'extracció de LAS mitjançant C<sub>18</sub>, i després utilitzen un sorbent d'intercanvi aniònic fort per una posterior purificació, mètode que també és emprat per altres autors<sup>77</sup>. Un altre tipus de sorbent emprat és el carbó actiu granular (GAC) adequat quan s'han de preconcentrar grans quantitats d'aigua de riu o potable<sup>85</sup>.

Per a la determinació de tensioactius no iònics en mostres d'aigües residuals i de mar s'han utilitzat resines basades en estirèdivinilbenzè<sup>119</sup>, com les Amberlite XAD-2 i XAD-4<sup>305</sup>. Com en el cas dels tensioactius aniònics, els cartutxos de sílice modificada amb C<sub>18</sub> també han estat molt emprats<sup>38,48,49</sup>. *Matthijs i col.*<sup>44</sup> utilitzen un sorbent basat en C<sub>8</sub> per APES de mostres de rius. Un altre material utilitzat és el grafit, material no porós amb centres de càrrega positiva a la superfície que permet la separació de NPES/NP dels tensioactius aniònics<sup>74,81</sup>.



## 1.6. SISTEMES AUTOMÀTICS D'ANÀLISI

Encara que existeixen diferents vies per l'automatització dels procediments d'anàlisi, l'àrea d'investigació més dinàmica en aquesta direcció ha estat la basada en sistemes de flux continu, i més concretament, en la tècnica FIA (*Flow Injection Analysis*). La tècnica FIA fou introduïda l'any 1975 per *Ruzicka i Hansen*<sup>306</sup> i 5 anys després els mateixos van revisar els seus principis, aplicacions i tendències<sup>307</sup>. En l'àmbit mediambiental la tècnica FIA ofereix nombroses possibilitats d'aplicació, tal i com es va observar l'any 2000 en el vuitè congrés internacional sobre anàlisis en flux (*Flow Analysis VIII*)<sup>308</sup>.

La versatilitat de les tècniques de flux continu, i en particular de la tècnica FIA, ha permès l'automatització de molts anàlisis de rutina que es realitzaven en laboratoris de control analític. La seva simplicitat, tant conceptual com operacional, ha possibilitat el desenvolupament de sistemes simples i robusts que permeten l'anàlisi d'un gran nombre de mostres a un baix cost unitari degut a la reducció dels costos de mà d'obra i consum de reactius. En anàlisi d'aigües, existeixen diferents aplicacions d'aquesta tècnica que demostren la seva viabilitat<sup>5</sup>.

### 1.6.1. LA TÈCNICA FIA

L'anàlisi per injecció en flux (FIA, "*Flow Injection Analysis*") és una metodologia d'anàlisi englobada dins de les tècniques de flux continu, que es basa en la injecció d'un volum prefixat d'una mostra líquida en el sí d'un altre líquid, anomenat solució portadora, que circula contínuament fins al detector. D'aquesta manera, el detector llegeix de forma contínua una propietat físico-química i estableix una línia base (LB) que només es veu modificada amb el pas de la mostra. Aquest canvi en la propietat física és el que es relaciona amb informació de tipus analític.

Els elements bàsics que formen un sistema FIA s'esquematitzen a la Figura 1-20. Aquests són: un *sistema de propulsió* que s'encarrega d'impulsar els diferents fluids a un cabal constant, un *sistema d'injecció* que té la funció d'inserir, sense que es modifiquin les condicions hidrodinàmiques del flux, un volum determinat de mostra en el flux de la solució portadora, un *sistema de distribució o gestió* dels líquids basat, normalment, en tubs de tefló i, finalment, un *sistema de detecció*.

En aquest sistema, la mostra inserida es dispersa en el si de la solució portadora, de manera que quan arriba al detector té un cert grau de dispersió que es manté constant sinó es modifiquen les condicions experimentals (cabal, diàmetre, longituds dels tubs, etc). En les tècniques FIA no cal assolir l'equilibri químic de les reaccions entre la mostra i la solució portadora o entre la mostra i un reactiu, ja que sempre es fan les mesures en les mateixes condicions. Es tracta, doncs, d'una mesura cinètica i no termodinàmica.

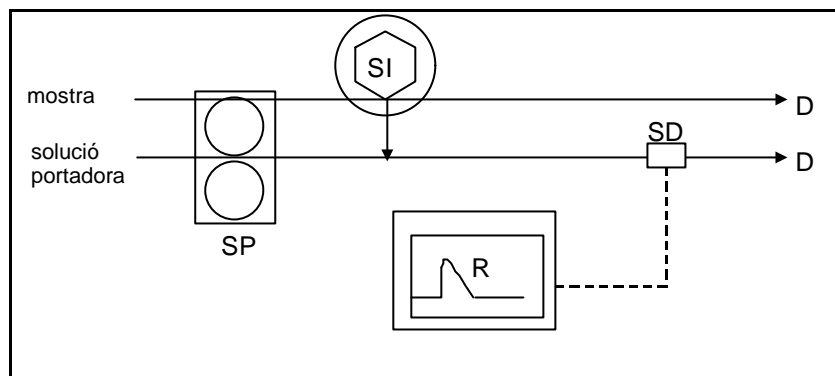


Figura 1-20. Esquema d'un sistema FIA. SP, sistema de propulsió; SI, sistema d'injecció; SD, sistema detector; R, registre i D, desguàs.

El senyal analític que s'obté és un pic, i el registre al llarg del temps del senyal del detector es denomina Fiagrama (Figura 1-21). És fàcil comprendre que les diferents variables del sistema de flux (cabal, volum d'injecció, longitud dels tubs, etc.) permetran modular el grau de dispersió de la mostra i, per tant, el tipus de senyal obtingut. Altres factors que influeixen en la forma del senyal són el tipus de detector utilitzat (òptic, electroquímic, etc.) i la composició de la solució portadora. En les tècniques FIA, el senyal analític s'obté a partir de l'alçada del pic, que es pot relacionar amb la concentració de l'analit. La bona reproductibilitat que s'obté en els senyals fa innecessària la utilització d'altres paràmetres associats més difícils d'obtenir com l'àrea, emprada normalment en tècniques cromatogràfiques<sup>309</sup>.

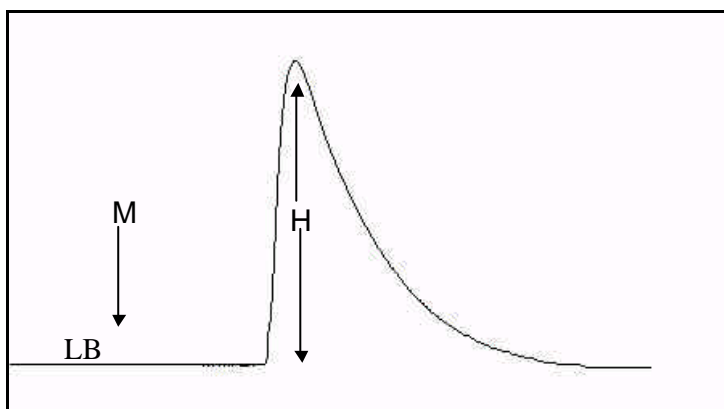


Figura 1-21. Esquema d'un pic FIA registrat al llarg del temps. M, injecció de mostra; LB, línia base; H, alçada de pic.

### 1.6.1.1. La tècnica FIP

La conjugació dels avantatges dels sistemes de flux continu i dels sensors, junt amb la minimització dels problemes existents en l'aplicació individual d'ambdues tècniques, ha impulsat la seva integració. Així, l'ús de sensors químics com a sistema de detecció dels analitzadors automatitzats permet assolir amb major facilitat els objectius de reducció de cost, manteniment i simplicitat exigits en minimitzar el pretractament a realitzar de la mostra. Addicionalment, els sensors aporten múltiples avantatges pel què fa a la simplicitat de l'equip necessari i a la fàcil integració en aquests sistemes. Encara que amb certes limitacions, ja existeixen aplicacions de diferents tipus de sensors electroquímics, òptics i biosensors per anàlisi d'aigües<sup>310</sup>.

La integració de sistemes de flux continu amb sensors potenciomètrics ha estat àmpliament investigada donant lloc a la tècnica Anàlisi per injecció en flux amb detecció potenciomètrica (FIP, "*Flow Injection Potentiometry*,"). Tot i que el sistema de detecció predominant en sistemes FIA és l'espectrofotometria, l'ús de sensors potenciomètrics, concretament d'elèctrodes selectius d'ions (ISEs), aporta un augment de la simplicitat per l'ús d'un equip instrumental poc sofisticat i a la utilització de reactius més simples i estables. La Figura 1-22 mostra l'esquema d'un sistema FIP bicanal, que a part de la solució portadora incorpora un altre canal amb una solució anomenada condicionadora, que té la funció d'ajustar les condicions de la mostra (pH, força iònica, etc.).

