

CAPÍTOL 3:

DISCUSSIÓ GLOBAL DELS RESULTATS

3.1. INTRODUCCIÓ

La creixent demanda d'informació per part de la societat obliga que la comunitat científica es planteji la recerca i desenvolupament d'eines capaces de proveir aquesta informació. En el Grup de Sensors i Biosensors (GSB) aquesta qüestió sovint implica el desenvolupament de nous mètodes analítics amb tota la instrumentació associada per a la determinació d'analits d'interès, tenint en compte el medi on estan presents.

En conseqüència, tractem de proporcionar mètodes automatitzats d'anàlisi que siguin fiables, ràpids, robusts, amb baix consum i generació de residus, i que tinguin uns requeriments de mà d'obra i costos mínims. Aquesta filosofia és totalment compatible amb el concepte de sensor químic i, especialment, amb el desenvolupament d'elèctrodes selectius d'ions (ISEs). La inexistència d'ISEs amb característiques ideals, així com la necessitat de requeriments específics per a la seva aplicació, obliga la integració d'aquests dispositius en sistemes automatitzats que millorin la seva resposta i n'augmentin la robustesa del conjunt.

En aquests treballs ens hem plantejat desenvolupar un sistema per a la determinació de tensioactius (aniònics i no iònics) en aigües superficials, degut a que aquests compostos, components principals dels detergents, poden provocar diferents problemes tant en el medi ambient com durant els processos de potabilització de l'aigua per al consum humà. Addicionalment, no està establerta la seva innocuïtat per a la salut i està acceptat el caràcter de

disruptor endocrí d'alguns productes de degradació dels tensioactius no iònics etoxilats (vegeu § 1.2).

En aquest capítol, la discussió no es fa seguint el temps cronològic portat a terme durant la realització del treball experimental, sinó que s'estableix un paral·lelisme entre els diferents passos que han constituït el desenvolupament d'un analitzador de tensioactius aniònics i un de tensioactius no iònics. Així, en primer lloc es tracta el desenvolupament dels elèctrodes selectius de tensioactius (aniònics o no iònics) de configuració convencional i la seva caracterització segons la metodologia habitual. Una vegada caracteritzats, s'escull l'ISE òptim que s'integra en un sistema FIA simple, el qual cal optimitzar i avaluar. Posteriorment, i degut als requeriments ambientals i a la no idealitat dels sensors, s'introdueixen una sèrie de modificacions als sistemes FIA inicials, els quals també s'han d'optimitzar. Finalment, si els resultats de l'avaluació són correctes, cal validar el sistema amb mostres reals i utilitzant altres mètodes d'anàlisi alternatius que permetin la realització d'un estudi comparatiu.

A continuació es recullen les publicacions que han donat lloc la realització d'aquesta Tesi Doctoral, les quals es troben a l'Annex. Aquestes són:

AI. Determination of trace levels of Anionic Surfactants in river water and waste water by a Flow Injection Analysis System with On-line Preconcentration and Potentiometric Detection.

Analytical Chemistry, 71 (1999) 3684-3691

Sílvia Martínez-Barrachina, Julián Alonso, Lleonard Matia, Ramon Prats and Manuel del Valle

AII. All-solid state potentiometric sensors sensitive to nonionic surfactants based on ionophores containing ethoxylate units

Talanta, 54 (2001) 811-820

Sílvia Martínez-Barrachina, Julián Alonso, Lleonard Matia, Ramon Prats and Manuel del Valle

AIII. Potentiometric flow injection system for the determination of polyethoxylate nonionic surfactants using tubular ion-selective electrodes

Analytica Chimica Acta, 438 (2001) 305-313

Sílvia Martínez-Barrachina, Manuel del Valle, Lleonard Matia, Ramon Prats and Julián Alonso

AIV. Determination of polyethoxylate nonionic surfactants using Potentiometric Flow Injection Systems. Improvement of the detection limits employing an on-line preconcentration stage.

Analytica Chimica Acta, 454 (2002) 217-227

Sílvia Martínez-Barrachina, Manuel del Valle, Lleonard Matia, Ramon Prats and Julián Alonso

Durant la discussió, i amb la finalitat de fer més fluida la lectura, es fa referència als anteriors articles per la nomenclatura AI, AII, AIII i AIV, respectivament. La Figura 3-1 mostra l'esquema de la discussió que es segueix en aquest treball.

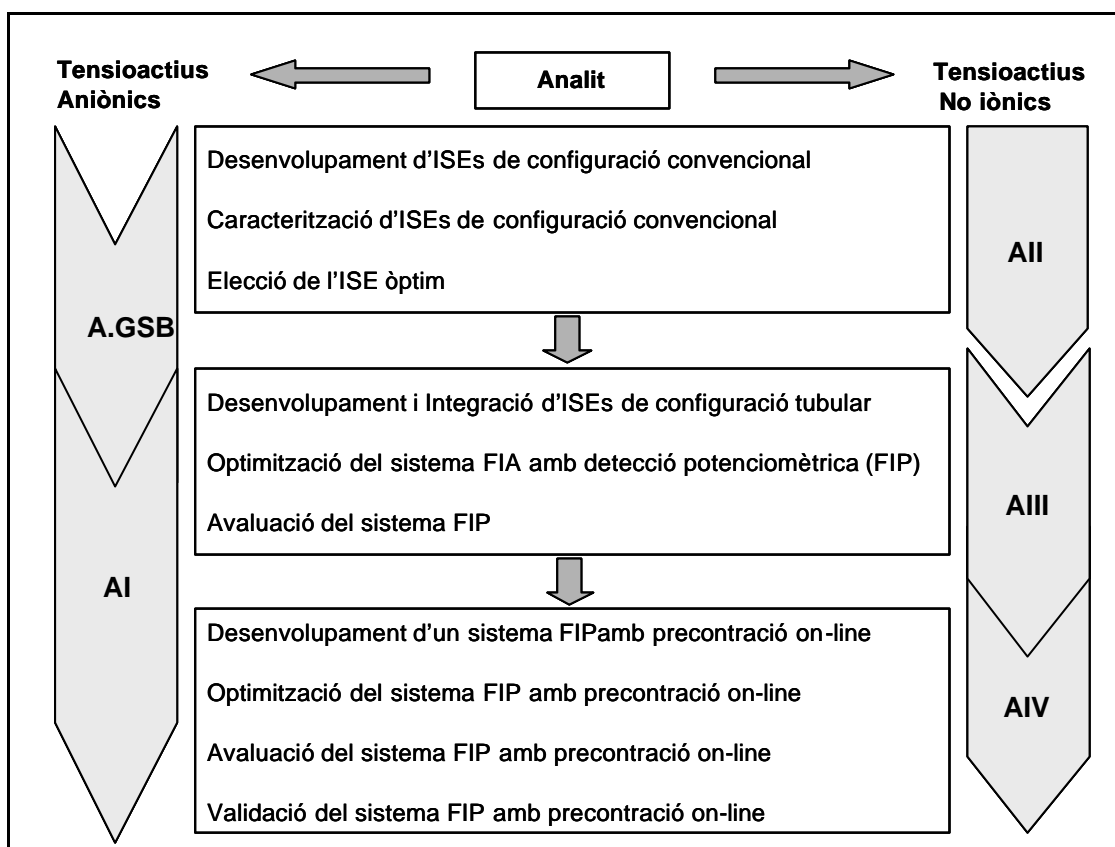


Figura 3-1. Esquema de la discussió del capítol 3. AI, AII, AIII i AIV, nomenclatura dels articles descrits en § 3.1; A.GSB, articles realitzats anteriorment en el Grup de Sensors i Biosensors que tracten sobre el desenvolupament d'ISEs de tensioactius aniònics.

3.2. DESENVOLUPAMENT I CARACTERITZACIÓ DELS ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS DE CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL

El desenvolupament de nous elèctrodes selectius d'ions (ISEs) de membrana líquida comporta, principalment, la síntesis del ionòfor i l'optimització dels altres components de la membrana. En el nostre cas, hem treballat amb ISEs de membranes líquides de matriu polimèrica de PVC.

Per a realitzar la caracterització en discontinu (*batch*) de les diferents membranes es construeixen elèctrodes de configuració convencional (vegeu § 2.2.1). La instrumentació i els protocols de calibració s'han descrit als apartats § 2.2.4 i § 2.3.1, respectivament.

3.2.1. DESENVOLUPAMENT I CARACTERITZACIÓ DELS ELÈCTRODES SELECTIUS DE TENSIOACTIUS ANIÒNICS DE CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL

En el cas dels ISEs de tensioactius aniònics no s'ha realitzat un estudi per desenvolupar noves membranes ni s'ha fet la caracterització en *batch* d'aquestes. Això és degut a què es va partir del treball realitzat en el nostre grup de recerca per *Sánchez i col.*¹, en el qual es van optimitzar diferents membranes selectives de tensioactius aniònics. La principal innovació del treball d'aquests autors no fou el desenvolupament de nous ionòfors, doncs es basen en estudis anteriors²⁻⁶, sinó la implementació de la metodologia de construcció d'ISEs *all-solid-state* amb referència interna sòlida en el desenvolupament d'elèctrodes selectius de tensioactius aniònics a fi d'aconseguir dispositius més robusts i més estables que els existents fins al moment. La caracterització d'aquestes membranes va permetre escullir com a òptimes les que empraven Hyamine 1622 (HY) i tetradodecilamoni (T12A) com a catió, dodecilbenzensulfonat (DBS⁻) com a anió del parell iònic i *o*-nitrofenil octil éter (NPOE) com a plastificant.

Tant els elèctrodes basats en la HY com en el T12A van ser aplicats amb èxit en valoracions potenciomètriques de diverses mostres^{1,7,8}. Addicionalment, els resultats proporcionats pels ISEs que incorporaven les membranes que incloïen com a ionòfor el parell iònic format pel T12A-DBS van ser comparats favorablement amb el mètode estàndard de la *valoració en dues fases*⁹. Paral·lelament, aquests mateixos elèctrodes amb configuració tubular van ser també aplicats en un sistema FIA per a la determinació d'un tensioactiu comercial en banys de rentat de planxes metàl·liques d'impressió de moneda¹⁰. Els bons resultats obtinguts amb aquesta membrana i la manca de sistemes automatitzats robusts per a la monitorització de tensioactius aniònics, va fer pensar en la utilització d'aquests ISEs en un sistema FIA per aplicacions mediambientals, que és un dels objectius d'aquest treball.

3.2.2. DESENVOLUPAMENT I CARACTERITZACIÓ DELS ELÈCTRODES SELECTIUS DE TENSIOACTIUS NO IÒNICS DE CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL

A l'article AII es presenta el treball que fa referència al desenvolupament i caracterització d'elèctrodes selectius a tensioactius no iònics.

El desenvolupament d'aquests ISEs s'ha fet tenint en compte la bibliografia ja existent. A principis dels anys 80, *Thomas i col.*^{11,12} es van adonar que elèctrodes selectius de bari, el component electroactiu dels quals estava basat en una sal del complex format entre el catió i un tensioactiu polietoxilat, responien també a aquests darrers compostos.

Per al desenvolupament d'un sistema automatitzat FIA amb detecció potenciomètrica per a la monitorització de tensioactius no iònics es fa necessari obtenir ISEs estables, reproduïbles i amb un temps de vida superior, ja que les característiques de resposta dels sensors descrits fins al moment no eren adequades. L'experiència del GSB en elèctrodes amb referència interna sòlida *all-solid-state* ha demostrat que els dispositius obtinguts són més robusts i posseeixen millors característiques funcionals¹³. Per aquesta raó, i com a novetat, els elèctrodes selectius de tensioactius no iònics s'han construït seguint la metodologia desenvolupada als nostres laboratoris.

La preparació del component electroactiu de la membrana s'ha realitzat segons el protocol descrit per *Thomas, Lima i col.*¹⁴. L'aportació del present treball es reflexa en el tipus de tensioactius no iònics emprats, nonilfenolpolietoxilats amb 5 (Ig5) i 12 (Ig12) unitats etoxilades i els plastificants de la membrana (*o*-nitrofenil octil éter, NPOE, i *o*-nitrofenil fenil éter, NPPE). Es formulen quatre membranes diferents: Ig5/NPOE, Ig5/NPPE, Ig12/NPOE i Ig12/NPPE, la composició de les quals és: 63.0% de plastificant, un 30.0% de polímer i un 7.0% de ionòfor, d'acord amb aquests treballs previs.

La caracterització de les membranes es fa realitzant múltiples calibratges dels sensors en diversos medis durant 4 mesos, en els quals s'empra un mateix tensioactiu com a patró, Ig12 (vegeu § 2.3.1). Els factors principals que es tenen en compte per a decidir la membrana òptima són: la sensibilitat dels ISEs, l'interval lineal, el límit de detecció, el temps de resposta, la selectivitat, la repetitivitat, el temps de vida i l'efecte del pH.

Segons els calibratges realitzats sobre aigua es determina que la sensibilitat de tots els dispositius és aproximadament $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, degut a l'efecte del bari dins la membrana. Posteriorment es van realitzar calibratges amb tensioactius no iònics d'altres tipus: un nonilfenol, un octilfenol i un alcohol lineal polietoxilats 12, 9 i 9 unitats etoxilades (vegeu Taula 2-1 en § 2.1.1.1). Aquesta experiència demostra una resposta global dels sensors cap a les diferents famílies, tot i que la sensibilitat per l'alcohol polietoxilat és menor degut al contingut d'etanol que s'afegeix al medi necessari per a solubilitzar-lo¹¹.

Els calibratges dels sensors en diferents medis iònics mostren que la presència de cations monovalents (K^+ i Na^+) provoquen l'obtenció de sensibilitats properes als $50.0 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, fet confirmat en la revisió d'*Okada*¹⁵. Degut a què en aquest cas la determinació de constants de selectivitat potenciomètriques no és adequada per la presència d'un analit neutre (vegeu § 2.3.2.), per determinar el grau d'interferència es proposa un nou procediment que consisteix en comparar els límits de detecció obtinguts en calibratges sobre fons d'aigua i els obtinguts en fons salins. Així, valors propers a 1 signifiquen que no hi ha efecte interferent, mentre que quan són inferiors a 1 es pot concloure que la interferència no és menyspreable. En alguns medis s'ha assajat també el *mètode dels potencials equivalents* proposat per la IUPAC en casos de poca idealitat¹⁶ i s'observa que la interferència més important pels elèctrodes són els tensioactius catiónics, com el bromur de cetiltrimetilamoni. Sortosament, però, la concentració dels tensioactius catiónics és poc abundant en aigües superficials.

Segons la caracterització realitzada, sembla que les membranes que contenen NPOE com a plastificant presenten millors característiques de resposta que les que tenen NPPE. Tot i que aquests resultats contradeixen als obtinguts a la bibliografia¹⁷, els justifiquem considerant la major puresa dels plastificants que s'empen avui en dia. En quan al tipus de tensioactiu utilitzat en el complex no s'observen diferències significatives entre el Ig5 i Ig12.