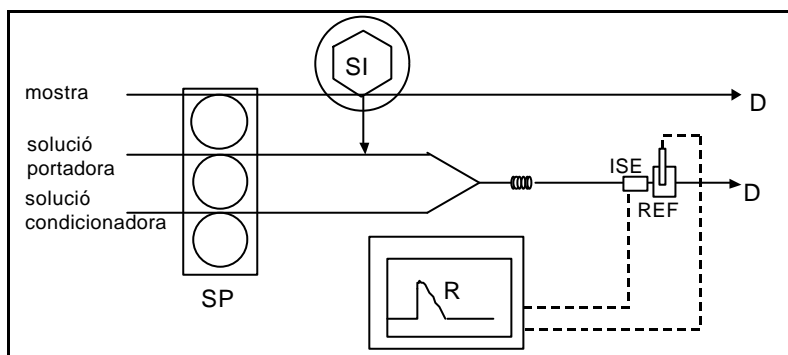


Figura 1-22. Esquema d'un sistema FIP bicanal. SP, sistema de propulsió; SI, sistema d'injecció; SD, sistema detector; R, registre; ISE, elèctrode selectiu d'ions; REF, elèctrode de referència i D, desguàs.

Com es cita en el llibre editat per *Diamond*<sup>139</sup>, si es compara la potenciomètria tradicional en discontinu (*batch*) i la tècnica FIP, aquesta darrera aporta una sèrie d'avantatges importants: eliminació del problema originat per la deriva dels dispositius ja que les alçades de pic es mesuren en referència al valor de línia base anterior a la injecció de mostra<sup>311</sup>, augment de la reproductibilitat del mètode, increment de la freqüència de mostreig, millora de la selectivitat degut al control cinètic, disminució del consum de reactius, augment del temps de vida dels elèctrodes i condicionament continu dels sensors.

En conseqüència, la tècnica FIA ofereix una millora en les característiques funcionals dels ISES per l'efecte condicionador i regenerador del flux sobre la membrana del sensor<sup>312</sup>. Altres avantatges són que els sensors presenten una resposta ràpida i reproduïble que permet disminuir el temps d'anàlisi de manera força significativa. L'absència de reacció química fa que, al no quedar la mostra alterada o destruïda, la detecció potenciomètrica en FIA permeti d'efectuar determinacions seqüencials d'una mateixa mostra amb diversos elèctrodes o amb combinacions d'aquests amb altres tipus de detectors. A més a més, poden ser aplicats en un ampli interval de concentracions sense perdre la sensibilitat i no són afectats pel color o la terbolesa de la mostra<sup>159</sup>.

La gran experiència assolida en el camp dels sensors potenciomètrics pel nostre grup de recerca ha permès el desenvolupament d'una tecnologia pròpia del disseny i fabricació d'aquests dispositius<sup>313-315</sup> que ha comptat amb nombroses i interessants aplicacions mitjançant sistemes FIP de tensioactius aniònics<sup>216</sup>, perclorat<sup>316</sup>, calci<sup>317</sup>, nitrat<sup>318</sup>, amoni<sup>319-321</sup>, productes farmacèutics<sup>322</sup>, plom<sup>323</sup> i isocianurat<sup>324</sup>, entre d'altres. La configuració tubular dissenyada pels elèctrodes permet una senzilla integració del sensor en el sistema de gestió de fluids, així com un manteniment de les característiques hidrodinàmiques del flux. Particularment, aquesta configuració possibilita la disposició en sèrie de més d'un elèctrode, fet que facilita i agilitza la seva avaluació, i pot permetre la determinació de més d'un paràmetre alhora com l'AQUAMULTI, l'anàlitzador dissenyat per ADASA SISTEMAS per a l'anàlisi de fosfat, clorur, nitrat i amoni<sup>5</sup>.

### 1.6.1.2. Aplicació de la tècnica FIA per a l'anàlisi de tensioactius

En la bibliografia existeixen molts exemples d'aplicació de la tècnica FIA en diversos camps, tot i que les aportacions són limitades pel què fa referència a l'anàlisi de tensioactius. Addicionalment, no hi ha treballs que integrin etapes de pretractament de mostra on-line en aquests tipus de sistemes aplicats a l'anàlisi d'aquests analits.

#### Aplicació de la tècnica FIA per a l'anàlisi de tensioactius aniònics

La majoria d'estudis realitzats han tingut l'objectiu d'adaptar la tradicional Extracció Líquid-Líquid, en la qual el tensioactiu forma un parell iònic que s'extrau amb un solvent orgànic. En aquest camp, s'han proposat alguns sistemes automatitzats per l'anàlisi de tensioactius aniònics en aigües residuals, la majoria d'ells basats en el mètode estàndard MBAS (vegeu §1.3.3). Segurament la primera aportació en aquest camp fou la de *Kawase i col.*<sup>325</sup> mitjançant una membrana separadora de fases. Altres són la de *Sahlestrom i Karlberg* amb microconduïts<sup>326</sup> o extracció no segmentada<sup>327</sup>. Ja en el GSB, *del Valle i col.*<sup>328</sup> també van utilitzar una membrana separadora de fases per a la determinació de tensioactius aniònics amb límits de detecció de l'ordre de ppb. *Agudo i col.*<sup>329</sup> simplifiquen sistemes anteriors mitjançant la integració de l'extracció i detecció en una cubeta convencional i assoleixen un límit de detecció de 20 ng· ml<sup>-1</sup>. Finalment, *Moskvin i col.*<sup>61</sup> utilitzen un mòdul d'extracció automatitzat basat en una cromatomembrana per a la preconcentració i extracció del parell iònic que es forma, que consisteix en un bloc rectangular de PTFE biporós on els líquids polars omplen els macroporos i

els líquids apolars o gasos ocupen els microporos. L'interval de concentracions mesurat per aquest sistema és de 0.02 a 5 ppm de SDS.

A la bibliografia també s'han descrit altres sistemes FIA per a la determinació de tensioactius aniònics basats en reaccions de parell iònic diferents a la del mètode de MBAS<sup>330</sup>. Per exemple, *Liu*<sup>331</sup> estableix un sistema que es fonamenta en el fenomen que experimenten certs colorants en solució, els quals varien el seu màxim d'absorció i absorptivitat si varia l'entorn degut a la presència de tensioactius o solvents més apolars. Aquest sistema es caracteritza per una freqüència de mostreig de 60 h<sup>-1</sup> i un límit de detecció de  $2 \cdot 10^{-7}$  M. Per altra banda, *Lucy i col.*<sup>332</sup> realitzen determinacions de la concentració micel·lar de tensioactius (iònics, no iònics i amfotèrics) mitjançant l'augment de la fluorescència del 1,8-anilino-naftalè sulfonat en medis hidrofòbics. Això es realitza amb valoracions amb injecció en flux per a controlar la força iònica del medi i diluir la mostra. Un altre exemple és el sistema FIA presentat per *Patel i Patel*<sup>65</sup> per a la determinació de tensioactius aniònics en aigües de la Índia, que es basa en la precipitació dels tensioactius per la presència de colorants catiònics. Aquest sistema presenta una freqüència de mostreig de 50 h<sup>-1</sup> i un límit de detecció de 0.1 ppm SDS quan s'empra el colorant Verd Brillant.

Encara que la detecció de la majoria de sistemes FIA per a la determinació de tensioactius descrits és l'espectrofotomètric, existeixen aportacions on s'utilitza la detecció tensamètrica<sup>333,334</sup> i potenciomètrica. Un interessant treball és el presentat per *Kovács i col.*<sup>214</sup> utilitzen com a sistema de detecció elèctrodes selectius de tensioactius aniònics *all-solid-state* que contenen una capa de polímer conductor (polipirrol) entre la membrana selectiva i el suport conductor per incrementar l'estabilitat dels dispositius. Aquests sensors, que es caracteritzen en sistemes discontinus, degut a la ràpida velocitat de resposta i alta estabilitat assolida també s'han aplicat en un sistema FIP assolint una freqüència de mostreig de 30 mostres· h<sup>-1</sup> i un límit de detecció entre 2 i  $6 \cdot 10^{-5}$  M, segons el parell iònic emprat en la membrana.

Un altre exemple de detecció potenciomètrica més especial és el proporcionat per *Masadome i col.*<sup>206,207</sup>. Aquests autors, mitjançant un sistema FIP, fan determinacions indirectes de polielectròlits aniònics amb un ISE de tensioactius aniònics. Així, el sensor mesura el tensioactiu aniònic que s'allibera del complex format entre el SDS i un polielectrolit catiònic, el clorur de poli(dialildimetilamoni), quan aquest darrer reacciona amb polielectrolits aniònics. Els detalls dels sensors emprats s'expliquen en § 1.3.3.3.

Finalment, *Guerlache i col.*<sup>198</sup> fan una petita incursió en el camp de la potenciomètria directa mitjançant un sistema de flux continu i un elèctrode selectiu de tensioactius iònics per a la determinació de productes detergents comercials. Segons els autors, les característiques de resposta observades en aquest sistema on-line són similars a les obtingudes en *batch*: un interval lineal de  $3 \cdot 10^{-6}$  -  $5 \cdot 10^{-3}$  M, una sensibilitat de 59 mV/dec i un límit de detecció de  $1 \cdot 10^{-6}$  M.

### Aplicació de la tècnica Fia per a l'anàlisi de tensioactius no iònics

A l'igual que en el cas dels tensioactius aniònics, a la literatura existeixen pocs exemples on s'empri la tècnica FIA per a la determinació de tensioactius no iònics. En la majoria dels treballs s'utilitza detecció espectrofotomètrica<sup>335-338</sup>. Per exemple, *Nemcová i col.*<sup>335</sup> comparen determinacions en discontinu i en un sistema FIA de tensioactius catiònics i no iònics basats en la formació de compostos ternaris de Cu(II)-cloromazurol S-tensioactius, on l'interval lineal pel sistema on-line és 66 – 397 ppm i el límit de detecció 38 ppm, aproximadament una dècada superior al sistema *batch*. El sistema estudiat per *Whitaker*<sup>338</sup> utilitza un separador de fase per l'extracció de l'adducte catiònic format entre el tensioactiu no iònic polietoxilat amb l'ió potassi, i un cromòfor aniònic. La resposta obtinguda és lineal pel tensioactiu Triton X-100® en l'interval de concentracions de 2-60 ppm. En el cas de *León-Gonzalez i col.*<sup>337</sup> l'adducte es forma amb picrat, i s'extrau amb 1,2-dicloroetà, de manera que la determinació de tensioactius no iònics es fa a 380 nm i la llei de Beer es compleix en l'interval de 0.02 a 1.2 ppm. Aquests autors utilitzen una columna d'intercanvi iònic on-line per a eliminar l'excés de tensioactius iònics i amfotèrics.

Altres exemples de sistemes amb detecció òptica són el descrit per *Lucy i col.* mitjançant la fluorescència<sup>332</sup> (vegeu l'apartat anterior) i *Lancaster i col.*<sup>339</sup> per quimiluminiscència, obtenint una resposta lineal fins a 50 ppm i un límit de detecció de 5 ppm de Nonidet AT 85.

Probablement un dels pocs sistemes de flux amb detecció potenciomètrica per tensioactius no iònics existents és el presentat per *Masadome i col.*<sup>242</sup>, el qual empra uns sensors que es basen en una membrana de PVC sense component electroactiu<sup>205</sup> (vegeu §1.4.2). La solució portadora del sistema és una mescla de sals de manera que els elèctrodes mesuren el complex iònic format entre el tensioactiu no iònic polietoxilat i els cations. L'interval mesurat per aquest sistema FIP és de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  M amb una sensibilitat de 25 mV/dec pel Triton X-100, quan la solució condicionadora està formada per  $\text{BaCl}_2$  i  $\text{CaCl}_2$ , i  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  M amb una sensibilitat de 45 mV/dec quan els cations usats són monovalents.

## 1.7. OBJECTIUS DE LA PRESENT TESI

L'actual demanda d'informació per al control de la qualitat del mediambient ha impulsat la necessitat de millorar els procediments analítics existents per tal que puguin subministrar informació en continu i en temps real de diferents paràmetres d'interès ambiental. Amb aquesta finalitat, es necessiten equips robusts que funcionin en règim autònom.

En l'àmbit del control per a millorar el funcionament de les plantes de tractament que s'encarreguen de subministrar l'aigua potable per al consum humà, neix la necessitat d'un sistema d'alerta que informi de la qualitat de l'aigua que entra a la planta a fi de prendre les mesures adequades. Els tensioactius, components principals dels detergents, són un dels paràmetres que cal determinar, tant pel seu efecte negatiu sobre el mediambient com per la seva potencial toxicitat sobre la salut humana.

Les línies d'investigació del Grup de Sensors i Biosensors (GSB) estan enfocades cap al desenvolupament de dispositius o sistemes robusts per a la seva aplicació. Així, l'objectiu d'aquesta Tesi és el disseny i desenvolupament d'un analitzador automatitzat de tensioactius aniònics i de tensioactius no iònics per a la seva determinació en aigües superficials (de riu o residuals). Aquest treball s'emmarca dins d'un acord de col·laboració amb el GRUP AGBAR (Societat General d'Aigües de Barcelona) a través de l'empresa filial, ADASA SISTEMAS S.A., i amb el laboratori de Control Analític de la Planta de Tractament de St. Joan Despí.

En aquest sentit, les directrius que dirigiran aquest treball són les següents:

1. Adaptar i avaluar elèctrodes selectius de tensioactius aniònics construïts anteriorment en el GSB<sup>197</sup>.
2. Desenvolupar, optimitzar i avaluar elèctrodes selectius de tensioactius no iònics de configuració convencional segons metodologia discreta.
3. Desenvolupar, optimitzar i avaluar diferents sistemes FIA en continu, on s'integraran els respectius elèctrodes selectius de tensioactius de configuració tubular.
4. Desenvolupar i optimitzar sistemes de preconcentració que puguin ser fàcilment integrats en sistemes FIA.
5. Establir una metodologia per a la caracterització on-line de diferents sorbents d'Extracció en Fase Sòlida aptes per a la preconcentració de tensioactius.
6. Desenvolupar, optimitzar i avaluar els diferents sistemes FIA que incorporen un procediment on-line de preconcentració i purificació dels analits mitjançant Extracció en Fase Sòlida.
7. I, finalment, validar els diferents sistemes desenvolupats emprant altres mètodes d'anàlisi i mostres reals.

## 1.8. BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> R. Martín Mateo. *Manual de Derecho Ambiental*. Ed. Trivium, Madrid (1995) cap 13
- <sup>2</sup> M.C. Hennion, V. Pichon, D. Barceló, *Trends in Anal. Chem.*, **13** (1994) 361
- <sup>3</sup> A. López-Vivié Palencia. *Tecnología del agua*, 200 (2000) 54
- <sup>4</sup> M. del Valle. Diseño y optimización de sistemas FIA para la determinación de parámetros de interés ambiental. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1992)
- <sup>5</sup> E. Barquero. Disseny, desenvolupament i avaluació d'analitzadors per a la monitorització ambiental. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (2001)
- <sup>6</sup> B.T. Hart, I.D. McKelvie, R.L. Benson. *Trends in Anal. Chem.* **12** (1993) 403
- <sup>7</sup> J. Romero, F. Ventura, I. Martí, B. Cancho. *Tecnol. del Agua*, **193** (1999) 57
- <sup>8</sup> M. Solé, M.J. López de Alda, M. Castillo, C. Porte, K. Ladegaard-Pedersen, D. Barceló. *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 5076
- <sup>9</sup> Environmental Health Criteria 169, *Lineal alkylbenzenesulfates and related compounds*. World Health Organization, Geneva (1996) cap 1
- <sup>10</sup> T. Aboul-Kassim, B.R.T. Simoneit. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **23** (1993) 325
- <sup>11</sup> J. Brandrup, E. H. Immergut (Eds.). *Polymer Handbook*. Wiley, New York (1989) 483.
- <sup>12</sup> W. Leithe. *The analysis of organic pollutants in water and wastewater*. Ann Arbor Science Publishers, (1973) cap 10
- <sup>13</sup> Y. Nomura, K. Ikebukuro, K. Yokoyama, T. Takeuchi, Y. Arikawa, S. Ohno, I. Karube. *Anal.Lett.*, **27** (1994) 3095
- <sup>14</sup> APHA, American Public, Health Association. *Standard Methods for the examination of waters and wastewaters*, 19<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC (1980) 5-42
- <sup>15</sup> A. Berthod, S. Tomer, J.G. Dorsay. *Talanta*, **55** (2001) 69
- <sup>16</sup> W. Von Rybinski, K. Hill. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 1328
- <sup>17</sup> R. Schulz. *Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals. Modern methods for analytical practice*. Metrohm Ltd. Herisau, Suïssa (1999) cap 1
- <sup>18</sup> E. Davies. *Chemistry in Britain*, **12**, (2000) 24
- <sup>19</sup> B. Thiele, K. Günther, M.J. Schwuger. *Chem. Rev.*, **97** (1997) 3247
- <sup>20</sup> W. Leithe. *The analysis of organic pollutants in water and wastewater*. Ann Arbor Science Publishers, (1973) cap.10