Finalment, com a possible aplicació d'aquests ISEs de configuració convencional i tenint en compte l'experiència del GSB en aquest camp⁷, s'han realitzat valoracions potenciomètriques automàtiques de diversos patrons de tensioactius no iònics polietoxilats on s'empra tetrafenilborat de sodi (TPB) com a agent valorant. Per a poder ser aplicades, primer cal conèixer

l'estequiometria del compost format entre un catió divalent, normalment, Ba^{2+} , el TPB i el tensioactiu. Així, es determina el quocient $nUEOs/nTPB$, on UEOS és el nombre d'unitats etoxilades que es calcula com el producte entre el número de mols de tensioactiu valorat pel número de grups etoxilats per molècula i $nTPB$ és el nombre de mols usats de l'agent valorant. El valor mig per diferents tensioactius és 5.3 UEOS per mol de TPB, valor que concorda als ja reportats en la bibliografia^{18,19}.

3.3. INTEGRACIÓ DELS ELÈCTRODES EN SISTEMES FIA

Els sistemes de flux continu, i especialment els basats en la tècnica FIA, han aportat moltes avantatges als anàlisis de control rutinaris. Entre aquestes hem de destacar la possibilitat de desenvolupar sistemes robusts, altament reproduïbles i amb un baix cost de reactius, que permeten l'anàlisi d'un gran nombre de mostres a un baix cost unitari.

Conseqüentment, la integració de qualsevol tipus de detector en aquesta classe de sistemes pot ser interessant i útil per a moltes aplicacions. Per exemple, l'ús d'elèctrodes selectius d'ions com a sistema de detecció potenciomètric presenta grans avantatges ja que la seva selectivitat redueix dràsticament la necessitat d'integrar etapes prèvies de pretractament de mostres al sistema de flux i s'incrementa així la seva simplicitat i robustesa. I a més de ser totalment compatible amb les característiques dels sistemes FIA (vegeu § 1.6.6.1), per altra banda, aquesta tècnica permet una millora de les característiques de resposta dels ISEs²⁰.

Donat que el nostre objectiu final és el desenvolupament d'un sistema automatitzat per a la monitorització de tensioactius aniònics i no iònics que emprí ISEs com a detectors, és necessari en primer lloc optimitzar i avaluar aquests sistemes per a caracteritzar la resposta dels diferents ISEs.

Així, és important estudiar la hidrodinàmica d'aquests sistemes per a seleccionar el valor òptim d'una sèrie de variables i paràmetres termodinàmics que tindran una forta influència sobre la resposta dels elèctrodes. Aquests són: els cabals de cada canal, la longitud dels tubs, la composició de la solució portadora i de la solució condicionadora i el volum d'injecció de la mostra.

Finalment, l'avaluació dels sistemes FIA comporta la caracterització de tota una sèrie de paràmetres dels sistemes que són importants alhora de decidir la futura aplicabilitat d'aquests sistemes. A part de les característiques de resposta dels ISEs envers diferents tipus de tensioactius, s'han determinat altres paràmetres com el temps de vida dels dispositius, la repetitivitat i la reproductibilitat dels sistemes.

3.3.1. OPTIMITZACIÓ I AVALUACIÓ DEL SISTEMA FIA DIRECTE DE TENSIOACTIUS ANIÒNICS

En treballs anteriors realitzats per *Sánchez i col.*¹⁰, en els quals s'integra l'ISE de tensioactius aniònics basat en la membrana de tetradodecilamoni en un sistema FIA monocanal, ja es va fer una caracterització de la resposta dels sensors. L'aplicació final d'aquest estudi, que fou la

determinació d'un tensioactiu comercial en banys de rentat de planxes metàl·liques, va obligar variar la configuració inicial monocanal del sistema per una de bicanal, a fi d'ajustar el pH de la solució dels banys que era molt bàsica (NaOH 0.2 M) amb un canal addicional format per la solució condicionadora. Aquest és un exemple típic sobre la utilitat dels sistemes de flux, on una mostra molt agressiva és condicionada i adaptada per a la seva mesura utilitzant sensors.

3.3.1.1. Optimització del sistema FIA directe de tensioactius aniònics

En el present treball hem partit inicialment d'un sistema FIA bicanal, ja que sempre que es vulgui tractar amb mostres reals és necessari un ajust o un condicionament d'aquestes perquè el sistema de detecció faci els mesuraments en les seves condicions òptimes. En l'apartat § 2.2.5.1 es descriu el sistema emprat.

Respecte la composició de la solució condicionadora, *Sánchez*¹⁰ emprà una solució de sulfat de potassi de força iònica, $I=0.01$ M que conté un fons de $5 \cdot 10^{-6}$ M d'un tensioactiu aniònic, dodecilbenzesulfonat de sodi (SDBS). És conegut que la introducció de petites quantitats de l'ió principal en aquesta solució millora el temps de resposta dels elèctrodes i estabilitza la línia base, tot i que n'augmenta el límit de detecció²¹.

Donat que es vol desenvolupar un sistema FIA de tensioactius aniònics per aplicacions ambientals que ha d'operar en règim autònom, és necessari la reoptimització d'alguns d'aquests paràmetres. Així, per exemple, degut a les baixes concentracions de tensioactius aniònics en el mediambient s'ha disminuït la concentració del fons del tensioactiu per disminuir el límit de detecció del sistema. Addicionalment, com que el SDBS és un tensioactiu comercial biodegradable d'acord amb l'actual legislació mediambiental²², aquest no pot ser emprat com a reactiu en un sistema que té com a requeriment bàsic que funcioni sense cap manteniment durant 15 dies. Conseqüentment, aquest tensioactiu s'ha substituït per un de cadena ramificada no biodegradable, el tetrapropilenbenzesulfonat de sodi (STBS), que només es comercialitza amb fins d'investigació. L'altre variable que s'ha reoptimitzat és el cabal total, suma dels corresponents de la solució portadora i de la solució condicionadora. Aquest s'ha augmentat una mica, de 2.5 a 3.5 ml·min⁻¹ per a millorar el temps de retorn de la línia base, degut a la disminució de la concentració del fons de la solució condicionadora.

A l'article AI no apareix tot aquest treball de reoptimització de les variables del sistema FIA directe, sinó que simplement s'han donat els valors i s'ha citat el treball previ de *Sánchez i col.*¹⁰. Això és perquè s'ha volgut donar més èmfasis a l'optimització del sistema amb preconcentració on-line, que representa més novetat.

A la Taula 3-1 es mostra un resum de les variables del sistema FIA directe de tensioactius aniònics.

Taula 3-1. Variables del sistema FIA directe de tensioactius aniònics. SP, solució portadora; SC, solució condicionadora; I, força iònica.

Variables	Condicions
Solució portadora (SP)	aigua destil·lada
Solució condicionadora (SC)	K_2SO_4 ($I=0.01$ M)
Fons d'analit	STBS $1 \cdot 10^{-6}$ M
Cabal total (cabal SP + cabal SC)	3.5 (1.9 + 1.6) ($ml \cdot min^{-1}$)
Volum d'injecció	100 μl
Serpentí de mescla	50 cm

3.3.1.2. Avaluació del sistema FIA directe de tensioactius aniònics

Per avaluar el sistema FIA directe de tensioactius aniònics, s'han emprat tensioactius de famílies diferents: el dodecilsulfat de sodi (SDS), el dodecilbenzenesulfonat de sodi (SDBS) i el tetrapropilenbenzenesulfonat de sodi (STBS). Això és important alhora de determinar si un sistema d'aquest tipus permet una mesura global d'aquesta classe de tensioactius.

La Figura 3-2 mostra la representació d'un calibratge mixt, amb diferents patrons de tensioactiu, SDS, SDBS i STBS i, a continuació, es presenten els paràmetres de calibració obtinguts al realitzar un altre calibratge d'aquest tipus (Taula 3-2).

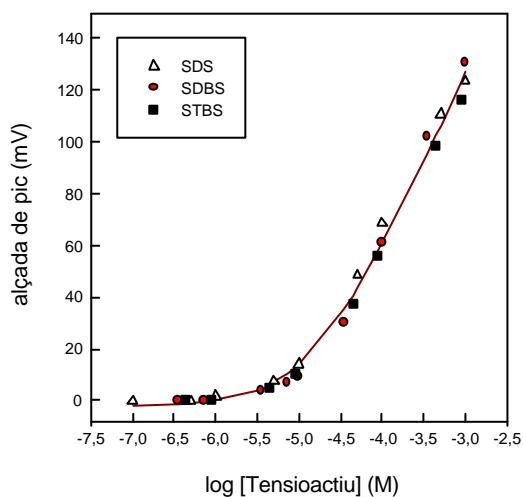


Figura 3-2. Corba de calibració de SDS, SDBS i STBS. (Veure els paràmetres de calibració en A1).

A la Figura 3-2 es pot observar com els valors de les alçades dels diferents patrons de tensioactius aniònics es poden ajustar en una mateixa corba de calibració. Sembla, però, que amb els patrons SDBS i STBS, els rangs lineals de treball estiguin desplaçats cap a concentracions superiors i presenten un límit de detecció superior que quan s'empra SDS com a patró.

Taula 3-2. Paràmetres de calibració de diferents tensioactius: SDS, SDBS i STBS. n, nombre de punts que integren l'interval lineal, s, sensibilitat; C, límit pràctic de detecció. A excepció del paràmetre C, que va acompanyat de la desviació estàndard relativa, els altres paràmetres van acompanyats del seu interval de confiança al 95%.

Paràmetres de calibració	SDS	STBS	SDBS
Interval lineal (M)	$[1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}]$	$[5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}]$	$[2 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}]$
n	5	4	4
s (mV/dèc)	61 ± 3	64 ± 3	68 ± 8
C (M)	$3 \cdot 10^{-6}$ (79%)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (20%)	$1.9 \cdot 10^{-5}$ (25%)
r^2	0.9996	0.99991	0.998

A l'article AI es fa referència a l'avaluació del sistema FIA de tensioactius aniónics més simple, comparant-la amb l'avaluació del sistema final. Per aquesta raó, l'avaluació parcial de la repetitivitat no s'ha fet. En canvi, es determina que el temps de vida mig dels elèctrodes emprats és de l'ordre de 9 mesos, si es considera quan la sensibilitat dels ISEs disminueix un 5% respecte els valors nernstians observats els primers dies. Cal tenir en compte, però, que l'ús continuat durant 24 hores/dia dels sensors en el sistema final pot fer disminuir el temps de vida d'aquests.

L'observació del límit pràctic de detecció també ens dona una idea del comportament dels ISEs, doncs un augment d'aquest paràmetre indica un envelliment dels dispositius. A la Figura 3-3 es mostra l'evolució de la sensibilitat i del logaritme del límit de detecció de dues unitats d'elèctrodes al llarg del temps.

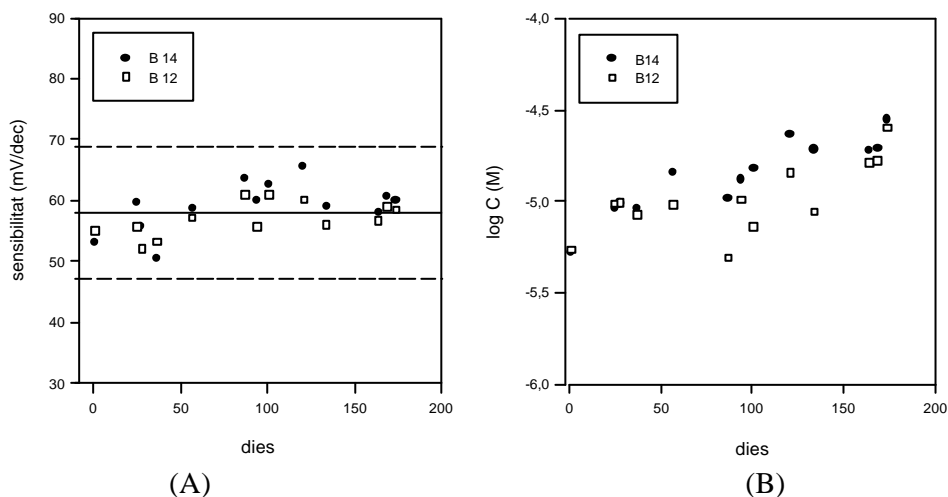


Figura 3-3. Variació de la sensibilitat (A) i del logaritme del límit pràctic de detecció (B) de dues unitats d'elèctrodes, la B14 i la B12. (—) valor mig, (---) 3 x desviació estàndard.

La reproductibilitat del sistema es mesura a partir de les sensibilitats dels diferents ISEs construïts. Així, el pendent mig observat és 57 mV/dec, amb una desviació estàndard relativa (RSD) d'un 1.9 %.

3.3.2. OPTIMITZACIÓ I AVALUACIÓ DEL SISTEMA FIA DIRECTE DE TENSIOACTIUS NO IÒNICS

Una vegada s'han caracteritzat els diferents elèctrodes selectius de tensioactius no iònics desenvolupats, dels quals s'han escollit els que contenen NPOE com a plastificant perquè presenten millors característiques funcionals, es construeixen ISEs de configuració tubular per a ser integrats en sistemes de flux (Ig5/ISE i Ig12/ISE).

El tercer treball presentat, l'AIII, tracta l'optimització del sistema FIA que utilitza aquests ISEs com a detectors. Addicionalment, l'article descriu l'avaluació d'aquests sistema mitjançant diferents tensioactius no iònics i diverses substàncies interferents.

3.3.2.1. Optimització del sistema FIA directe de tensioactius no iònics

El sistema FIA utilitzat en aquest cas és un sistema bicanal similar a l'emprat amb els tensioactius aniònics, de manera que la solució condicionadora serveix per ajustar la força iònica de les mostres (vegeu § 2.2.5.1). El sistema de mesura permet la utilització simultània de quatre unitats d'ISEs, fet que facilita l'avaluació de les característiques de resposta.

De l'optimització del sistema, cal destacar la influència de la composició de la solució condicionadora en la resposta d'aquest. De les solucions assajades (sulfat de potassi, clorur de potassi i clorur de bari) s'observa que la presència de bari provoca el desplaçament de l'interval lineal cap a la zona de concentracions més baixes i, per tant, l'obtenció d'un menor límit de detecció. En canvi, l'ús de solucions condicionadores amb potassi permeten obtenir una sensibilitat més alta, sobretot en el cas dels ISEs amb Ig12. En aquest darrer cas també s'observa que l'augment de la força iònica del medi afavoreix un augment de la sensibilitat, contràriament al que succeeix normalment si es té en compte l'efecte de les interferències. Aquest comportament dels Ig12/ISE amb potassi es deu a possibles canvis en la composició de l'adducte dins la membrana (intercanvi entre el Ba^{2+} i el K^+) que són més favorables en aquest ISE degut a la major estabilitat del complex Ig5- Ba^{2+} .

Addicionalment, l'elecció de la solució condicionadora afecta directament en el temps de retorn de la línia base dels sensors i, conseqüentment, en la freqüència de mostreig. A la Taula 3-3 es presenten les característiques de resposta del sistema optimitzat pel tensioactiu Ig12.