- <sup>21</sup> W. Giger. *Chimia*, **51** (1997) 753
- <sup>22</sup> R. Renner. *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 316
- <sup>23</sup> A. M. Warhurst. *An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols*. Friends of the Earth, Scotland, Edinburgh (1995)
- <sup>24</sup> W. Giger, K. Fent. *International Scientific Conference on Environmental Endocrine Disrupting Chemicals*, Switzerland (1999)
- <sup>25</sup> Parcom Recommendation 92/8 on Nonylphenol-Ethoxylates
- <sup>26</sup> CES 1993. *Uses, Fate and Entry to the Environment of Nonylphenol Ethoxylates*. Consultants in Environmental Sciences Ltd (for the Department of the Environment), Beckenham, Kent
- <sup>27</sup> Ministerial Meeting of the OSPAR Commission, Summary Record OSPAR 98/14/1, Annex 34
- <sup>28</sup> H. Carmichael. *Chemistry in Britain*, (1998) 25
- <sup>29</sup> Comisión de las Comunidades Europeas. Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo, Estrategia comunitaria en materia de Alteradores Endocrinos, Bruselas COM (1999) 706 final
- <sup>30</sup> [http://www.eawag.ch/research\\_e/aqu/e\\_organic\\_endocrine.html](http://www.eawag.ch/research_e/aqu/e_organic_endocrine.html)
- <sup>31</sup> [http://www.environment-agency.gov.uk/issues/endocrin\\_b.html](http://www.environment-agency.gov.uk/issues/endocrin_b.html)
- <sup>32</sup> S. Müller, P. Schmidt, C. Schlatter. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **6** (1998) 27
- <sup>33</sup> W. Giger, P.H. Brunner, C. Schaffner. *Science*, **225** (1984) 623
- <sup>34</sup> M. Quiñones, J. Quiroga, J. Perales, E. Nebot, D. Márquez. *Tecnol. del agua*, **150** (1986) 41
- <sup>35</sup> T. Jones-Lepp, C.L. Gerlach, E.J. Cooter. *Trends in Anal. Chem.*, **19** (2000) 286
- <sup>36</sup> J. Romero, F. Ventura, I. Martí, B. Cancho. *Tecnol. del Agua*, **193** (1999) 57
- <sup>37</sup> H-B. Lee, T.E. Peart. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 1976
- <sup>38</sup> M. Solé, M.J. López de Alda, M. Castillo, C. Porte, K. Ladegaard-Pedersen, D. Barceló. *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 5076
- <sup>39</sup> E. Maatthijs, M.S. Holt, A. Kiewiet, G.B.J. Rijs. *Tenside Surf. Det.*, **34** (1997) 238
- <sup>40</sup> R.A. Llenado, T.A. Neubecker. *Anal. Chem.*, **55** (1983) 93R
- <sup>41</sup> G.F. Longman. *Talanta*, **22** (1975) 621
- <sup>42</sup> R.A. Llenado, R.A. Jamieson. *Anal. Chem.*, **53** (1981) 174R
- <sup>43</sup> W.A. Straw. *Anal. Proceed.*, **22** (1985) 142
- <sup>44</sup> E. Matthijs, E.C. Hennes. *Tenside Surf. Det.*, **28** (1991) 22
- <sup>45</sup> J.D.R. Thomas. *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*. J.Albaiges Ed., Pergamon Press, vol 2 Oxford, UK (1982) 133-140

- <sup>46</sup> Z. Lukaszewski, A. Szimanski. *Mikrochim. Acta*, **123** (1996) 185
- <sup>47</sup> E. González-Mazo, A. Gómez-Parra. *Trends in Anal. Chem.*, **15** (1996) 375
- <sup>48</sup> P. de Voogt, K. de Beer, F. van der Wielen. *Trends in Anal. Chem.*, **16** (1997) 584
- <sup>49</sup> A. Marcomini, S. Capri, W. Giger. *J. Chromatogr.*, **403** (1987) 243
- <sup>50</sup> N.M.A. Ibrahim, B.B. Wheals. *Analyst*, **121** (1996) 239
- <sup>51</sup> A.T. Kiewiet, J.M.D. van der Steen, J.R.Parsons. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4409
- <sup>52</sup> A.A. Boyd-Boland, J.B.Pawliszyn. *Anal. Chem.*, **68** (1996) 1521
- <sup>53</sup> A. Kreisselmeier, H.W. Dürbeck. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354** (1996) 921
- <sup>54</sup> S.H. Chen, J.J. Pietrzyk. *J. Chromatogr. A*, **671** (1994) 73
- <sup>55</sup> S.R. Epton. *Trans Faraday Soc.*, **44** (1948) 226
- <sup>56</sup> L. Cohen, A. Moreno, J.L. Berna. *Tenside Surf. Det.*, **34** (1997) 3
- <sup>57</sup> Z. Li, M.J. Rosen, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1519
- <sup>58</sup> E. Heinerth in *Anionic Surfactants-Chemical Analysis* J.T.Cross ed., Marcel Dekker, New York (1977) cap 6
- <sup>59</sup> S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. Baró-Romà, J. Sánchez, M. Del Valle. *Analyst*, **119** (1994) 2319
- <sup>60</sup> K. Vytras, J.Kalous, J.Jezkova. *Egypt.J.Anal.Chem.*, **6** (1997) 107
- <sup>61</sup> L.N. Moskvina, J. Simon, P. Löffler, N.V. Michailova, D.N. Nicolaevna. *Talanta*, **43** (1996) 819
- <sup>62</sup> S. Fan, Z. Fang. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 416
- <sup>63</sup> W. Szczepaniak. *Chem. Anal.(Warsaw)*, **40** (1995) 281
- <sup>64</sup> S.K.Dentel, H.E.Allen, C.Srinivasarao, J.Divincenzo. *Effects of Surfactants on Sludge Dewatering and Pollutant Fate*. Water Resources Center University of Delaware (1993)
- <sup>65</sup> R. Patel, K.S. Patel. *Analyst*, **123** (1998) 1691
- <sup>66</sup> T. Sakai, H. Harada, X. Liu, N. Ura, K. Takeyoshi, K. Sugimoto. *Talanta*, **45** (1998) 543
- <sup>67</sup> Q.H. He, H.W. Chen. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367** (2000) 270
- <sup>68</sup> M. Kamaya, Y. Tomizawa, K.Nagashima. *Anal. Chim. Acta*, **362** (1998) 157
- <sup>69</sup> Y. Chen, S. Wang, R. Wu, D. Qi, T. Zhou. *Anal. Lett.*, **31** (1998) 691
- <sup>70</sup> P. Jandera, J. Urbánek, B. Prokes, H. Brazkova-Brúnová. *J. Chromatogr. A*, **736** (1996) 131
- <sup>71</sup> Y. Yokoyama, M. Kondo, H. Sato. *J. Chromatogr.*, **643** (1993) 169

- <sup>72</sup> C. Vogt, K. Heinig, B. Langer, J. Mattusch, G. Werner. *Fresenius J. of Anal. Chem.*, **352** (1995) 508
- <sup>73</sup> M. Kikuchi, A. Tokay, T. Yoshida. *Wat. Res.*, **20** (1986) 643
- <sup>74</sup> A. Di Corcia, M. Marchetti, R. Samperi, A. Marcomini. *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1179
- <sup>75</sup> C.E. Hoelt, R.L. Zollars. *J. of Liquid Chromatogr.*, **17** (1994) 2691
- <sup>76</sup> C.J. Krueger, J.A. Field. *Anal. Chem.*, **67** (1996) 3363
- <sup>77</sup> K. Heinig, C. Vogt, G. Werner. *Analyst*, **123** (1998) 349
- <sup>78</sup> E.M. Thurman, T. Willoughby, L.B. Barber, Jr., K.A. Thorn. *Anal. Chem.*, **59** (1987) 1798
- <sup>79</sup> M.A. Mottaleb. *Anal. Sci.*, **15** (1999) 1137
- <sup>80</sup> L. Sarrazin, A. Arnoux, P. Rebouillon. *J. Chromatogr. A*, **760** (1997) 285
- <sup>81</sup> C. Kanz, M. Nölke, T. Fleischmann, H.E. Kohler, W. Giger. *Anal. Chem.*, **70** (1998) 913
- <sup>82</sup> J.A. Field, T.M. Field, T. Poiger, W. Giger. *Env. Science Tech.*, **28** (1994) 497
- <sup>83</sup> W. Ding, J.C.H. Fann. *Anal. Chim. Acta*, **408** (2000) 291
- <sup>84</sup> W. Ding, C.T. Chen. *J. Chromatogr. A*, **857** (1999) 359
- <sup>85</sup> F. Ventura, J. Caixach, A. Figueras, I. Espalder, D. Fraisse, J. Rivera. *Wat. Res.*, **23** (1989) 1191
- <sup>86</sup> A.J. Borgerding, R.A. Hites. *Anal. Chem.*, **64** (1992) 1449
- <sup>87</sup> M. Gerlache, J.M. Kauffmann, G. Quarin, J.C. Vire, G.A. Bryant, J.M. Talbot. *Talanta*, **43** (1996) 507
- <sup>88</sup> S. Sander, G. Henze. *Electroanalysis*, **9** (1997) 243
- <sup>89</sup> Z. Sentürk, M. Gerlache, J.M. Kauffmann. *J. Pharm. Sci.*, **22** (1997) 131
- <sup>90</sup> M. Raulf, N. Buschmann, D. Sommer. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **351** (1995) 526
- <sup>91</sup> N. Buschmann, H. Starp. *Tenside Surf. Det.*, **34** (1997) 84
- <sup>92</sup> Methrom Ltd., Application Bulletin No. 230/3e, Herisau, Suïssa
- <sup>93</sup> Methrom Ltd., Application Bulletin No. 233/3e, Herisau, Suïssa
- <sup>94</sup> Methrom Ltd., Application Bulletin No. 268/1e, Herisau, Suïssa
- <sup>95</sup> Methrom Ltd., Application Bulletin No. 269/1e, Herisau, Suïssa
- <sup>96</sup> [http://patent.womplex.ibm.com/details?patent\\_number=4948473](http://patent.womplex.ibm.com/details?patent_number=4948473)
- <sup>97</sup> American Society for Testing of Materials, ASTM Standard D-4251-88, Philadelphia, PA, 1988
- <sup>98</sup> T. Uno, K. Miyajima. *Chem. Pharm. Bull.*, **11** (1963) 75
- <sup>99</sup> M. Tsubouchi, N. Yamasaki, K. Yanagisawa. *Anal. Chem.*, **57** (1985) 783

- <sup>100</sup> A.W. O'Connell. *Anal. Chem.*, **58** (1986) 669
- <sup>101</sup> Methrom Ltd., *Electrodos para la valoración*. Herisau, Suïssa, 1998
- <sup>102</sup> N. Buschmann, F. Hülskötter. *Tenside Surf. Det.*, **34** (1997) 1
- <sup>103</sup> R. Wickbold. *Tenside Deterg.*, **9** (1972) 173
- <sup>104</sup> A. Szimanski, B. Wyrwas, Z. Lukaszewski. *Anal. Chim. Acta*, **305** (1995) 256
- <sup>105</sup> Z. Lukaszewski, A. Szimanski, B. Wyrwas. *Trends in Anal. Chem.*, **15** (1996) 525
- <sup>106</sup> B. Wyrwas, A. Szimanski, Z. Lukaszewski. *Anal. Chim. Acta*, **331** (1996) 131
- <sup>107</sup> B. Wyrwas, A. Szimanski, Z. Lukaszewski. *Talanta*, **47** (1998) 325
- <sup>108</sup> K. Tôei, S. Motomizu, T. Umano. *Talanta*, **29** (1982) 103
- <sup>109</sup> M.J. Whitaker. *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986) 459
- <sup>110</sup> K. Yamamoto, N. Matsuura. *Bunseki Kagaku*, **48** (1999) 989
- <sup>111</sup> L. Favretto, F. Tunis. *Analyst*, **101** (1976) 198
- <sup>112</sup> L. Favretto, B. Stancher, F. Tunis. *Analyst*, **105** (1980) 833
- <sup>113</sup> A. Marcomini, M. Zanette. *J. Chromatogr.*, **733** (1996) 193
- <sup>114</sup> W. Miskiewicz, J. Szymanowski. *Crit. Reviews in Anal. Chem.*, **25** (1996) 203
- <sup>115</sup> A. Marcomini, G. Pojana. *Analisis*, **25** (1997) M35
- <sup>116</sup> A.T. Kiewiet, J.M.D. van der Steen, J.R. Parsons. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4409
- <sup>117</sup> C. Sun, M. Baird, H.A. Anderson, D.L. Brydon. *J. Chromatogr.*, **731** (1996) 161
- <sup>118</sup> H. Lee, T.E. Peart, D.T. Bennie, R.J. Maguire. *J. Chromatogr.*, **785** (1997) 385
- <sup>119</sup> G. Cretier, C. Podevin, J.-L. Rocca. *J. Chromatogr.*, **874** (2000) 305
- <sup>120</sup> C. Crescenzi, A. Di Corcia, R. Samperi. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 1797
- <sup>121</sup> C. Crescenzi, A. Di Corcia, A. Marcomini, R. Samperi. *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2679
- <sup>122</sup> A. Di Corcia, C. Crescenzi, A. Marcomini, R. Samperi. *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 711
- <sup>123</sup> A. Marcomini, G. Pojana, C. Carrer, L. Cavalli, G. Cassani, M. Lazzarin. *Environ. Toxicol. Chem.*, **19** (2000) 555
- <sup>124</sup> K. Heinig, C. Vogt, G. Werner. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 695
- <sup>125</sup> B.E. Andrew. *Analyst*, **118** (1993) 153
- <sup>126</sup> N. Márquez, B. Bravo, G. Chávez, F. Ysambertt, J.L. Salager. *Anal. Chim. Acta*, **405** (2000) 267
- <sup>127</sup> K. Maruyama, M.C. Yuan, A. Otsuki. *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 343

- <sup>128</sup> S. Pattanaargsorn, P. Sangvanich, A. Petsom, S. Roengsumran. *Analyst*, **120** (1995) 1573
- <sup>129</sup> G. Cretier, C. Podevin, J.L. Rocca. *Analisis*, **27** (1999) 758
- <sup>130</sup> O.B. Voronova, Z.A. Temerdashev, T.G. Tsyupko, M. Al'khimenko. *J. Anal. Chem.*, **55** (2000) 72
- <sup>131</sup> R.J. Levins, R.M. Ikeda. *Anal. Chem.*, **37** (1965) 671
- <sup>132</sup> V.N. Ivanov, Yu.S. Pravshin. *Zh. Anal. Khim.*, **41** (1986) 360
- <sup>133</sup> R.D. Gallegos. *Analyst*, **118** (1993) 1137
- <sup>134</sup> E.Y. Khmel'nitskaya, B.N. Kolokolov. *J. Anal. Chem.*, **50** (1995) 1210
- <sup>135</sup> K. Vytras, V. Dvoraková, I. Zeman. *Analyst*, **114** (1989) 1435
- <sup>136</sup> K. Vytras, I. Varmuzová, J. Kalous. *Electrochimica Acta*, **18** (1995) 3015
- <sup>137</sup> M. Farré, M.J. García, Ll. Tirapu, A. Ginebreda, D. Barceló. *Anal. Chim. Acta*, **427** (2001) 181
- <sup>138</sup> S. Alegret. L'Anàlisi Química i les noves tecnologies: Fronteres i Interfícies. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona (1997) cap 3
- <sup>139</sup> *Principles of Chemicals and Biological Sensors*. Dermot Diamond, Ed., John Wiley & Sons, Inc. (1998) cap 1
- <sup>140</sup> L.C. Clark, Jr., C. Lyons. *Ann. Acad. Sci.*, **102** (1962) 29
- <sup>141</sup> J. Saurina, S. Cassou, E. Fàbregas, J. Bartrolí, S. Alegret. *Anal. Chim. Acta*, **371** (1998) 45
- <sup>142</sup> D. Martorell, F. Céspedes, E. Martínez-Fàbregas, S. Alegret. *Anal. Chim. Acta*, **337** (1997) 305
- <sup>143</sup> F. Céspedes, E. Fàbregas, J. Bartrolí, S. Alegret. *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993) 409
- <sup>144</sup> M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret. *Sens. Actuators, B*, **79** (2001) 48
- <sup>145</sup> M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret. *Anal. Chim. Acta*, **442** (2001) 35
- <sup>146</sup> M. Santandreu, S. Alegret, E. Fàbregas. *Anal. Chim. Acta*, **396** (1999) 181
- <sup>147</sup> M. Santandreu, F. Céspedes, S. Alegret, E. Martínez-Fàbregas. *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2080
- <sup>148</sup> M.I. Pividori, A. Merkoçi, S. Alegret. *Biosens. & Bioelectron.*, **15** (2000) 291
- <sup>149</sup> M.I. Pividori, A. Merkoçi, S. Alegret. *Biosens. & Bioelectron.*, **16** (2001) 1133
- <sup>150</sup> M.I. Pividori, A. Merkoçi, S. Alegret. *Analyst.*, **126** (2001) 1551
- <sup>151</sup> M. Santandreu. Desenvolupament d'Immunosensors Amperomètrics de Superfície Renovable basats en Immunocompòsits Conductors. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1998)
- <sup>152</sup> M. Santandreu, S. Solé, E. Fàbregas, S. Alegret. *Biosens. & Bioelectron.*, **13** (1998) 7