Per concloure l'optimització, s'escull diferent solució condicionadora segons el tipus de membrana de l'ISE, fet que ens permet disposar de dos tipus de sistemes segons les possibles aplicacions, un amb millor sensibilitat i l'altre amb un límit de detecció més baix.

Taula 3-3. Variables del sistema FIA directe de tensioactius no iònics. SP, solució portadora; SC, solució condicionadora; I, força iònica.

Variables	Ig5/ISE	Ig12/ISE
Solució portadora (SP)	aigua destil·lada	aigua destil·lada
Solució condicionadora (SC)	BaCl ₂ (I=0.1 M)	K ₂ SO ₄ (I=0.1 M)
Cabal total (cabal SP + cabal SC)	2.5 (1.35+1.15) (ml· min ⁻¹)	2.5 (1.35+1.15) (ml· min ⁻¹)
Volum d'injecció	200 µl	200 µl
Serpentí de mescla	50 cm	50 cm
Temps de retorn a la línia base (t _{90%}) ^a	2 min	2-13 min
Freqüència de mostreig ^b	30h ⁻¹	30-5 h ⁻¹

^a Temps de retorn a la línia base calculat amb patrons de Ig12 de $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ M

^b Freqüència de mostreig calculat amb patrons de Ig12 de $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ M

3.3.2.2. Avaluació del sistema FIA directe de tensioactius no iònics

A l'article AIII apareix l'estudi realitzat durant l'avaluació dels diferents sistemes i sensors utilitzant diversos tensioactius no iònics. La Figura 3-4 mostra una corba de calibració obtinguda amb Ig7 i F7 com a patrons, i posteriorment s'han analitzat la resta de tensioactius de què disposem com a mostres (vegeu § 2.1.1.1). A la figura s'observa que existeix una resposta global del sistema cap als diferents tensioactius no iònics, tot i que en alguns casos la resposta és més baixa. Com tots els *Mètodes de Grup*, això és degut a què la sensibilitat del sistema es basa en la reacció entre el component bari de la membrana i el tensioactiu de la mostra, la qual està afavorida si la cadena etoxilada té una longitud determinada (vegeu §1.3.3.3).

Tant a l'article AIII com en l'AIV es descriu l'avaluació d'algunes substàncies presents a les aigües superficials que poden interferir en els sistemes. A l'article AIII, i ja anteriorment en el AII, es descriu l'important efecte d'un tensioactiu catiònic, el bromur de cetiltrimetilamoni, tot i que es considera que l'efecte és limitat degut a les baixes concentracions en què aquests es troben en la natura. En canvi, l'habitual tensioactiu aniònic SDBS no provoca cap alteració en els sistemes, fet que pot afavorir el futur desenvolupament d'un analitzador conjunt de tensioactius aniònics i no iònics que utilitzin sistemes de detecció diferenciats mitjançant els respectius ISES. Per altra banda, com s'explica a l'article AIV, la majoria de sals inorgàniques abundants en les aigües superficials no representen cap problema a excepció del NaHCO₃, el qual provoca una interferència positiva en el sistema que empra l'ISE Ig12 obtenint un senyal 18 mV superior al valor de referència.

Finalment, la precisió d'aquest sistema té una RSD inferior al 3 %, per 50 anàlisis d'un patró d'Ig12, $3 \cdot 10^{-4}$ M.

més a més, la utilització de rebliments d'aquesta naturalesa requeririen d'una etapa addicional per la seva regeneració, fet que introdueix més complexitat als sistemes.

L'optimització dels sistemes FIA amb preconcentració on-line s'inicia amb la caracterització dels rebliments de SPE. Posteriorment s'optimitzen altres paràmetres com la composició i el volum de l'eluent, el cabal de l'influent i l'efecte del volum de preconcentració.

Una vegada els diferents sistemes han estat optimitzats, aquests s'avaluen amb diferents patrons de tensioactius per a estudiar la seva viabilitat per a possibles aplicacions de camp. També cal estudiar quin és l'efecte de substàncies que són interferències pels sistemes de detecció en el sistema global. I finalment, com a característiques que defineixen qualsevol sistema, es determina la repetitivitat i reproductibilitat d'aquests.

3.4.1. OPTIMITZACIÓ I AVALUACIÓ DEL SISTEMA FIA AMB PRECONCENTRACIÓ ON-LINE DE TENSIOACTIUS ANIÒNICS

El primer sistema FIA amb preconcentració on-line desenvolupat en els nostres laboratoris ha estat per a la determinació de tensioactius aniònics. En aquest sistema es va assajar dos elements de preconcentració: les columnes i els discs d'extracció, tot i què la dificultat per a obtenir un bon disseny del suport del disc ens va impedir continuar l'estudi i validació amb aquest segon element.

A l'article AI apareix amb molt detall tot el treball que s'ha fet en referència a l'optimització del sistema que empra la columna de preconcentració i al procediment analític, ja que aquests estudi representa una primícia respecte a sistemes automàtics per a la monitorització de tensioactius aniònics.

3.4.1.1. Optimització del sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius aniònics

Pel què fa a la columna de preconcentració, una vegada fixat el disseny i dimensions d'aquest element del sistema (vegeu § 2.2.2.1), es procedeix a la caracterització dels sorbents de SPE a fi d'escollir el més adient per a l'enriquiment de tensioactius aniònics. Aquesta experiència, que consisteix en determinar la corba de ruptura del sorbent, es realitza mitjançant el sistema FIA directe, en el qual s'ha introduït la columna abans de la vàlvula d'injecció (vegeu § 2.3.3.1). Com es pot veure a l'article AI, dels tres rebliments assajats, s'escull el LiChrolut EN (Merck) perquè tot i que el volum de ruptura és una mica inferior al del Sep-Pak (5.6 respecte als 6.8 ml de SDS $5 \cdot 10^{-5}M$), aquest sorbent presenta major capacitat (>100 respecte als 17 mg de SDS per gram de sorbent).

A la Figura 3-5 es mostra la corba de ruptura del disc d'extracció, que s'obté de la mateixa manera que la dels rebliments de la columna. En aquest cas el volum de ruptura és de 5.12 ml de SDS $5 \cdot 10^{-5}M$, que equival a una concentració d'aquest tensioactiu de $3 \cdot 10^{-7}$ mols, i la capacitat és de 29 mg de SDS per gram de sorbent.

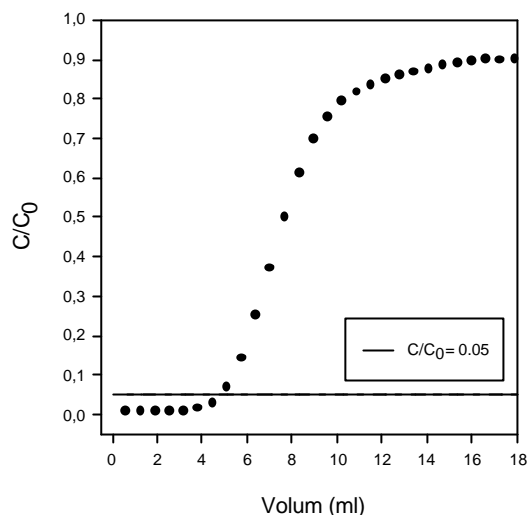


Figura 3-5. Corba de ruptura del disc d'extracció. Solució injectada, $5 \cdot 10^{-5}$ M de SDS; Cabal, $0,16 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Posteriorment s'optimitzen la resta de variables dels dos sistemes, el que incorpora el disc i el que integra la columna. Les variables estudiades són: la composició i el volum de l'eluent, el cabal de l'influent i l'efecte del volum de preconcentració. Aquest darrer és potser un dels factors que té més influència en el sistema ja que en determina directament el grau de resposta i la magnitud del *factor de preconcentració*²⁷ (§ 2.3.4.2).

A la Taula 3-4 es presenta un resum dels paràmetres d'ambdós sistemes.

Taula 3-4. Variables del sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius aniònics. SC, solució condicionadora; I, força iònica.

Variables	Condicions
Solució portadora (SP)	Aigua destil·lada
Solució condicionadora (SC)	K_2SO_4 (I=0.01 M)
Fons d'analit (SC)	STBS $1 \cdot 10^{-6}$ M
Eluent	50 μl 75 % acetonitril en aigua
Cabal de l'influent	$0,7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Volum de preconcentració	Variable (3 ml en mostres reals)

3.4.1.2. Avaluació del sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius aniònics

L'article AI presenta l'avaluació del sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius aniònics, que integra l'etapa de preconcentració amb l'etapa de detecció descrita a § 3.3.1. En primer lloc, a la Figura 3-6 es pot veure l'efecte de l'enriquiment de l'analit si es comparen els pics FIA obtinguts en ambdós sistemes: el directe i el que conté la columna de preconcentració.

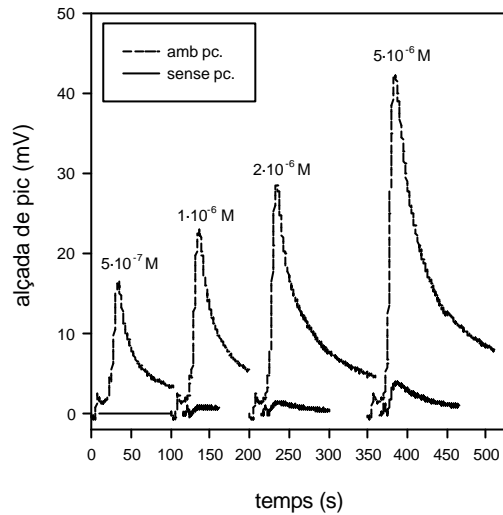


Figura 3-6. Fiagrames de l'anàlisi de SDS obtinguts en el sistema directe (sense pc.) i en el sistema amb preconcentració (amb pc) mitjançant la columna de preconcentració. Volum de preconcentració, 2000 μ l; Volum d'injecció en el calibratge directe, 100 μ l.

De la mateixa manera que durant l'avaluació dels sistemes directes, s'han realitzat calibratges del sistema amb diferents tensioactius anònics (SDBS, SDS i STBS) per determinar si existeixen diferències en el comportament durant el procés de preconcentració. La Figura 3-7 mostra les corbes de calibració que s'obtenen en ambdós sistemes, el directe i el de preconcentració on-line, tant utilitzant la columna com el disc de preconcentració.

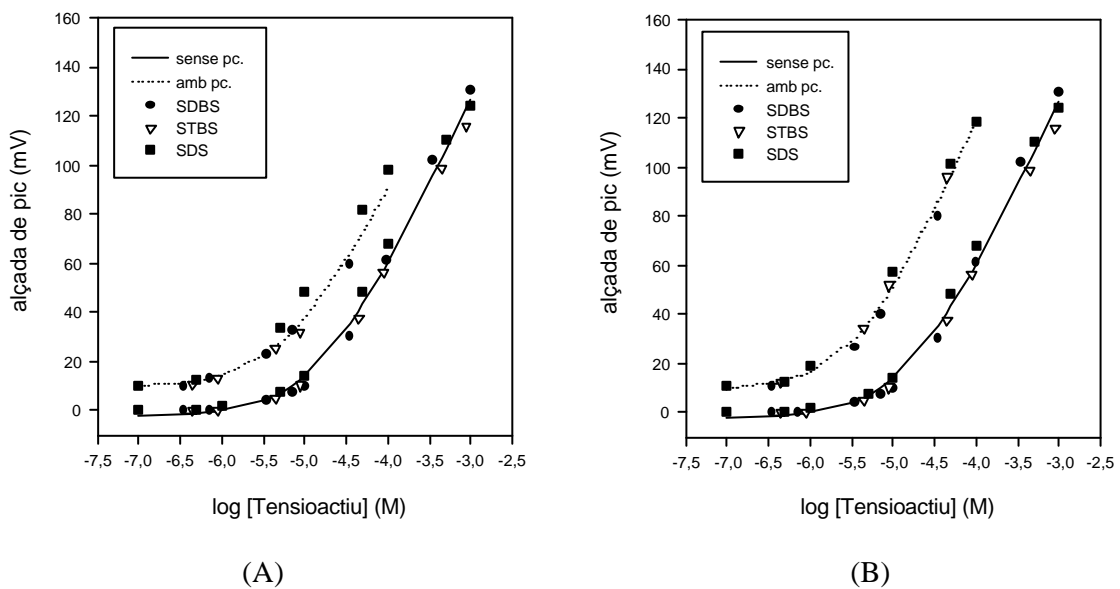


Figura 3-7. Corbes de calibració mixtes de SDS, SDBS i STBS en el sistema directe (sense pc.) i en el sistema amb preconcentració (amb pc). (A) Columna de preconcentració; (B) Disc d'extracció. Volum de preconcentració, 1500 μ l; Volum d'injecció en el calibratge directe, 100 μ l. (Veure els paràmetres de calibració en A1).

L'efecte de memòria del rebliment al preconcentrar les mostres més concentrades també s'avalua, i es determina que una elució addicional després de l'anàlisi pot minimitzar el problema.

Posteriorment s'estudia el paper de la columna de preconcentració en la separació d'interferències tipus anions inorgànics, ja que aquests representen una clara interferència pels elèctrodes de tensioactius, com ja van determinar *Sánchez i col*¹. A la Figura 3-8 es mostra com es fa efectiva la separació d'interferències de nitrat i clorur amb l'ús dels diferents elements de preconcentració, degut a què aquestes no són retingudes pels sorbents.

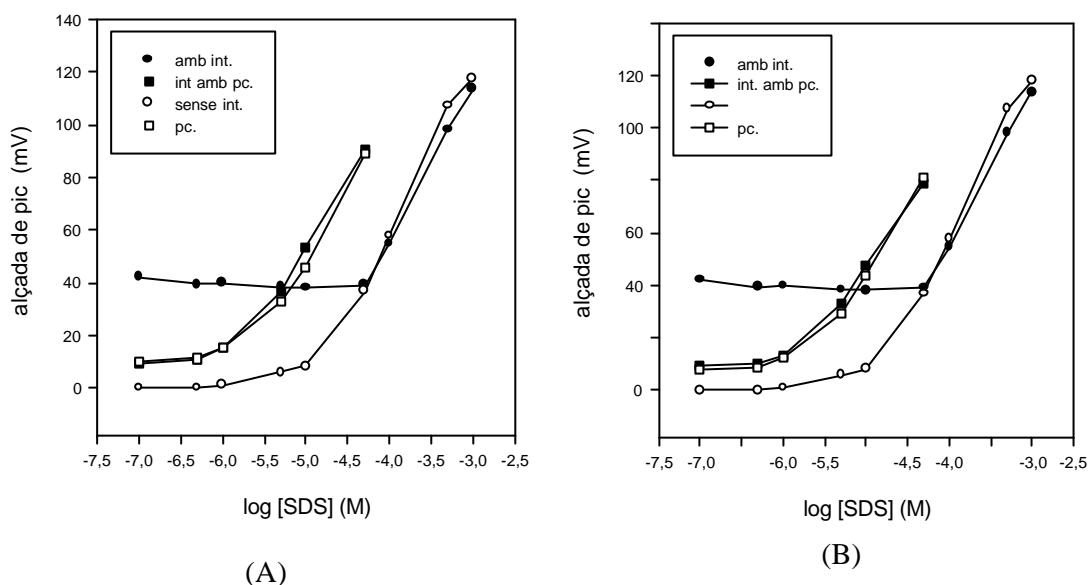


Figura 3-8. Separació d'interferències (int.) per preconcentració (pc.) amb la columna. Nivell d'interferències en els patrons de SDS: $[Cl^-]=1200$ ppm, $[NO_3^-]=45$ ppm; Volum de preconcentració, 1 ml. (A) Columna de preconcentració; (B) Disc d'extracció (Veure els paràmetres de calibració en A1).