- <sup>153</sup> S. Solé. Desenvolupament de sistemes biosensors enzimàtics i immunològics basats en un suport magnètic renovable. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (2000)
- <sup>154</sup> S. Solé, S. Alegret, F. Céspedes, E. Fàbregas, T. Díez-Caballero. *Anal. Chem.*, **70** (1998) 1462
- <sup>155</sup> M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret. *Sens. Actuators, B*, **69** (2000) 153
- <sup>156</sup> A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman. *Pure & Appl. Chem.*, **63** (1991) 1247
- <sup>157</sup> M.R. Gómez-Moliné, S. Alegret. *Educación Química*, **8** (1997) 191
- <sup>158</sup> R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widner. *Analytical Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1998) cap 7
- <sup>159</sup> S. Alegret, J. Bartrolí. Membranes selectives d'ions per a dispositius potenciomètrics de control de processos químics. *Butll. Soc. Cat. Cièn.*, 9 (1989) 15
- <sup>160</sup> W. Simon, U.E. Spichiger. *Int. Lab.*, **21** (1991) 35
- <sup>161</sup> R.W. Cattrall. *Chemical Sensors*. Oxford University Press Inc., New York (1997) cap 2
- <sup>162</sup> D. Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes*, Springer-Verlag, Berlin (1986) cap 2
- <sup>163</sup> J. Inczedy, T. Lengyel, A.M. Ure. *Compendium of Analytical Nomenclature*. International Union of Pure and Applied Chemistry, (1997) cap 8
- <sup>164</sup> W. Nernst. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30** (1897) 1547
- <sup>165</sup> J. Ruzicka. *J. Chem. Edu.* **74** (1997) 167
- <sup>166</sup> M.Z. Cremer. *Z.Biol.* **47** (1906) 562
- <sup>167</sup> F. Haber, Z. Klemensiewicz. *Z. Phys. Chem.*, **67** (1909) 385
- <sup>168</sup> B.P. Nikolski, M.M. Schultz. *Zh. Fiz. Khim.* **36** (1962) 704
- <sup>169</sup> G. Eisenman, D.C. Ruskin, J.H. Casby, *Science*, **126** (1957) 831
- <sup>170</sup> J.W. Ross, *Science*, **156** (1967) 1378
- <sup>171</sup> K. Sollner, G.M. Shean. *J. Am. Chem. Soc.*, **30** (1964) 1901
- <sup>172</sup> M. Frant, J.W. Ross, *Science*, **154** (1966) 1553
- <sup>173</sup> Z. Stefanec, W. Simon. *Microchem. J.* **12** (1967) 125
- <sup>174</sup> D. Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes*, Springer-Verlag, Berlin (1986) cap 3
- <sup>175</sup> M.S. Frant, J.W. Ross. *Science*, **167** (1970) 987
- <sup>176</sup> G.J. Moody, R.B. Oke, J.D.R. Thomas, *Analyst*, **95** (1970) 910
- <sup>177</sup> R.W. Cattrall, H. Freiser. *Anal. Chem.*, **43** (1971) 1905
- <sup>178</sup> J.L.C.F. Lima, A.A.S.C. Machado. *Electrochim. Acta*, **3** (1985) 311

- <sup>179</sup> S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 147
- <sup>180</sup> L.C. Clark, U.S. Pat. 3 539 455 (1970)
- <sup>181</sup> J.D.R. Thomas, *Analyst*, **119** (1994) 203
- <sup>182</sup> S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson. *Anal. Chem.*, **47** (1975) 2238
- <sup>183</sup> T.S. Light. *J. Chem. Ed.*, **74** (1997) 171
- <sup>184</sup> C.C. Young. *J. Chem. Ed.*, **74** (1997) 177
- <sup>185</sup> A. Akelah, A. Moet. Functionalized polymers and their applications. (1990) 35
- <sup>186</sup> E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch. *Chem. Rev.* **97** (1997) 3083
- <sup>187</sup> P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker. *Chem. Rev.* **98** (1998) 1593
- <sup>188</sup> D. Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes*, Springer-Verlag, Berlin (1986) cap 4
- <sup>189</sup> A.K. Covington, P. Davison. *Liquid Ion Exchanger Types. Dins: Ion-Selective Electrode Methodology*. A.K.Covington, Ed. CRC Press Inc. **vol 2** Boca Raton, Florida (1980) cap 6
- <sup>190</sup> G. Harsány. Polymer films in sensor applications. Technology, materials, devices and their characteristics. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania (1995)
- <sup>191</sup> G.S. Cha, D. Liu, M.E. Meyerhoff, H.C. Cantor, A.R. Midgley, H.D. Goldberg, R.B. Brown. *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1666
- <sup>192</sup> E. Lindner, Z. Niegreis, E. Pungor, T.R. Berube, K.P. Buck. *J. Electroanal.*, **67** (1989) 269
- <sup>193</sup> J.D.R. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **180** (1986) 289
- <sup>194</sup> A. Craggs, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *J. Chem. Ed.*, **51** (1974) 541
- <sup>195</sup> A.G. Fogg, A.S. Pathan, D. Burns. *Anal. Chim. Acta*, **69** (1974) 238
- <sup>196</sup> C.J. Dowle, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway, W.C. Campbell, *Analyst*, **112** (1987) 1299
- <sup>197</sup> J. Baró-Romà, J. Sánchez, M. del Valle, J. Alonso, J. Bartrolí, *Sens. Actuators B*, **15** (1993) 179
- <sup>198</sup> M. Gerlache, Z. Sentürk, J.C. Viré, J.M. Kauffmann. *Anal. Chim. Acta.*, **349** (1997) 59
- <sup>199</sup> N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato. *Anal. Sci.*, **2** (1986) 487
- <sup>200</sup> T. Masadome, S. Wakida, Y. Kawabata, T. Imato, N. Ishibashi. *Anal. Sci.*, **8** (1992) 89-91
- <sup>201</sup> J. Sànchez. Sensors Potenciomètrics Selectius de Tensioactius Aniònics. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (2002)
- <sup>202</sup> J.S. Lundgren, F.V. Bright. *Anal. Chem.*, **68** (1996) 3377
- <sup>203</sup> W.H. Chan, A.W.M. Lee, J-Z. Lu. *Anal. Chim. Acta*, **361** (1998) 55

- <sup>204</sup> R. Badía, M.E. Díaz-García. *Anal. Chim. Acta*, **371** (1998) 73
- <sup>205</sup> K. Kojima, M. Sugawara, Y. Umezawa. *Anal. Sci.*, **1** (1985) 477
- <sup>206</sup> T. Masadome, T. Imato, S. Itoh, Y. Asano. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 901
- <sup>207</sup> T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi. *Bunseki Kagaku.*, **40** (1991) 1
- <sup>208</sup> T. Masadome, T. Imato. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358** (1997) 538
- <sup>209</sup> E.G. Kulapina, V.A. Ovchinskii. *J. Anal. Chem.*, **55** (2000) 169
- <sup>210</sup> M. Tehrani, M. Thomae. *Amer. Lab.*, **23** (1991) 8
- <sup>211</sup> Methrom Ltd., Information 3/92, Herisau, Suïssa
- <sup>212</sup> Methrom Ltd., Information 2/96, Herisau, Suïssa
- <sup>213</sup> N. Alizadeh, H. Khodaei-Tazekendi. *Sens. Actuators B*, **75** (2001) 5
- <sup>214</sup> B. Kovács, B. Csóka, G. Nagy, A. Ivaska. *Anal. Chim. Acta*, **437** (2001) 67
- <sup>215</sup> M.F. Mousavi, M. Shamsipur, S. Riahi. *Anal. Sci.*, **18** (2002) 137
- <sup>216</sup> J. Alonso, J. Baró, J. Bartrolí, J. Sànchez, M. del Valle. *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 115
- <sup>217</sup> C. Jiménez. *Sensors Químics Tipus ISFETs*. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1992)
- <sup>218</sup> J. Sànchez, A. Beltran, J. Alonso, C. Jiménez, M. del Valle. *Anal. Chim. Acta*, **382** (1999) 157
- <sup>219</sup> J. Sànchez, M. del Valle. *Electroanal.*, **13** (2001) 471
- <sup>220</sup> J. Sànchez, M. del Valle. *Talanta*. **54** (2001) 893
- <sup>221</sup> Y. Nomura, K. Ikebukuro, K. Yokoyama, T. Takeuchi, Y. Arikawa, S. Ohno, I. Karube. *Biosens. & Bioelect.*, **13** (1998) 1047
- <sup>222</sup> A.N. Reshetilov, I.N. Semenchuk, P.V. Iliasov, L.A. Taranova. *Anal. Chim. Acta*, **347** (1997) 19
- <sup>223</sup> T. Nomura, T. Egawa. *Anal. Chim. Acta*, **339** (1997) 187
- <sup>224</sup> G. Eisenman. *Ion-Selective Electrodes*. R.A.Durst, Ed., National Bureau of Standards, Spec.Publ. 314, Washington, D.C. (1969) cap1
- <sup>225</sup> R.J. Levins. *Anal. Chem.*, **43** (1971) 1045
- <sup>226</sup> T. Okada. *Analyst*, **118** (1993) 959
- <sup>227</sup> J.D.R. Thomas. *Electroanalysis*, **7** (1995) 871
- <sup>228</sup> E.D. Shall. *Anal. Chem.*, **29** (1957) 1044
- <sup>229</sup> E.W. Baumann. *Anal. Chem.*, **47** (1975) 959



- <sup>230</sup> A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *Analyst*, **101** (1976) 179
- <sup>231</sup> A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *Analyst*, **102** (1977) 943
- <sup>232</sup> P.G. Delduca, A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *J. Inorg. nucl. Chem.*, **40** (1978) 187
- <sup>233</sup> N.N. Markuzinz, S.B. Mokrov, O.K. Stefanova, S.N. Sementsov, Y.M. Volkov, E.A. Ranieva. *Rus. J. Appl. Chem.*, **66** (1993) 1765
- <sup>234</sup> N.N. Markuzinz, O.K. Stefanova, S.B. Mokrov. *Rus. J. Appl. Chem.*, **72** (1999) 84
- <sup>235</sup> A.A. Bouklouze, J.C. Viré, V. Cool. *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993) 153
- <sup>236</sup> A.M. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *Analyst*, **113** (1988) 1409
- <sup>237</sup> D.L. Jones, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *Analyst*, **106** (1981) 439
- <sup>238</sup> D.L. Jones, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, B.J. Birch. *Analyst*, **106** (1981) 974
- <sup>239</sup> P.H.V. Alexander, G.J. Moody, J.D.R. Thomas. *Analyst*, **112** (1987) 113
- <sup>240</sup> R.K. Chernova, E.G. Kulapina, E.A. Materova, E.V. Tret'yachenko, A.P. Novikov. *J. Anal. Chem.*, **47** (1993) 1074
- <sup>241</sup> G.L. Moody, J.D.R. Thomas, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *Analyst*, **113** (1988) 1023
- <sup>242</sup> T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi. *Anal. Sci.*, **6** (1990) 605
- <sup>243</sup> J.S. Fritz, P.J. Dumont, L.W. Schmidt. *J. Chromatogr. A.*, **691** (1995) 133
- <sup>244</sup> J. Liska. *J. Chromatogr. A.*, **655** (1993) 163
- <sup>245</sup> Merck, *ChromBook*, ChromLine 98/99, Merck KGaA, Darmstad, Germany
- <sup>246</sup> J.T. Baker. *Solid Phase Extraction for Sample Preparation: A Technical guide to theory, method development, and use*. J.T.Baker Inc. (1994)
- <sup>247</sup> N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull. *Trends in Anal. Chem.*, **17** (1988) 385
- <sup>248</sup> I. Ferrer, D. Barceló. *Trends in Anal. Chem.*, **18** (1999) 181
- <sup>249</sup> Waters. *Cartuchos de extracción Waters Oasis™ HLB*, Cuaderno de aplicaciones, Waters Corporation (1996)
- <sup>250</sup> J. Olsen, P. Martin, I.D. Wilson. *Anal. Commun.*, **35** (1998) 13
- <sup>251</sup> D. Stevenson. *Trends in Anal. Chem.*, **18** (1999) 155
- <sup>252</sup> 3M Empore™, Extraction Products, *A new standard for sample preparation*, 3M (1994)
- <sup>253</sup> Alltech, *Ion Chromatography*, Bulletin # 278, Alltech Associates Inc., (1995)
- <sup>254</sup> N. Simpson. *Int. Chr. Lab.*, **11** (1992) 9
- <sup>255</sup> P. de Voogt. *Trends in Anal. Chem.*, **13** (1994) 389

- <sup>256</sup> M.L. Larrivee, C.F. Poole. *Anal. Chem.*, **66** (1994)139
- <sup>257</sup> W.P.N. Fernando, M.L. Larrivee, C.F. Poole. *Anal. Chem.*, **65** (1993) 588
- <sup>258</sup> S. Chiron, D. Barceló. *J. Chromatogr.*, **645** (1993) 125
- <sup>259</sup> E. Viana, M.J. Redondo, G. Font, J.C. Moltó. *J. Chromatogr.*, **733** (1996) 267
- <sup>260</sup> D.B.Do Nascimento, G. Schwedt. *Anal. Chim. Acta*, **283** (1993) 909
- <sup>261</sup> J. Slobodník, Ö. Öztezkizan, H. Lingeman, U.A.Th. Brinkman. *J. Chromatogr.*, **750** (1996) 227
- <sup>262</sup> M.J.M. Wells, J.L. Michael. *J. Chromatogr. Science*, **25** (1987) 345
- <sup>263</sup> I. Liska, A. Kuthan. *J. Chromatogr.*, **509** (1990) 123
- <sup>264</sup> B. Gawdzik, J. Gawdzik, V.Czerwinska-Bil. **509** (1990) 135
- <sup>265</sup> T. McDonnell, J. Rosenfeld, A. Rais-Firouz. *J. Chromatogr.*, **629** (1993) 41
- <sup>266</sup> J.A. Field, K. Monohan. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 3357
- <sup>267</sup> C.J. Krueger, J.A. Field. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 3363
- <sup>268</sup> S. Olsen, L.C.R. Pessenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen. *Analyst*, **108** (1983) 905
- <sup>269</sup> Z. Fang, Z. Zhu, S. Zhang, S. Xu, I. Guo, L. Sun. *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988) 41
- <sup>270</sup> M.D. Luque de Castro. *Trends in Anal. Chem*, **11** (1992) 149
- <sup>271</sup> Z. Fang, S. Xu, S. Zhang. *Anal. Chim. Acta*, **200** (1987) 35
- <sup>272</sup> Z. Fang, J. Ruzicka, E.H. Hansen. *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 23
- <sup>273</sup> A.M. Naghmush, K. Pyrzýnska, M. Trojanowicz. *Anal. Chim. Acta*, **288** (1994) 247
- <sup>274</sup> V. Carbonell, A. Salvador, M. De la Guardia. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 529
- <sup>275</sup> M. Malamas, M. Bengtsson, G. Johansson. *Anal. Chim. Acta*, **160** (1984) 1
- <sup>276</sup> K.-S. Huang, S.-J. Jiang. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347** (1993) 238
- <sup>277</sup> W. Qi, X. Wu, C. Zhou, H. Wu, Y. Gao. *Anal. Chim. Acta*, **270** (1992) 205
- <sup>278</sup> Z. Fang, S. Xu, S. Zhang. *Anal. Chim. Acta*
- <sup>279</sup> E. Morales Pedrazzi, R. Erthal Santelli. *Talanta*, **40** (1993) 551
- <sup>280</sup> L.C.R. Pessenda, A.O. Jacintho, E.A.G. Zagatto. *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988) 239
- <sup>281</sup> S. Sagara, T. Tsuji, I. Yoshida, D. Ishii, K. Ueno. *Anal. Chim. Acta*, **270** (1992) 217
- <sup>282</sup> P.R. Freeman, B.T. Hart, I.D. McKelvie. *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993) 379
- <sup>283</sup> C. Puig, Desenvolupament de Membranes basades en Polímers Fotocurables per a la preparació de Sensors selectius a ions i Biosensors. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1999)