La precisió del sistema amb columna de preconcentració on-line quan s'empra un volum de preconcentració de 3 ml és d'un 2.0 % (RSD), obtinguda amb 31 injeccions d'una solució de SDS $1 \cdot 10^{-6}$ M. La reproductibilitat del sistema és d'un 6 % (RSD) quan s'empra una mateixa columna durant 45 dies. Quan s'utilitzen solucions patró preparades al laboratori, una columna pot ser utilitzada durant dos mesos. Al final d'aquest temps, i degut a un empaquetament del sorbent, apareixen sobrepressions al sistema que desapareixen al substituir-la per una de nova. Durant un període de 6 mesos on es van utilitzar 4 columnes diferents i un mateix ISE, les sensibilitats obtingudes van estar compreses entre 56 i 59 mV/dec i els límits de detecció entre $5 \cdot 10^{-7}$ i $7 \cdot 10^{-7}$ M (0.14 i 0.20 ppm SDS).

En el cas del disc d'extracció, la repetitivitat és d'un 3.0 % (RSD), obtinguda amb 18 injeccions d'una solució de SDS $5 \cdot 10^{-6}$ M, quan s'empra un volum de preconcentració de 0.5 ml. La precisió d'aquest sistema és més limitada que amb l'ús de la columna de preconcentració. Això es deu a la poca estanqueïtat del suport degut a la incompatibilitat de l'acetonitril amb el metacrilat, material amb què aquest està construït. El metacrilat és un material molt utilitzat en el nostre

grup de recerca alhora de construir elements per sistemes FIA degut a la seva transparència que permet visualitzar el pas dels líquids, facilitat de manipulació i baix cost. Però el pas continuat d'acetonitril pel seu interior provoca l'aparició de petites esquerdes al llarg del temps que fan que es produeixin pèrdues de líquids. Aquest problema no ens ha permès utilitzar el disc en els següents experiments, tot i que una possible solució podria ser construir aquest suport amb un altre material compatible amb aquest dissolvent orgànic tipus acer inoxidable.

3.4.2. OPTIMITZACIÓ I AVALUACIÓ DEL SISTEMA FIA AMB PRECONCENTRACIÓ ON-LINE DE TENSIOACTIUS NO IÒNICS

Basat en el treball previ sobre tensioactius aniònics, a l'article AIII es fa una presentació preliminar d'un sistema FIA que realitza preconcentració on-line de tensioactius no iònics, però que s'optimitza i s'avalua en el darrer treball, AIV. Tot i que l'optimització del sistema FIA directe ens ha portat a la disponibilitat de dos sistemes FIA segons l'ISE i la solució condicionadora que s'emprin (vegeu § 3.3.2), en aquest punt del treball només hem treballat amb el sistema amb l'Ig12/ISE com a detector ja que la utilització de la mateixa solució condicionadora que el sistema de tensioactius aniònics (sulfat de potassi), pot facilitar el desenvolupament d'un analitzador conjunt de tensioactius aniònics i no iònics que integri els respectius ISEs en sèrie. A part, com ja s'ha comentat en l'anterior apartat, degut a les dificultats alhora de dissenyar un suport per a poder emprar discs d'extracció només s'ha treballat amb la columna de preconcentració.

3.4.2.1. Optimització dels sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius no iònics

De la mateixa manera que s'ha fet amb el sistema de tensioactius aniònics per aplicacions ambientals, s'optimitzen una sèrie de variables: el rebliment emprat en la columna per a la preconcentració, el volum d'eluent i el volum de preconcentració. En aquest cas no s'optimitza la composició de l'eluent sinó que s'utilitza el mateix que en l'article AI (acetonitril al 75%) per facilitar el desenvolupament d'un futur analitzador conjunt de tensioactius. En aquest punt del treball el sistema emprat per a la preconcentració de tensioactius no iònics és el prototipus dissenyat per ADASA SISTEMAS, l'AQUATENS® (§ 2.2.5.3), a fi de treballar amb el que serà l'equip final.

La caracterització dels sorbents d'extracció en fase sòlida es fa a partir de la determinació de la corba de ruptura dels sorbents (vegeu § 2.3.3.1). Dels rebliments assajats, s'escull un basat amb sílice modificada amb cadenes C₁₈ (Sep-Pak, Waters) perquè és el que presenta major volum de ruptura i major capacitat.

La Taula 3-5 presenta un resum dels paràmetres d'aquest sistema.

Taula 3-5. Variables del sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius no iònics, I, força iònica.

Variables	Condicions
Solució portadora	Aigua destil·lada
Solució condicionadora	K ₂ SO ₄ (I=0.1 M)
Eluent	200 µl acetonitril 75 %
Volum de preconcentració	Variable (40 ml en mostres reals)

A la Taula 3-5 es pot observar l'increment en el volum de preconcentració d'aquest sistema respecte al de tensioactius aniònics. Això és degut a què el límit de detecció de l'elèctrode selectiu de tensioactius no iònics és superior, i per a poder arribar a detectar concentracions comparables cal augmentar la relació de preconcentració. A més a més, es treballa amb el prototipus AQUATENS® (§ 2.2.5.3), que degut a l'automatització presenta més complexitat en quan al nombre d'elements del sistema (vàlvules, juntes, etc.) i un major recorregut, fet que fa que la dispersió sigui més gran i, pertant, els senyals menors.

L'efecte de memòria de rebliment al preconcentrar les mostres més concentrades també es té en compte, i es determina que dues elucions addicionals després de cada anàlisi pot minimitzar-lo.

3.4.2.2. Avaluació dels sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius no iònics

A l'article AIV es descriu l'avaluació del sistema FIA amb preconcentració on-line de tensioactius no iònics, el qual es compara amb el sistema directe. Degut a la gran varietat de tensioactius no iònics, per a la majoria de calibratges del sistema s'utilitzen nitrofenil polietoxilats (NPES) de 7 o 12 unitats etoxilades (F7 o Ig12). La Figura 3-7 mostra un calibratge d'aquests dos tensioactius, on la resta dels patrons dels què es disposa s'han analitzat com a mostres. A l'apartat § 2.1.1.1 es poden trobar les característiques estructurals d'aquests tensioactius.

S'observa que la majoria de tensioactius s'ajusten a una mateixa corba de calibració, fet que demostra la resposta global del sistema desenvolupat. La baixa resposta dels tensioactius F2 i F18, però, es deu a la longitud de la cadena, doncs ja s'ha constatat amb el sistema directe que els sensors són sensibles a compostos amb una cadena hidrofílica de 6 a 18 unitats etoxilades (vegeu § 3.3.2.2).

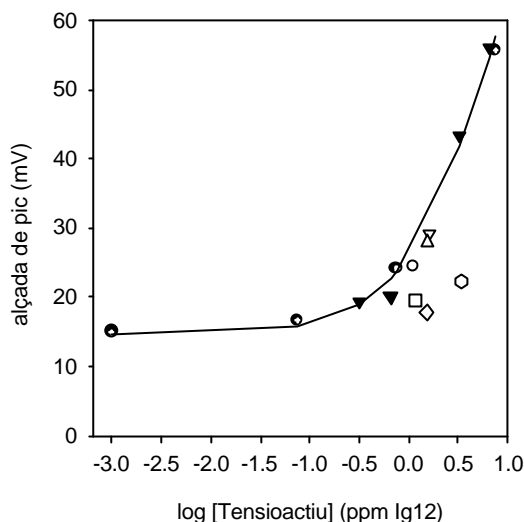


Figura 3-9. Corbes de calibració en el sistema amb preconcentració on-line de tensioactius no iònics. Patrons: (●) Ig12, (▼) F7, (○) F9i, (▽) F9ii, (□) F2, (◇) F18, (△) F6,5, (◊) F11, (◻) T9. Concentracions calculades com a Ig12. (Veure els paràmetres de calibració en AIV).

Paral·lelament a l'avaluació del sistema ambiental de tensioactius aniònics, es vol determinar si l'ús de la columna de preconcentració també permet disminuir l'efecte de les possibles interferències. De les diferents sals assajades en el sistema directe (KNO_3 , NaCl , MgSO_4 , etc.), només el NaHCO_3 presentava interferència (vegeu § 3.3.2). Tanmateix, s'observa que tampoc l'etapa de preconcentració i purificació de l'analit s'elimina totalment aquesta sal, ja que es continua obtenint un senyal una mica superior al corresponent. Això podria ser degut a l'afinitat polar de l'anió per la sílica del reblliment. No obstant això, aquest compost es pot eliminar ajustant la solució condicionadora a pH 2.5, tot i que la sensibilitat del sistema disminueix un 12%.

Per concloure, la repetitivitat d'aquest sistema té una RSD de 4 %, si s'analitza 25 vegades un patró d'Ig12 $1 \cdot 10^{-6}$ M emprant un volum de preconcentració de 10 ml. Addicionalment, gràcies a l'automatització de l' AQUATENS®, s'ha avaluat que una columna de preconcentració permet realitzar 208 anàlisis sense que es produeixin sobrepressions en el sistema.

3.5. VALIDACIÓ DELS SISTEMES FIA PER APLICACIONS AMBIENTALS

Qualsevol nou procediment que es desenvolupa necessita ser validat amb altres mètodes ja existents a fi de comparar-los i conèixer si hi ha diferències significatives entre ells. En aquesta etapa final d'un treball és molt important que es realitzi l'anàlisi de mostres reals ja que aquestes normalment introdueixen nous problemes que s'han de solucionar abans de donar per validat el nou procediment.

Addicionalment, la construcció d'un equip automatitzat industrial per a la seva implantació en xarxes automàtiques de control de qualitat fa que sigui necessari un temps d'experimentació addicional. Aquest temps es dedica a la validació final dels prototipus construïts per ADASA SISTEMAS. Comparant amb els sistemes que treballen en condicions controlades de laboratori,

els requeriments en quan a precisió de sistemes d'alerta automàtica no són tan estrictes. En aquest tipus de sistemes s'accepta un error del 10-20%, especialment pels nivells més baixos de concentració.

Totes les mostres analitzades durant aquesta tesi corresponen a diferents punts del riu Llobregat durant diversos períodes de temps al llarg de l'any. Com ja s'ha tractat a l'apartat § 1.1.2.1, la conca del riu Llobregat es caracteritza per l'elevada industrialització i presència d'importants nuclis urbans, circumstàncies que propicien l'existència de tensioactius.

3.5.1. VALIDACIÓ DEL SISTEMA FIA DE TENSIOACTIUS ANIÒNICS

El sistema FIA per a la determinació de tensioactius aniònics en aigües superficials s'ha validat amb el mètode estàndard emprat en la Planta de Tractament d'Aigües de Barcelona el mètode de les Substàncies Actives al Blau de Metilè (MBAS)²⁸. Aquest, a l'igual que el sistema que hem desenvolupat, és també un Mètode de Grup que dóna una resposta global per a tot el conjunt de tensioactius aniònics.

Una vegada es reben les mostres preses pel personal de la Planta de Tractament de St. Joan Despí, aquestes es filtren (vegeu § 2.1.3). Inicialment, però, es realitza una calibració del sistema amb SDS emprant un volum de preconcentració de 3 ml. La Figura 3-10 mostra els resultats de les 41 mostres analitzades, que corresponen a diferents sèries.

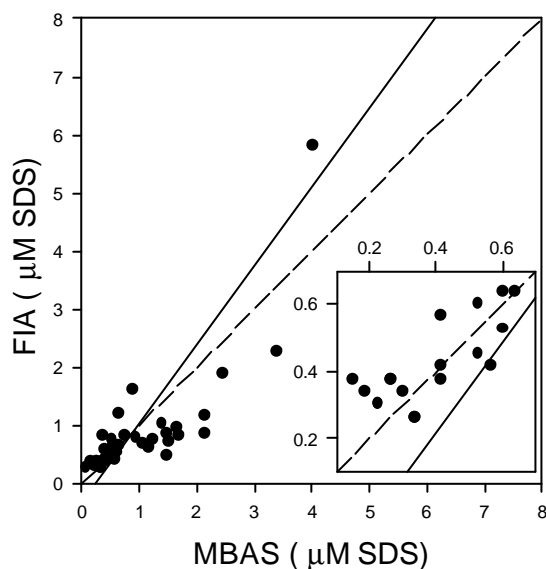


Figura 3-10. Test de correlació per la validació del sistema FIA de tensioactius aniònics amb preconcentració on-line amb el mètode estàndard MBAS. (—) $y = 1.35(\pm 0.38)x - 0.086(\pm 0.17)$, $r=0.75$; (---) $y = x$.

El test de correlació de la validació indica que els resultats obtinguts són acceptables. Les petites discrepàncies es poden deure a què tot i que els dos mètodes són globals, el mètode FIA és selectiu als tensioactius aniònics, mentre que el MBAS, tal i com el seu nom indica, no és només selectiu a aquests compostos, sinó que pot englobar substàncies addicionals i presentar moltes interferències²⁸. Per això, el mètode estàndard recomana diferents procediments per a minimitzar-les com la subllació per a compostos no iònics i resines catióniques per a eliminar compostos catiónics, tots i que en els anàlisis de control de tensioactius aniònics realitzats a la Planta de Tractament no es realitza cap etapa de subllació ja que implica un increment important del temps d'anàlisi²⁹.

La darrera etapa d'aquest estudi consisteix en la validació final de l'AQUATENS®, el prototipus d'analitzador automatitzat de tensioactius, per a la seva implantació en xarxes automàtiques de control de qualitat, que es descriu en el segon capítol d'aquest treball, § 2.2.5.3.

Aquesta validació s'està portant a terme a la Planta de Tractament d'Aigües de Barcelona i ha comportat a la realització d'un treball de recerca³⁰. La Figura 3-11 mostra la monitorització d'una mostra real enregistrada per l'AQUATENS® durant un període de 4 mesos. Els valors obtinguts per l'analitzador s'han comparat esporàdicament amb els obtinguts amb el mètode estàndard i s'observa, en general, una bona correlació dels resultats.

Actualment, però, el punt feble del sistema és el temps de vida de la columna, que no arriba als requeriments mínims de 15 dies sense manteniment degut a l'obstrucció dels porus per partícules col·loïdals presents a les mostres. Per aquesta raó ADASA SISTEMAS està validant la utilització d'un sistema de prefiltració, que serà un element clau per a qualsevol equip que incorpori metodologies de tractament de mostra on-line.