- <sup>284</sup> L.F. Capitán-Vallvey, M.C. Valencia, J.M. Bosque. *Analyst*, **113** (1988) 419
- <sup>285</sup> K. Yoshimura. *Analyst*, **113** (1988) 471
- <sup>286</sup> H. Chen, S. Xu, Z. Fang. *Anal. Chim. Acta*, **298** (1994) 167
- <sup>287</sup> R.E. Santelli, M. Gallego, M. Valcárcel. *Talanta*, **41** (1994) 817
- <sup>288</sup> K. Pyrznska, Z. Janiszewska, J. Szpunar-Lobinska, M. Trojanowicz. *Analyst*, **119** (1994) 1553
- <sup>289</sup> F. Lázaro, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988) 217
- <sup>290</sup> Y.A. Zolotov, I.M. Maksimova, E.I. Morosanova, A.A. Velikorodyr. *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 378
- <sup>291</sup> S. Blain, P. Tréguer. *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 425
- <sup>292</sup> R. Compañó, R. Ferrer, J. Guiteras, M.D. Prats. *Analyst*, **119** (1994) 1225
- <sup>293</sup> H.L. Lancaster, G.D. Marshall, E.R. Gonzalo, J. Ruzicka, G.D. Christian. *Analyst*, **119** (1994) 1459
- <sup>294</sup> J.F. van Staden. *Anal. Chim. Acta*, **219** (1989) 55
- <sup>295</sup> F.M. Najib, S. Othman. *Talanta*, **39** (1992) 1259
- <sup>296</sup> E. Chico-Guijarro, P. Yáñez-Sedeño, L.M. Polo-Díez. *Anal. Chim. Acta*, **199** (1987) 203
- <sup>297</sup> E.R. Brouwer, H. Lingeman, U.A.Th. Brinkman. *Cromatographia*, **29** (1990) 415
- <sup>298</sup> E.R. Brouwer, D.J. van Iperen, I. Liska, U.A.Th. Brinkman. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **47** (1992) 257
- <sup>299</sup> E.H.R. van der Wal, E.R. Brouwer, H. Lingeman, U.A.Th. Brinkman. *Cromatographia*, **39** (1994) 239
- <sup>300</sup> O. Jáuregui, M.T. Galceran. *Anal. Chim. Acta*, **340** (1997) 191
- <sup>301</sup> J.L. Bernal, M<sup>a</sup>.J. Nozal, L. Toribio, M<sup>a</sup>.L. Serna, F. Borrull, R.M. Marcé, E. Pocurull. *J. Chromatogr.*, **778** (1997) 321
- <sup>302</sup> A. Martín-Esteban, P. Fernández, C. Cámara. *J. Chromatogr.*, **752** (1996) 291
- <sup>303</sup> M. Zhao, F. van der Wielen, P. de Voogt. *J. Chromatogr.*, **837** (1999) 129
- <sup>304</sup> S.D. Scullion, M.R. Clench, M. Cooke, A.E. Ashcroft. *J. Chromatogr.*, **733** (1996) 207
- <sup>305</sup> P.S.J. Cheetham. *Anal. Bioch.*, **92** (1979) 447
- <sup>306</sup> J. Ruzicka, E.H. Hansen. *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975) 145
- <sup>307</sup> J. Ruzicka, E.H. Hansen. *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980) 19
- <sup>308</sup> 8th International Conference on Flow Analysis. M.Trojanowicz, Ed. Warsaw (2000)

- <sup>309</sup> B. Karlberg, G.E. Pacey. *Flow Injection Analysis. A practical guide*. Elsevier, Amsterdam (1989) 68
- <sup>310</sup> Sensor Technology Water Environment Research Foundation. *On-line monitoring to Control Transients in Wastewater Treatment*. Water Environment Research Foundation (1994)
- <sup>311</sup> M. Trojanowicz, W. Frenzel. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **328** (1987) 653
- <sup>312</sup> W. Frenzel. *Analyst*, **113** (1988) 1039
- <sup>313</sup> S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J.M. Paulís. Patent 8803619
- <sup>314</sup> S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J.M. Paulís, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 147
- <sup>315</sup> J. Alonso. Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1987)
- <sup>316</sup> S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *Quím. Anal.*, **5** (1986) 36
- <sup>317</sup> J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986) 503
- <sup>318</sup> J. Alonso-Chamarro, J. Bartrolí, S. Jun, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro. *Analyst*, **118** (1993) 1527
- <sup>319</sup> E. Martínez-Fábregas. Sensors Potenciomètrics All-Solid-State d'Amonio i la seva conversió en Biosensors d'Urea (Construcció, Avaluació i Aplicació). Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1989)
- <sup>320</sup> M. Jurkiewicz. Desarrollo de (Bio)analizadores para la Monitorización de Parámetros Bioquímicos (Amonio, Urea y Creatinina). Aplicación en órganos artificiales. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1987)
- <sup>321</sup> A. Orellana. Sensor Bacteriano de Urea Basado en un Electrodo de Ion Amonio "All-Solid-State". Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1992)
- <sup>322</sup> J. García-Raurich. Aplicació de sensors potenciomètrics integrats en sistemes de flux a l'anàlisi de productes farmacèutics i bacteriològics. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1991)
- <sup>323</sup> O. Fonseca. Desarrollo y Evaluación de Sensores Potenciométricos Selectivos a Ion Plomo. Treball de Recerca (Màster de Química) (1998)
- <sup>324</sup> M. Massana. Desenvolupament d'un Analitzador on-line per al Control d'un Procés Industrial de Fabricació d'Isocianurat. Treball de Recerca (Màster de Química) (1999)
- <sup>325</sup> J. Kawase, A. Nakae, M. Yamanaka. *Anal. Chem.*, **51** (1979) 1640
- <sup>326</sup> Y. Salhestrom, B. Karlberg. *Anal. Chim. Acta*, **185** (1986) 259
- <sup>327</sup> Y. Salhestrom, B. Karlberg. *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986) 315
- <sup>328</sup> M. del Valle, J. Alonso, J. Bartrolí, I. Martí. *Analyst*, **113** (1988) 1677

- <sup>329</sup> M. Agudo, A. Ríos, M. Valcárcel. *Analyst*, **119** (1994) 2097
- <sup>330</sup> Y. Hirai, K. Tomokuni. *Anal. Chim. Acta*, **167** (1985) 409
- <sup>331</sup> J. Liu. *Anal. Chim. Acta*, **343** (1997) 33
- <sup>332</sup> C.A. Lucy, J.S.W. Tsang. *Talanta*, **50** (2000) 1283
- <sup>333</sup> M. Bos, J.H.H.G. van Willigen. W.E. van der Linden. *Anal. Chim. Acta*, **156** (1984) 71
- <sup>334</sup> T.E. Young, R.E. Synovec. *Talanta*, **43** (1996) 889
- <sup>335</sup> I. Nemcová, V. Tománková, P. Rychlovský. *Talanta*, **52** (2000) 111
- <sup>336</sup> C. Moeder, N. Grinberg, H.J. Perpall, G. Bicker. P. Tway. *Analyst*, **117** (1992) 767
- <sup>337</sup> M.E. Leon-Gonzalez, M.J. Santos-Delgado, L.M. Polo-Diez. *Fresenius J. Anal. Chem.* **337** (1990) 389
- <sup>338</sup> M.J. Whitaker. *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986) 459
- <sup>339</sup> J.S. Lancaster, P.J. Worsfold, A. Lynes. *Anal. Chim. Acta*, **239** (1990) 189