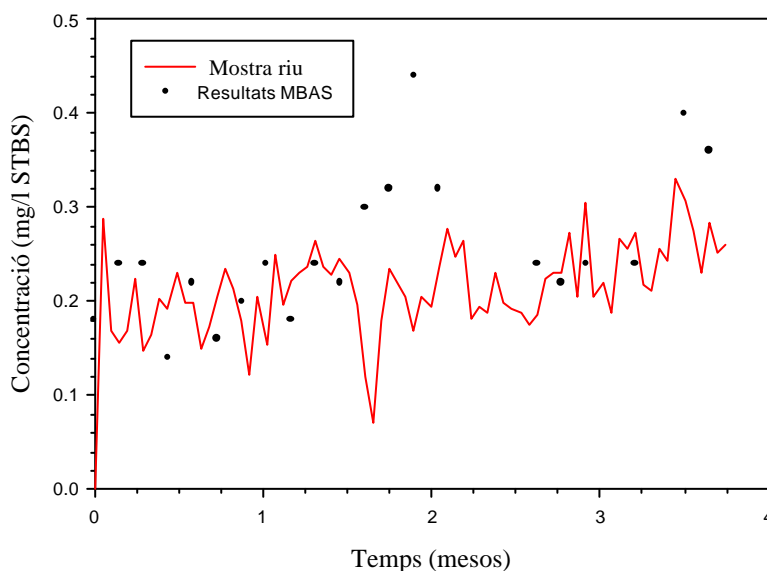


Figura 3-11. Monitorització d'una mostra del riu Llobregat d'aproximadament 0.24 ppm durant 4 mesos.

3.5.2. VALIDACIÓ DEL SISTEMA FIA DE TENSIOACTIUS NO IÒNICS

Actualment la Planta de Tractament d'Aigües de Barcelona no disposa de cap mètode per a la determinació de tensioactius no iònics, principalment degut a la complexitat del mètode estàndard CTAS (Substàncies Actives al Tiocianat de Cobalt)³¹. I és per aquesta raó que el desenvolupament d'un analitzador automatitzat d'aquests compostos ha despertat molt interès per part d'aquesta empresa. Mentrestant, el control d'aquests compostos es realitza a través d'un conveni entre el GRUP AGBAR i el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), en el qual el CSIC analitza periòdicament diversos punts del riu Llobregat mitjançant mostres proporcionades pel personal de la Planta de Tractament d'Aigües.

Caixach i col.^{32,33} del CSIC han mantingut durant els darrers anys una estreta col·laboració amb el GRUP AGBAR per al desenvolupament de metodologies d'anàlisi de microcontaminats orgànics en aigües que ha comportat a la publicació de diversos treballs. L'anàlisi de tensioactius no iònics, aniònics i catiònics en aigües superficials el realitzen mitjançant Espectrometria de Masses en mode d'ionització Electrospai (MS-EI)³⁴, després d'una extracció líquid-líquid amb diclorometà.

En el nostre grup de recerca, les mostres són analitzades directament després de realitzar una calibració del sistema amb el tensioactiu Ig7 amb un volum de preconcentració de 40 ml. Amb la finalitat de disminuir les possibles diferències d'ambdós mètodes, les mostres no es filtren. A la Taula 3-G es presenten els resultats de les mostres analitzades, que corresponen a dues sèries.

Taula 3-6. Resultats de la validació del sistema FIA de tensioactius no iònics amb preconcentració on-line desenvolupat al GSB amb el mètode desenvolupat al CSIC (MS-EI).

Punts de mostreig	[FIA] (ppm)	[MS- EI] (ppm)
Abrera, riu Llobregat	<0.1	0.34
Cubellet Torrent	0.14	0.28
Riu Llobregat abans de Martorell	0.14	0.15
Molins de Rei, riu Llobregat	<0.1	0.35
Cardona, afluent Cardener	<0.1	0.04
Solsona, afluent Cardener	<0.1	0.25
Manresa, afluent Cardener	<0.1	0.13
St. Fruitós, riu Llobregat	0.19	0.22
Súria, afluent Cardener	<0.1	0.41

Els resultats d'aquesta primera validació són força acceptables, si es té en compte la diferència en la naturalesa dels mètodes que es comparen: un és un Mètode de Grup i l'altre un Mètode Selectiu (vegeu §1.3.3). El baix nivell de tensioactius no iònics de les mostres podria ser degut a que el mostreig s'ha realitzat principalment durant les estacions més càlides, fet que afavoreix la biodegradació d'aquests compostos. Conseqüentment serà necessari continuar la validació del prototipus d'analitzador amb més mostres al llarg de l'any i mesurar en ambdós sistemes patrons sintètics de diferents tensioactius no iònics de diferent cadena etoxilada per a estudiar la sensibilitat del sistema potenciomètric enfront del MS-EI.

Malgrat que en el treball AIII es conclou que aquests ISEs de tensioactius no iònics tubulars presenten una millor repetitivitat que els mateixos sensors en sistemes discrets, la realització de posteriors estudis en què s'utilitza sulfat de potassi com a solució condicionadora demostren que amb la construcció de noves unitats d'ISEs amb la mateixa membrana no s'obtenen ni les sensibilitats ni els límits de detecció dels primers elèctrodes tubulars emprats.

El fet que les primeres unitats d'elèctrodes Ig12/ISE s'utilitzessin durant l'optimització de les diferents solucions condicionadores, ens fa pensar que aquests sensors necessiten un temps de condicionament degut a un reequilibri entre l'ió Ba^{2+} present a l'interior de la membrana i l'ió K^+ de la solució condicionadora (veure article IV). Autors com *Casado i col.*³⁵ també han detectat fenòmens similars en elèctrodes selectius de plom. Per exemple, les calibracions dels primers ISEs Ig12 realitzades en medi sulfat de potassi, s'observa un increment d'un 37% en la sensibilitat observada entre la primera i dotzena calibració, mentre que els límits de detecció van disminuir favorablement. Durant els posteriors anàlisis, i degut a un envelliment de la membrana, les sensibilitats van anar disminuint, tot i que els límits de detecció també.

Per aquesta raó, i com *Casado i col.*³⁵ també descriuen, serà necessari establir un protocol "d'envelliment" d'aquests sensors a fi d'obtenir uns paràmetres de resposta reproduïbles i amb unes sensibilitats i límits de detecció més adients per a la determinació de baixos nivells de concentració de tensioactius no iònics. D'aquesta manera, si comparem amb l'analitzador de tensioactius aniònics, podrem utilitzar un volum de preconcentració menor, fet que reduirà el temps d'anàlisi.

3.6. BIBLIOGRAFIA

- ¹ J.Baró-Romà, J.Sánchez, M.del Valle, J.Alonso, J.Bartrolí, *Sens. Actuators B*, **15** (1993) 179
- ² T. Fujinaga, S. Okazaki, H. Freiser. *Anal. Chem.*, **46** (1974) 1842
- ³ S.G. Cutler, P. Meares, D.G. Hall. *J. Electroanal. Chem.*, **85** (1977) 145
- ⁴ N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato. *Anal. Sci.*, **2** (1986) 487
- ⁵ C.J.Dowle, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway, W.C. Campbell. *Analyst*, **112** (1987) 1299
- ⁶ K. Vytras. *Electroanalysis*, **3** (1991) 343
- ⁷ J. Baró. *Construcció i desenvolupament d'elèctrodes selectius de tensioactius aniònics per a valoracions potenciomètriques en processos de control industrial*. Treball de Recerca (Màster de Química) (1993) 94
- ⁸ S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. Baró-Romà, J. Sánchez, M. Del Valle. *Analyst*, **119** (1994) 2319
- ⁹ K. Vytras, J.Kalous, J.Jezkova. *Egypt. J. Anal.Chem.*, **6** (1997) 107
- ¹⁰ J. Alonso, J. Baró, J. Bartrolí, J. Sánchez, M. del Valle. *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 115
- ¹¹ D.L.Jones, G.J.Moody, J.D.R.Thomas. *Analyst*, **106** (1981) 439
- ¹² D.L. Jones, G.J, Moody, J.D.R. Thomas, B.J. Birch. *Analyst*, **106** (1981) 974
- ¹³ S. Alegret, A. Florido. *Analyst*, **116** (1991) 473
- ¹⁴ G.L. Moody, J.D.R. Thomas, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *Analyst*, **113** (1988) 1023
- ¹⁵ T. Okada. *Analyst*, **118** (1993) 959
- ¹⁶ *Pure & Appl. Chem.*, **67** (1995) 507
- ¹⁷ J.D.R. Thomas, *Electroanalysis*, **7** (1995) 871
- ¹⁸ R.J. Levins, R.M. Ikeda. *Anal. Chem.*, **37** (1965) 671
- ¹⁹ K. Vytras, V. Dvoraková, I. Zeman. *Analyst*, **114** (1989) 1435
- ²⁰ W. Frenzel. *Analyst*, **113** (1988) 1039
- ²¹ M. Trojanowicz, W. Frenzel. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **328** (1987) 653
- ²² W. Leithe. *The analysis of organic pollutants in water and wastewater*. Ann Arbor Science Publishers, (1973) cap 10
- ²³ S. Olsen, L.C.R. Pessenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen. *Analyst*, **108** (1983) 905
- ²⁴ M. Malamas, M. Bengtsson, G. Johansson. *Anal. Chim. Acta*, **160** (1984) 1
- ²⁵ L.C.R. Pessenda, A.O. Jacintho, E.A.G. Zagatto. *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988) 239
- ²⁶ E. Morales, R. Erthal. *Talanta*, **40** (1993) 551
- ²⁷ R.E. Santelli, M. Gallego, M. Valcárcel. *Talanta*, **41** (1994) 817²⁸ APHA, American Public Health Association. *Standard Methods for the examination of waters and wastewaters*, 19th ed., American Public Health Association, Washington, DC (1980) 5540C

- ²⁹ J. Martin; Societa General d'Aigües de Barcelona, Grup AGBAR; Comunicació personal
- ³⁰ A. González-Bellavista. *Validació d'un analitzador automatitzat de tensioactius aniònics*. Treball de Recerca (Màster de Química) (2001)
- ³¹ APHA, American Public Health Association. *Standard Methods for the examination of waters and wastewaters*, 19th ed., American Public Health Association, Washington, DC (1980) 5540D
- ³² F. Ventura. *Aplicació de nous mètodes en Espectrometria de Masses per a la identificació de Contaminats Orgànics en Aigües*. Tesi Doctoral (1990)
- ³³ F. Ventura, J. Caixach, A. Figueras, I. Espalder, D. Fraisse, J. Rivera. *Wat. Res.*, **23** (1989) 1191
- ³⁴ O. Palacios. *Análisis de Tensoactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos en aguas superficiales por espectrometría de masas en modo de ionización electrospray*. Treball de Recerca (Màster de Química) (2000)
- ³⁵ M. Casado, S. Daunert, M. Valiente. *Electroanalysis*, **13** (2001) 54

CAPÍTOL 4:

CONCLUSIONS GENERALS

Com a conclusió global podem establir que al llarg del present treball s'han dissenyat, construït, optimitzat i avaluat dos analitzadors basats en la tècnica d'Anàlisi per injecció en flux (FIA) amb detecció potenciomètrica (FIP). El primer es dedica a l'anàlisi de tensioactius aniònics i el segon a l'anàlisi de tensioactius no iònics, i tots dos són adaptables als nivells més baixos de concentració, necessària per a la seva aplicació mediambiental. Els elèctrodes emprats són elèctrodes selectius d'ions (ISEs) del tipus *all-solid-state* amb configuració tubular de disseny propi del GSB, els quals permeten una total integració en aquest tipus de sistemes i n'augmenten la seva robustesa.

A continuació s'especifiquen les conclusions particulars que es poden extraure d'aquesta memòria.

4.1. ANALITZADOR DE TENSIOACTIUS ANIÒNICS

Sistema FIA de tensioactius aniònics directe

1. S'han construït elèctrodes selectius de tensioactius aniònics de configuració tubular, segons la metodologia establerta en uns estudis anteriors realitzats en el nostre Grup de Recerca. Els elèctrodes estan formats per un contacte intern sòlid, constituït per grafit i resina epoxi, i una membrana selectiva a tensioactius aniònics constituïda per un 33% de PVC com a matriu polimèrica, 66% d'*o*-nitrofenil octil éter (NPOE) com a plastificant i un 1% del parell iònic format entre el catió d'una sal d'amoni quaternari, T12A, i el DBS⁻.
2. Els elèctrodes s'han integrat en un sistema continu d'injecció en flux bicanal, on han estat avaluats. Les condicions òptimes del sistema són:

Variables	Condicions
Solució portadora (SP)	Aigua destil·lada
Solució condicionadora (SC)	K ₂ SO ₄ (I=0.01 M)
Fons d'analit	STBS 1· 10 ⁻⁶ M
Cabal total (cabal SP + cabal SC)	3.5 (1.9 + 1.6) (ml· min ⁻¹)
Volum d'injecció	100 µl
Serpentí de mescla	50 cm

3. S'han realitzat calibracions dels ISEs emprant patrons de tensioactius diferents: SDS, SDBS i STBS. Aquestes indiquen que aquest tipus d'elèctrodes són selectius a la família de tensioactius aniònics, confirmant la seva aplicació per la determinació global d'aquest grup de substàncies.
4. S'ha determinat l'efecte interferent de Cl⁻ i NO₃⁻ com a interferències aniòniques d'origen inorgànic molt presents en el mediambient.
5. El temps de vida dels sensors en aquest sistema FIA és de més de 9 mesos amb una sensibilitat mitjana de 57mV/dec (RSD 1.9%).

Sistema FIA de tensioactius aniònics amb preconcentració on-line

6. Per a millorar l'elevat límit de detecció dels elèctrodes dissenyats es va procedir a estudiar el procés de preconcentració en continu dels tensioactius aniònics mitjançant resines polimèriques. Es dissenyen i s'optimitzen els components necessaris per a integrar, per primera vegada en el nostre grup de recerca, microcolumnnes per l'Extracció en fase sòlida, encaminades a realitzar la preconcentració automatitzada de tensioactius. La columna seleccionada com a òptima té un volum intern de 41 µl. S'han seleccionat com a òptims uns fritats de polipropilè d'una mida de porus de 90 µm.

7. S'ha establert una metodologia de caracterització dels rebliments a partir de la determinació de les corbes de ruptura (del volum de ruptura i la capacitat) basada en un sistema FIP. El rebliment seleccionat com a òptim per a la preconcentració de tensioactius aniònics és un polímer de poliestirèdivinilbenzè, que té un volum de ruptura equivalent a $3 \cdot 10^{-7}$ mols de SDS i una capacitat superior als 100 mg de SDS per g de sorbent sec.
8. S'ha caracteritzat un disc d'extracció de 0.4 cm^2 de superfície a partir de la corba de ruptura. S'ha determinat un volum de ruptura equivalent a $3 \cdot 10^{-7}$ mols de SDS i una capacitat de l'ordre als 30 mg de SDS per g de sorbent sec.
9. S'ha fet un estudi per a determinar la composició òptima de l'eluent, provant diferents dissolvents orgànics. S'ha seleccionat com a eluent òptim una solució d'acetonitril al 75% perquè presenta un major poder d'elució i un menor senyal en contacte amb l'elèctrode.
10. S'ha dissenyat i optimitzat un sistema FIA que integra l'element preconcentrador (columna de preconcentració o disc d'extracció). Les condicions òptimes del sistema són:

Variables	Condicions
Solució portadora (SP)	aigua destil·lada
Solució condicionadora (SC)	K_2SO_4 (I=0.01 M)
Fons d'analit (SC)	STBS $1 \cdot 10^{-6}$ M
Eluent	50 μl 75 % acetonitril en aigua
Cabal de l'influent	0.7 ml \cdot min ⁻¹
Volum de preconcentració	Variable (3 ml en mostres reals)

11. Es determina la necessitat d'una etapa d'elució addicional després de cada determinació a fi de minimitzar l'efecte de memòria del rebliment. En aquestes condicions es demostra la possible utilització ininterrompuda del sistema desenvolupat.

12. S'ha establert la metodologia per a calcular el guany en preconcentració en potenciometria definint el *Factor de Preconcentració* com el quocient entre el límit pràctic de detecció del sistema FIA directe i el límit pràctic de detecció del sistema FIA amb preconcentració on-line.

13. S'ha comprovat que ambdós elements preconcentradors (columna de preconcentració o disc d'extracció) possibilitzen la separació de les interferències aniòniques d'origen inorgànic presents en les mostres, fet que permet la implantació del sistema per l'anàlisi d'aigües superficials. A més, s'ha demostrat que la presència de tensioactius no iònics no provoca cap interferència en la resposta del sistema detector.

14. S'ha comprovat la reproductibilitat del sistema amb diferents columnes al llarg del temps, utilitzant un mateix elèctrode. Una estimació dels paràmetres de calibració obtinguts amb una mateixa columna durant 45 dies emprant un volum de preconcentració de 3 ml són: una sensibilitat mitja de 59 mV/dec amb una RSD de 6% i un límit inferior de resposta mig de $8 \cdot 10^{-7}$ M de SDS.

15. S'ha comprovat que el temps de vida de la columna ve limitat per l'obturació dels fritats de la columna, degut a partícules coloidals presents en les mostres reals. No obstant, treballant amb patrons preparats al laboratori el temps de vida de la columna s'estima superior als tres mesos.

16. S'ha determinat la precisió del sistema que integra la columna de preconcentració analitzant 31 vegades una solució de SDS $1 \cdot 10^{-6}$ M amb un volum de preconcentració de 3 ml és d'un 2% i la freqüència de mostreig és de 10 h^{-1} .

17. És necessari el redisseny del suport del disc d'extracció degut a problemes d'estanqueïtat del sistema, causats per la incompatibilitat al llarg del temps del material (metacrilat) i l'eluent (acetonitril al 75%) usats.

Validació de l'analitzador de tensioactius aniònics

18. S'ha iniciat la validació del sistema proposat mitjançant l'anàlisi de mostres reals. Els resultats es comparen amb el mètode estàndard d'anàlisi de tensioactius aniònic, MBAS, emprant un volum de preconcentració de 3 ml. S'ha conclòs que el sistema desenvolupat és apte per la monitorització de tensioactius aniònics en aigües superficials.

19. ADASA SISTEMAS S.A. ha construït el primer prototipus d'analitzador ambiental de tensioactius aniònics, l'AQUATENS®, que està en procés de validació final a la Planta de Tractament d'Aigües de St. Joan Despí. Pel què fa a la validació dels resultats obtinguts per l'analitzador, aquests són molt satisfactoris. No obstant, resta per solucionar l'obtenció d'un sistema de prefiltració de les mostres que permeti allargar el temps de vida de les columnes. En aquests moments ADASA SISTEMAS està validant diferents dispositius de filtració per aquest fi. Aquests sistemes de filtració estan en procés d'estudi i són una peça clau per al correcte funcionament d'analitzadors que incorporin etapes de purificació i preconcentració on-line.

4.2. ANALITZADOR DE TENSIOACTIUS NO IÒNICS

Elèctrodes selectius de tensioactius no iònics

1. A partir de la bibliografia, s'ha preparat el parell iònic per al desenvolupament d'elèctrodes selectius de tensioactius no iònics. El parell iònic incorpora una sal de tetrafenilborat del complex format entre el Ba^{2+} i un tensioactiu no iònic del tipus polietoxilat. Els tensioactius assajats són nonilfenolpolietoxilats de 5 i 12 unitats etoxilades (Ig5 i Ig12, respectivament).

2. S'han construït elèctrodes selectius de tensioactius no iònics de configuració convencional. Els elèctrodes estan formats per un contacte intern sòlid, constituït per grafit i resina epoxi, i una membrana selectiva a tensioactius aniònics constituïda per 30% de PVC com a matriu polimèrica, 63% de plastificant (*o*-nitrofenil octil éter (NPOE) o *o*-nitrofenil fenil éter (NPPE)) i 7% del parell iònic. Així, en total s'han avaluat 4 membranes de diferent composició: Ig5/NPOE, Ig5/NPPE, Ig12/NPOE, Ig12/NPPE.

3. S'han caracteritzat els ISEs mitjançant calibracions en *batch* en medi aigua bidestil·lada, i es conclou que no hi ha diferències significatives en les característiques de resposta avaluades per les quatre membranes pel què fa al parell iònic.
4. Durant la realització de calibracions amb altres patrons es confirma la resposta dels ISEs envers a diferents tensioactius no iònics. A part, s'observa una dependència de la CMC amb el nombre d'unitats etoxilades, situant-se aquesta a concentracions superiors com més UEO tingui el tensioactiu, fet que confirma el ja descrit a la bibliografia.
5. Durant l'avaluació del possible efecte interferent de diferents sals s'observa la clara influència dels cations en els ISEs, fet que remarca la importància d'un control del medi iònic per al bon funcionament d'aquests. A part, la presència de tensioactius aniònics i tensioactius catiónics en concentracions de l'ordre de 10^{-3} M representa un efecte interferent important.
6. Els ISEs avaluats no presenten una influència significativa de pH en l'interval entre 2 – 12.
7. Pel què fa al plastificant emprat en les membranes es conclou que tot i que el NPPE permet obtenir un interval lineal una mica superior relacionat amb una major CMC, la reproductibilitat i el temps de vida són superiors amb NPOE, estimant-se aquest darrer paràmetre al voltant de 4 mesos. Per a posteriors aplicacions en sistemes de flux s'escullen les membranes Ig5/NPOE, Ig12/NPOE com a més adequades, en base a les millors característiques de resposta mostrades.
8. S'ha verificat la utilitat dels elèctrodes desenvolupats en la valoració de mostres industrials de tensioactius no iònics.

Sistema FIA de tensioactius no iònics directe

9. S'han construït elèctrodes selectius de tensioactius no iònics de configuració tubular, segons la metodologia establerta en el GSB, amb les membranes Ig5/NPOE, Ig12/NPOE (anomenades Ig5/ISE, Ig12/ISE).
10. Els elèctrodes s'han integrat en un sistema d'injecció en flux continu bicanal, on han estat avaluats. Les condicions òptimes del sistema són:

Variables	Ig5/ISE	Ig12/ISE
Solució portadora (SP)	aigua destil·lada	aigua destil·lada
Solució condicionadora (SC)	BaCl ₂ (0.1 M)	K ₂ SO ₄ (0.1 M)
Cabal total (cabal SP + cabal SC)	2.5 (1.35+1.15) (ml· min ⁻¹)	2.5 (1.35+1.15) (ml· min ⁻¹)
Volum d'injecció	200 µl	200 µl
Serpentí de mescla	50 cm	50 cm
Temps de retorn a la línia base (t _{90%}) ^a	2 min	2-13 min
Freqüència de mostreig ^b	30h ⁻¹	30-5 h ⁻¹

^a Temps de retorn a la línia base calculat amb patrons de Ig12 de $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ M

^b Freqüència de mostreig calculat amb patrons de Ig12 de $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ M

11. Una estimació de les característiques de resposta dels elèctrodes amb Ig12 és:

Característiques de resposta	Ig5/ISE	Ig12/ISE
s (mV/dec)	29.65	50.34
Rang lineal (M)	$3.6 \cdot 10^{-5}$ - $3.0 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-5}$ - $9.0 \cdot 10^{-4}$
C (M)	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$
r^2 (n)	0.999 (5)	0.996 (5)

12. S'han realitzat calibratges dels ISEs amb diferents patrons, els quals indiquen que aquest tipus d'elèctrodes són selectius a la família de tensioactius no iònics, confirmant la seva aplicació per la determinació global d'aquest grup de substàncies. El sistema mostra la màxima sensibilitat a tensioactius no iònics amb 6.5 a 12 UEOS.

13. S'ha determinat l'efecte interferent de diferents sals d'origen inorgànic habituals en les aigües superficials, de les quals només el NaHCO_3 representa una interferència pels ISEs. També s'ha avaluat el comportament del sistema envers el SDSB, com a exemple de tensioactiu aniònic i el bromur de cetiltrimetilamoni com a tensioactiu catiònic a concentracions inferiors de les provades en *batch*. En aquest darrer cas s'observa que encara el tensioactiu catiònic mostra un efecte interferent degut a la interacció d'aquest catió amb el tetrafenilborat de la membrana, aquest no és una limitació molt important del sistema degut a la poca presència ambiental d'aquests compostos.

14. El temps de vida dels sensors en aquest sistema FIA és de més de 3 mesos i la precisió del sistema mesurada com a desviació estàndard injectant 50 vegades una solució de $\text{Ig12 } 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ és inferior al 3%.

15. L'avaluació de nous ISEs de tensioactius no iònics tubulars al llarg del treball demostren que és necessari establir un protocol de condicionament d'aquests sensors a fi d'obtenir uns paràmetres de resposta reproduïbles i amb unes sensibilitats i límits de detecció més adients per a la determinació de tensioactius no iònics a baixos nivells de concentració.

Sistema FIA de tensioactius no iònics amb preconcentració on-line

16. En aquesta etapa del treball s'utilitza l'analitzador dissenyat per ADASA SISTEMAS, l'AQUATENS®, a fi de treballar amb el sistema definitiu i accelerar el procés d'optimització i avaluació d'aquest.

17. Amb l'objectiu de dissenyar en el futur un analitzador combinat de tensioactius aniònics i no iònics s'empren els Ig12/ISEs i la solució condicionadora de sulfat de potassi, que és la mateixa que s'utilitza en l'analitzador de tensioactius aniònics.

18. S'utilitza el mateix tipus de columna que amb l'analitzador de tensioactius aniònics que ja va ser optimitzada en una primera etapa del treball experimental. En aquest cas, però, s'utilitzen els fritats de polipropilè de la mida de porus de 45 µm per intentar allargar el temps de vida d'aquestes, minimitzant l'obturbació dels porus del freat de 90 µm per les partícules del sorbent.

19. Emprant la metodologia de determinació de les corbes de ruptura per a la caracterització dels rebliments ja establerta en la primera etapa del treball, s'estableix que el sorbent òptim per a la preconcentració de tensioactius no iònics és un polímer de sílica modificada amb cadenes C₁₈, que té un volum de ruptura equivalent a 8.10⁻⁷ mols de Ig12.

20. S'ha seleccionat com a eluent òptim una solució d'acetonitril al 75%, que és el mateix que s'empra en l'analitzador de tensioactius aniònics.

21. Les condicions òptimes del sistema FIA per a la preconcentració on-line de tensioactius no iònics emprant l'Ig12/ISE són:

Variables	Condicions
Solució portadora	Aigua destil·lada
Solució condicionadora	K ₂ SO ₄ (I=0.1 M)
Eluent	200 µl acetonitril 75 %
Volum de preconcentració	Variable (40 ml en mostres reals)

22. Es determina la necessitat de dues elucions addicionals després de cada determinació a fi de minimitzar l'efecte de memòria del rebliment.

23. S'ha comprovat que l'ús de la columna de preconcentració no permet l'eliminació total de la interferència causada pel NaHCO₃ degut a l'afinitat de l'anió per la resina. Tanmateix l'ajust a pH 2.5 de la solució condicionadora l'elimina totalment, tot i que la sensibilitat del sistema disminueix 3mV/dec.

24. Es proposa l'ús d'un 2% de formaldehid com a conservant dels patrons, fet necessari per al disseny de sistemes d'anàlisi en camp donada la fàcil biodegradació dels tensioactius. Aquest punt és important per a assolir un funcionament de l'analitzador automatitzat sense manteniment durant un temps mínim de 15 dies.

25. El temps de vida de la columna treballant amb patrons preparats al laboratori és de 13 dies quan la freqüència d'anàlisi és d'una mostra cada 90 minuts.

26. La precisió del sistema mesurada com a desviació estàndard del senyal obtingut a l'analitzar 25 vegades una solució de Ig12 1 · 10⁻⁶ M amb un volum de preconcentració de 10 ml és d'un 4% i la freqüència de mostreig és de 4 h⁻¹.

Validació de l'analitzador de tensioactius no iònics

27. S'ha iniciat la validació del sistema proposat mitjançant l'anàlisi de mostres reals. Els resultats, que es comparen amb Espectrometria de Masses en mode d'ionització Electrosprai (MS-EI), són força acceptables, tot i que el baix nivell de tensioactius no iònics presents en les mostres naturals dificulta la comparativa i obliga a continuar la validació del prototipus d'analitzador amb més mostres.

Per a concloure aquesta memòria s'exposa que els resultats mostrats al llarg d'aquesta tesi demostren la possibilitat d'aplicar l'analitzador de tensioactius aniònics per a la monitorització on-line d'aquests analits en aigües superficials a fi de millorar el coneixement del nostre entorn, el mediambient.

En el cas de l'analitzador de tensioactius no iònics cal validar l'analitzador amb més mostres reals. A més, manca l'establiment d'un protocol de condicionament dels ISEs a fi d'augmentar la reproductibilitat de les característiques de resposta de les diferents unitats. Existeix també la possibilitat d'utilitzar els Ig5/ISEs amb clorur de bari com a solució condicionadora, tot i que això dificultaria la integració total de l'analitzador de tensioactius aniònics i no iònics.

Determination of Trace Levels of Anionic Surfactants in River Water and Wastewater by a Flow Injection Analysis System with On-Line Preconcentration and Potentiometric Detection

Sílvia Martínez-Barrachina, Julián Alonso, Leonard Matia,[†] Ramón Prats,[‡] and Manuel del Valle*

Sensors & Biosensors Group, Department of Chemistry, Autonomous University of Barcelona, Edifici Cn, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain

The authors present an automated flow injection analysis (FIA) system for the determination of low levels of anionic surfactants in river water and wastewater. The system uses especially constructed tubular flow-through ion-selective electrodes (ISEs) as potentiometric sensors and on-line preconcentration techniques. The anionic surfactant ISEs employed are of the all-solid-state type with a plasticized PVC membrane. They show a general response to anionic surfactants with a lower limit of linear response of $\sim 10^{-5}$ M, when used in direct determinations. However, their specificity is limited, which hampers their direct use with environmental samples. Therefore, the FIA system presented here includes a solid-phase extraction procedure for purification and preconcentration of analytes. Breakthrough curves were constructed to characterize different sorbents and different eluents were tested to optimize the preconcentration process. The FIA system was first applied to the determination of different types of anionic surfactant standards. Potentially interfering substances such as chloride, nitrate, and nonionic surfactants were checked to verify that they did not interfere on the response of the system. Concentrations of $\sim 10^{-7}$ M (0.03 ppm) of sodium dodecyl sulfate could be detected in the nonlinear response region when 3 mL of sample was preconcentrated and eluted with 50 μ L of a 75% acetonitrile/water (v/v) solution. Precision was 2% RSD ($n = 31$) for a 1×10^{-6} M sodium dodecyl sulfate standard solution and the sample throughput was 10 h⁻¹. The FIA system was then used for the determination of total anionic surfactants in river water and wastewater.

Anionic surfactants are widely used both in technological processes and as household cleaners, being then expelled as sometimes untreated municipal and industrial wastes to natural water reservoirs. Linear alkylbenzenesulfonates (LAS), alkylbenzenesulfonates (ABS), and alkyl sulfates (AS) are some of the most common examples of this group of substances.

Nowadays, environmental legislation does not permit surfactant products with less than 90% biodegradability to be marketed.¹ Even so, their continued presence in the environment causes a toxic fate in aquatic organisms, distortion of the ionic transport in invertebrate animals, and a decrease of the self-purification capability of surface waters. The determination of surfactants in environmental samples is thus of great interest, after maximum priority pollutants such as pesticides or polychlorobiphenyls.

A simple and automated analysis system would be very useful in environmental monitoring, both to check normal concentration levels and to work as an early warning system for runoff situations.

The main problems involved in the determination of anionic surfactants are the low concentration levels of analytes and the complexity of environmental sample matrixes, which makes sample preconcentration and purification necessary. This has traditionally been carried out by liquid–liquid extraction, although lately solid-phase extraction (SPE) has taken on great importance.^{2,3} Though the sample preconcentration is traditionally performed off-line, the on-line methodology has several advantages, including a decrease in the number of manually operated stages and an increase in sensitivity, reproducibility, and sample processing speed.⁴

Although there are different accepted procedures for the determination of anionic surfactants, none of these have the optimal combination of simplicity, rapidity, specificity, and sensitivity. Gas chromatography,⁵ gas chromatography/mass spectrometry,⁶ and high-performance liquid chromatography (HPLC)^{7–11} are very sensitive techniques permitting the identification of

- (1) Environmental Health Criteria 169. *Linear alkylbenzenesulfates and related compounds*; World Health Organization: Geneva, 1996; Chapter 1.
- (2) Sander, S.; Henze, G. *Electroanalysis* **1997**, *9*, 243.
- (3) Borgerding, A. J.; Hites, R. A. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1449.
- (4) Liska, J. *J. Chromatogr., A* **1993**, *655*, 163.
- (5) Krueger, C. J.; Field, J. A. *Anal. Chem.* **1996**, *67*, 3363.
- (6) Aboul-Kassim, T. A.; Simoneit, B. R. T. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1993**, *23*, 325.
- (7) Di Corcia, A.; Marchetti, M.; Samperi, R.; Marcomini, A. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1179.
- (8) Yokoyama, Y.; Kondo, M.; Sato, H. *J. Chromatogr.* **1993**, *643*, 169.
- (9) Vogt, C.; Heinig, K.; Langer, B.; Mattusch, J.; Werner, G. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, *352*, 508.
- (10) Kikuchi, M.; Tokay, A.; Yoshida, T. *Water Res.* **1986**, *20*, 643.
- (11) Kreisselmeier, A.; Dürbeck, H. W. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 921.

[†] Societat General d'Aigües de Barcelona, Grup AGBAR, Barcelona, Spain.

[‡] ADASA SISTEMAS S. A., Grup AGBAR, Barcelona, Spain.

surfactants, but they require large sample preparation times and are not versatile enough for control applications.

The widely accepted method for the analysis of anionic surfactants in environmental samples is the Methylene Blue active substances (MBAS) method, due to its high sensitivity and simplicity. This spectrophotometric method is based on the formation of an ionic pair between the surfactant and the cationic dye, an adduct that is extracted into chloroform. A recognized drawback of this method, however, lies in its questionable specificity.¹²

The use of ion-selective electrodes (ISEs) sensitive to anionic surfactants has been reported by several authors.^{13–15} It has proven to be a good alternative to the two-phase titration, the standard procedure for high concentration levels.¹⁶ Some surfactant electrodes were commercially introduced a short time ago,^{17,18} but difficulties related to their detection limit and low specificity prevent their use in environmental samples. The demand for sensing procedures has stimulated continued research in the biosensor field as well.^{19,20}

Flow injection analysis (FIA) has proven to be a suitable alternative for the implementation of a variety of sample treatment procedures.²¹ The first FIA system for the determination of low concentration levels of anionic surfactants in water was reported by Kawase et al.²² Since then, other FIA systems have been proposed, most of them based on the MBAS method with liquid–liquid solvent extraction and spectrophotometric^{23–25} or surface tension²⁶ detection. The drawbacks of these systems are related to their complex experimental setups or the need for large amounts of organic solvents.

This paper presents a new analytical procedure for the unattended automated determination of trace levels of total anionic surfactants in river water and wastewater. It is based on a flow injection system that incorporates on-line preconcentration techniques and potentiometric detection. Based on an SPE procedure, trace enrichment and cleanup are performed by a specially designed on-line minicolumn packed with commercial sorbents. The column's miniaturized design allows the characteristic low dispersion of an FIA system to be maintained with a minimum dead volume.

The use of potentiometric detection greatly simplifies the procedure due to its easy maintenance, the use of common and

stable reagents, and a simple yet robust apparatus. Besides, functional ISE characteristics are improved by the FIA technique.²⁷ For all these reasons, ISEs responding to the global presence of anionic surfactants already developed in our laboratories²⁸ and applied with good results in an FIA system²⁹ were used as detectors in the system presented here. The points related to specificity and the low detection limits required for the environmental application were treated with the SPE methodology, which were further improved when working in the sub-Nernstian region using a nonlinear model.

EXPERIMENTAL SECTION

Apparatus. Potentiometric measurements were taken with an optoisolated potentiometric ISE amplifier (MBT Environmental, Barcelona, Spain). The indicator electrode was an all-solid-state tubular flow-through electrode, with a PVC matrix membrane selective to anionic surfactants,^{16,28,29} constructed according to the technology in our laboratories.³⁰ The electrode resembles a coated wire type, but with the selective membrane fixed on the inner wall of a cylindrical hole defined on a conductive graphite–epoxy resin. The plasticized membrane employed a quaternary ammonium salt of dodecylbenzenesulfonate as the ion pair responsible for selectivity. As reference electrode, a double-junction Ag/AgCl electrode (Orion 900200) with a 0.1 M potassium sulfate solution in the salt bridge was used. Adaptors for the reference electrode and stabilizing devices have been previously described.³¹ A piece of stainless steel tubing was used as the grounding electrode to suppress the streaming potentials created by the fluids propelled by the pump.

The FIA system used for the determination of anionic surfactants in environmental samples is depicted in Figure 1A. Figure 1C shows a modification of this system, used for the direct determination of surfactants. A laboratory-made multifunctional rotary valve³² was used for the preconcentration procedure and, with a different arrangement, in the direct analysis system. In the on-line preconcentration system (OPS), the multifunctional valve has an eluent loop and the preconcentration column is arranged in the rotor. This arrangement permits the simultaneous switching of the column and the subsequent countercurrent elution to be performed with a single operation, as outlined in the cutouts i and ii of Figure 1B. The sample was introduced through a three-way solenoid valve (Bio-Chem Valve Inc., Boonton, NJ) so that the sample volume was determined by the sampling interval (time-based method at a constant flow rate). Additionally, a laboratory-made tee connection with a short input tubing was used to ensure the renewal of the sample. The eluent solution was loaded before the injection with the aid of a 1 mL/min fixed-speed syringe pump (Bioblock, Illkirch, France).

In the direct analysis system (DAS) (Figure 1C), the column was used during the characterization study of the enrichment

- (12) APHA, American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed.; American Public Health Association: Washington, DC, 1995; pp 5–42.
- (13) Vytras, K. *Ion-Select. Electrode Rev.* **1985**, *7*, 77.
- (14) Buschmann, N.; Schulz, R. *Tenside Surfactants, Deterg.* **1993**, *30*, 18.
- (15) Gerlache, M.; Sentürk, Z.; Viré, J. C.; Kauffmann, J. M. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *349*, 59.
- (16) Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; Baró-Roma, J.; Sánchez, J.; del Valle, M. *Analyst* **1994**, *119*, 2319.
- (17) Tehrani, M.; Thomae, M. *Am. Lab.* **1991**, *23*, 8.
- (18) Metrohm Ltd., Application Bulletin 223/1e, Herisau, 1993.
- (19) Lundgren, J. S.; Bright, F. V. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3377.
- (20) Nomura, Y.; Ikebukuro, K.; Yokoyama, K.; Takeuchi, T.; Arikawa, Y.; Ohno, S.; Karube, Y. *Anal. Lett.* **1994**, *27*, 3095.
- (21) Ruzicka, J.; Hansen, E. H. *Flow Injection Analysis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1988.
- (22) Kawase, J.; Nakae, A.; Yamanaka, M. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1640.
- (23) Agudo, M.; Ríos, R.; Valcárcel, M. *Analyst* **1994**, *119*, 2097.
- (24) Moskvina, L. N.; Simon, J.; Löffler, P.; Michailova, N. V.; Nicolaeva, D. N. *Talanta* **1996**, *43*, 819.
- (25) del Valle, M.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; Martí, I. *Analyst* **1988**, *113*, 1677.
- (26) Young, T. E.; Synovec, R. E. *Talanta* **1996**, *43*, 889.

- (27) Frenzel, W. *Analyst* **1988**, *113*, 1039.
- (28) Baró-Romà, J.; Sánchez, J.; del Valle, M.; Alonso, J.; Bartrolí, J. *Sens. Actuators B* **1993**, *15–16*, 179.
- (29) Alonso, J.; Baró, J.; Bartrolí, J.; Sánchez, J.; del Valle, M. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *308*, 115.
- (30) Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; Martínez-Fàbregas, E. *Analyst* **1989**, *114*, 1575.
- (31) Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; Paulis, J. M.; Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C. *Anal. Chim. Acta* **1984**, *164*, 147.
- (32) Bergamin, H.; Medeiros, X. J.; Reis, B. F.; Zagatto, E. A. G. *Anal. Chim. Acta* **1978**, *101*, 9.

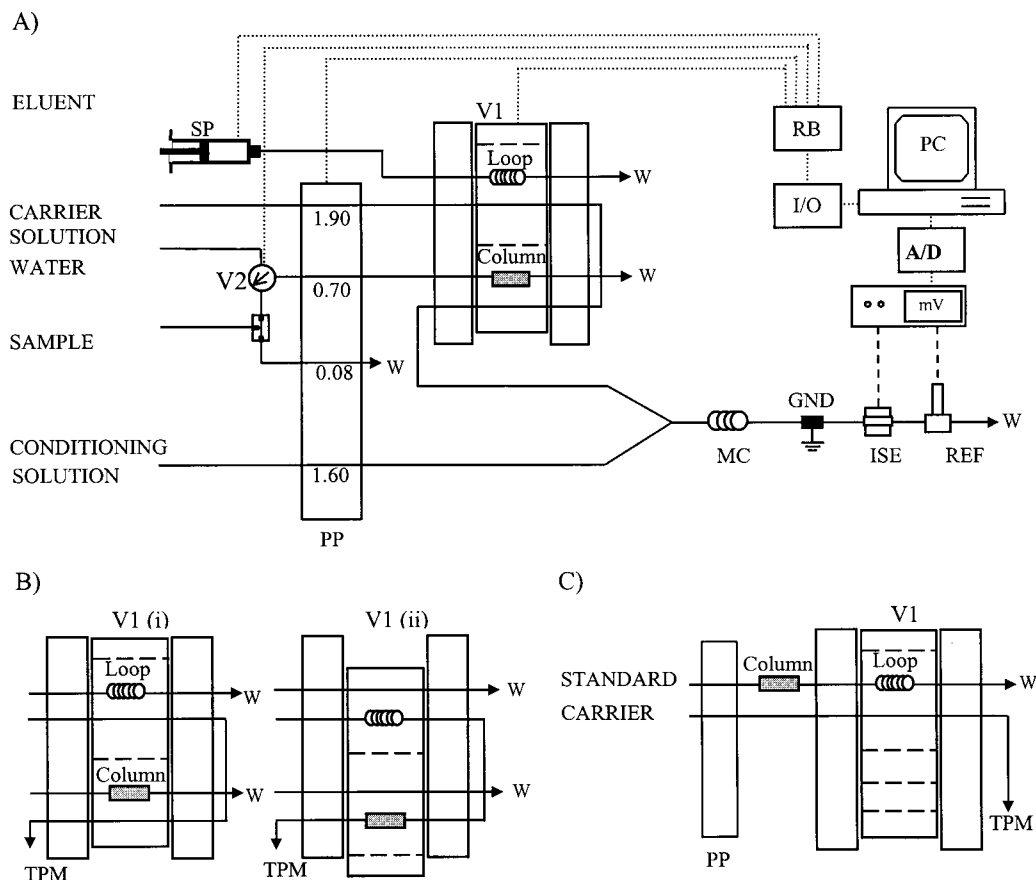


Figure 1. (A) On-line preconcentration system (OPS) used for the determination of low levels of anionic surfactants in environmental samples. SP, syringe pump; PP, peristaltic pump (flow rates in mL/min are indicated); V1, multifunctional rotary valve with a calibrated injection volume (Loop); V2, three-way solenoid valve; W, waste; MC, mixing coil; GND, ground point; ISE, surfactant electrode; REF, reference electrode; PC, personal computer; A/D, data acquisition card; I/O, digital control card; RB, relay board; TPM, to the potentiometric measurements; (···) communication lines. Carrier solution, distilled water; conditioning solution, K_2SO_4 ($I = 0.01$ M). (B) V1 operation in the OPS: (i) pre-concentration stage; (ii) elution and determination stage. (C) V1 arrangement in the direct analysis system (DAS) used during the characterization of the sorbent materials.

materials. Without the column, this system was used to compare the preconcentration efficiency. In this case, the multifunctional valve was used as a standard injection valve so only one of the two circuits was employed.

All tubing used had 0.7 mm i.d. (Tecator, Hoganas, Sweden), and the four-channel peristaltic pump used was a Gilson-Minipuls-2 equipped with PVC pump tubing (Elkay, Boston, MA).

Reagents. Analytical reagent-grade sodium dodecyl sulfate (SDS; Fluka, Basel, Switzerland), standard-grade sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), and sodium tetrapropylenebenzenesulfonate (STBS; both from Carlo Erba, Milano, Italy) were used as standards. The standard solutions were prepared daily by dilution of a 1×10^{-2} M stock solution. Stock solutions were prepared every 3 months by direct weighing of the corresponding salt and were stored at 5 °C to prevent degradation. SDBS and STBS were standardized by a two-phase titration method with a 4 mM Hyamine 1622 solution (Merck, Darmstadt, Germany) using disulphine-blue and dimidium bromide mixed indicator.³³

Reagents used for the preparation of the electrode membranes and working solutions were of analytical reagent grade. Standard and reagent solutions were prepared using doubly distilled water.

For the flow system, the conditioning solution was potassium sulfate with a 0.01 M ionic strength and the carrier solution was distilled water.

Samples. The samples were collected from different points of the Llobregat river basin (Barcelona, Spain) in polyethylene bottles the day before the analysis. They were immediately stored at 5 °C and kept under these conditions until analysis to avoid degradation of the target analytes. All samples were filtered before the analysis using 0.7- μ m glass fiber filters (Schleicher & Schuell, Dassel, Germany) and then conditioned to room temperature.

Column Preparation. Laboratory-made microcolumns (16.0 mm long \times 1.8 mm i.d., 41 μ L internal volume) were used for the on-line preconcentration. The columns were constructed in Perspex and adapted to the flow system using conventional low-pressure chromatography fittings. The polymeric sorbents assayed, originally packed as cartridges, were Sep-Pak C_{18} (SP), LiChrolut EN (LEN), and LiChrolut RP-18e (LC), obtained from Millipore (Barcelona, Spain) and Merck. Sorbents were repacked into the columns by the aspiration of a methanol suspension of these, with a plastic frit placed in one end. The frits were 90- μ m pore polypropylene frits (MoBiTec, Göttingen, Germany). After packing, a second frit was placed in the open end and the column was kept wet.

(33) Heinerth, E. In *Anionic Surfactants: Chemical Analysis*, Cross, J., Ed.; Surfactant Science Series Vol. 8; Marcel Dekker: New York, 1977; Chapter 6.

Procedures. The analytical procedure for the determination of trace levels of anionic surfactants consists of a pre-concentration stage followed by the determination step (Figure 1A and B). First, the sample was continuously pumped through the manifold so that the analyte was retained on the column, while the sample matrix was driven to waste (Figure 1B cutout i). By suitable selection of sample flow rate and solenoid valve switching time, the sample volume could be accurately controlled. After the sample pre-concentration, the solenoid valve was switched to allow the circulation of distilled water through the system to drag the remaining sample in the manifold. In the elution or determination step, the multifunctional rotary valve previously loaded with the eluent was switched and a defined volume of eluent passed through the column to desorb the analyte. Thereafter it was detected by the surfactant ISE (Figure 1B cutout ii). The elution took place in the countercurrent mode to avoid the development of back pressure due to the sorbent packing and to minimize the broadening of the detected sample zone.

The complete sequence was computer-controlled, using a 40-MHz AT-386 computer with an A/D and I/O card (Advantech PC-Lab 812 PG, Taipei, Taiwan) and especially developed software (QuickBASIC).²⁹

Calibration curves were constructed by plotting the obtained peak heights versus the logarithm of concentration (assimilated to activity) for each standard. The sensitivity of the electrodes was obtained by linear regression in the linear response range and corresponds to Nernstian behavior:

$$H = K + s \log(X)$$

where H , K , s , and X are, respectively, the peak height, the ordinate, the sensitivity of the electrode, and the analyte concentration. The detection limit was estimated from a nonlinear curve fit of all the experimental data, according to an expression derived from the Eisenman–Nikolskii equation:

$$H = A + B \log(X + C)$$

where A and B are considered, respectively, as the ordinate and the sensitivity of the ISE in all of the concentration range. The parameter C is a modified detection limit that includes all interference effects. If we consider that, at the pre-concentration stage, the main interferences are separated, the parameter C can then be considered the detection limit of the system according to the accepted terminology in potentiometry. For its practical application, the model describing the nonlinear region of the potentiometric response was used. This allowed the working range to be extended so that in the interpolation of unknown samples, concentration values of approximately one-tenth of the C value could be still estimated. Calculations were made with SIGMA-PLOT 4.0 software, using the Marquardt–Levenberg algorithm³⁴ to fit the nonlinear region of the potentiometric response.

RESULTS AND DISCUSSION

Sorbent Characterization. To choose the most appropriate sorbent for the on-line pre-concentration, the breakthrough curves

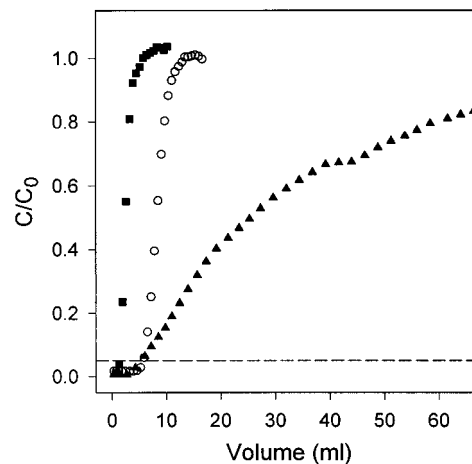


Figure 2. Breakthrough curves for SDS on (○) SP, (▲) LEN, and (■) LC. C , surfactant concentration in the effluent; C_0 , surfactant concentration in the influent. (---) ratio $C/C_0 = 0.05$. For details see text.

for SDS were compared for three different sorbents (SP, LEN, LC). These curves were obtained by using the manifold described in Figure 1C, where the pre-concentration column was included in the sample channel, prior to the valve. To accelerate the experiments, a surfactant concentration notably higher than that usually found in the samples (5×10^{-5} M SDS) was used and was forced to flow directly through the pre-concentration column at 0.16 mL/min so that the surfactant could be retained.

By switching the multifunctional valve (now used as a standard injection valve) every 4 min, the SDS passing the column was detected by the surfactant ISE and a rising S-shaped profile recorded. To quantify the surfactant concentration in the effluent, a calibration with SDS standards bypassing the column was performed just before the experiment. To regenerate the column, it was eluted with 3 mL of methanol, which made it clean for use again.

The breakthrough curves were constructed by plotting the relative concentration of the analyte versus the sample volume passed through the column. The relative concentration was defined as the ratio between the concentration of surfactant in the effluent (C) and its concentration in the influent (C_0). From the breakthrough curves, the breakthrough volume was arbitrarily defined as the point corresponding to the ratio $C/C_0 = 0.05$. A large value means a large amount of analyte totally retained by the column. The capacity of the sorbent, defined as the amount of analyte retained by a dry weight of sorbent, was also estimated from the curves, corresponding to a relative concentration (C/C_0) reaching 1.

The breakthrough curves for the three sorbents are shown in Figure 2. SP and LC display typical S-shaped curves, with a breakthrough volume of only 0.6 mL for the LC curve and a 10-fold value (6.8 mL) for the SP curve. On the other hand, LEN showed a steady increase of effluent concentration as the surfactant passed through, and the breakthrough volume for SDS was not observed before 5 mL and did not exceed 80% of the inlet concentration after 60 mL. It can be concluded that both SP and LEN are suitable for efficient pre-concentration of anionic surfactants. Of the two, LEN was preferred, due to its 5-fold greater capacity.

(34) Rao, S. S. *Optimization. Theory and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New Delhi, 1987.

Table 1. Elution Yields Relative to the Total Retained Amount Obtained with Different Eluent Solutions

elution no. ^a	75% acetonitrile	75% methanol	50% 2-propanol
1	74	58	30
2	12	21	21
3	6	7	15
4	3	4	7

^a Eluent volume, 20 μ L.

Eluting Solvent. The eluent needed to provide maximum elution of the anionic surfactants retained on the column with minimum interference to the potentiometric sensor. The eluents tested were different water mixtures of methanol, 2-propanol, and acetonitrile at concentration levels that did not distort the profiles of the FIA peaks and did not shorten the lifetime of the sensor. With each eluent, a sample volume of 1 mL of 1×10^{-4} M SDS was preconcentrated on the column, and successive elutions were carried out. Each elution employed only 20 μ L, an insufficient volume for the total removal of the retained surfactant. This feature allowed the efficiency of each eluent to be compared (Table 1). To calculate the elution percentage values, the peak heights were corrected by subtracting the signal obtained with a blank (the same volume of eluent solution). The optimal eluent was chosen as 75% (v/v) acetonitrile solution. This was the eluent solution with a low interference level for the surfactant ISE and higher efficiency.

The modification of the pH value of the eluent solution to acidic or alkaline values did not improve its performance.

Optimization of the Flow System. The hydrodynamic parameters (tube lengths and flow rates) and the composition of the conditioning solution were taken from a previously reported study.²⁹ The conditioning solution contained a background level of STBS (1×10^{-6} M) to reduce the broadening of the peaks and to minimize the time needed to return to the baseline.

First, the elution volume was optimized. Increasing the volume of eluent, an increase of the measured signal up to a steady value for injected volumes greater than 60 μ L was confirmed, with 50 μ L considered the optimal volume for the elution. A low value is preferred here in order to avoid the degradation of the response of the electrodes. The flow rate should also be studied, but it was maintained at its previously stated value because it had a direct effect on the detection elements.

The influent flow rate is a significant parameter, as an excessive high value could prevent the optimum adsorption of the analyte. To study the influent flow rate, an extra pump with variable speed was necessary. A change in the influent flow rate from 0.3 to 1.7 mL/min caused a 20% decrease in the peak height and a large reduction of the preconcentration time. As a compromise between the preconcentration time and flow rate, the latter was kept constant at 0.7 mL/min in all subsequent experiments (4-min preconcentration time for 3 mL of sample volume).

It is useful to study the preconcentrated sample volume, as it directly determines the response of the system. Moreover, the preconcentration ratio can be adapted to the concentration levels in the samples. Where the anionic surfactant concentrations are not very low, the most important role of the column is not the enrichment factor but the purification of the analyte. Undoubtedly,

Table 2. Effect of the Sample/Eluent Ratio on the On-Line Preconcentration System^a

preconcn vol (mL)	detection limit C_{OPS} (M)	preconcn factor, C_{DAS}/C_{OPS}	sample throughput (h^{-1})
1.0	2×10^{-6}	4	20
3.0	5×10^{-7}	16	10
5.0	4×10^{-7}	20	7

^a The detection limit of the direct analysis system, $C_{DAS} = 8 \times 10^{-6}$ M; eluent volume, 50 μ L.

the removal of this interference also helps to improve the detection limits with real samples. The sample volume was studied by comparing the calibrations of the system using preconcentration volumes of 1, 3, and 5 mL. In all cases, the samples were eluted using 50 μ L of 75% acetonitrile solution. Table 2 shows the results, including the detection limit, the preconcentration factor, and the sample throughput. Briefly, the preconcentration factor denotes the obtained gain in measured concentration when an analyte is treated with the system. It was necessary to redefine the intuitive factor, which is normally used with on-line preconcentration systems using spectrophotometric detection.³⁵ In fact, to our knowledge, no related work with potentiometric detection has been published. For the present study, the preconcentration factor was calculated as the quotient between the detection limit of the direct analysis system and the detection limit of the system incorporating the preconcentration column. Defined in this way, the preconcentration factor compares the detection limits of the two systems instead of their sensitivities, as is done with spectrophotometric detection. This comparison is justified since potentiometric systems have a fixed sensitivity, with the Nernstian slope value, so the intuitive preconcentration factor always approximates 1. Table 2 shows how the increase of the preconcentrated volume is followed by an increase in the preconcentration factor and the reduction of the sample throughput. The system can thus be made more versatile by adapting the preconcentrated volume to the concentrations expected in the samples. The value preferred for the environmental application under normal conditions was 3.0 mL.

The precision of the system with on-line preconcentration was also checked with repetitive determinations. A 1×10^{-6} M SDS solution preconcentrated 31 times had a relative standard deviation (RSD) of 2.0%, an outstanding value when considering the number of stages being performed by the automated analysis system.

A particular concern here is that the preconcentration of a sample solution at a high concentration level could result in a higher reading in the next measurement because of an incomplete elution (carry-over effect). An increase of ~ 10 mV in the expected peak height of 0.05 ppm SDS standard was observed when the previous sample had a 10-fold concentration value. However, this problem can be solved by an additional elution before the preconcentration of the next sample.

Determination of Anionic Surfactants. The calibration curves were constructed with SDS standards ranging from 1×10^{-7} (0.03 ppm) to 1×10^{-5} M (2.66 ppm). Concentrations greater than 1×10^{-5} M were not tested as they are not likely to be found

(35) Santelli, R. E.; Gallego, M.; Valcárcel, M. *Talanta* **1994**, *41*, 817.

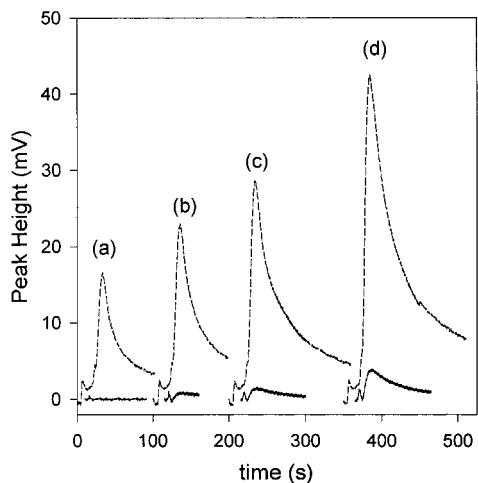


Figure 3. FIA peaks recorded during SDS calibration runs, performed with the direct analysis system (—) and with the on-line pre-concentration system (---). Surfactant concentration: (a) 5×10^{-7} , (b) 1×10^{-6} , (c) 2×10^{-6} , and (d) 5×10^{-6} M. Pre-concentration volume, 2 mL; eluent volume, $50 \mu\text{L}$; sorbent, LEN.

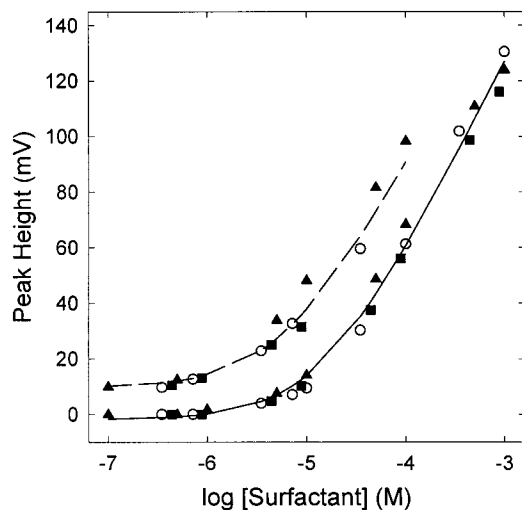


Figure 4. Calibration curves for three different anionic surfactants: (○) dodecylbenzenesulfonate; (▲) dodecyl sulfate; (■) tetrapropylenebenzenesulfonate. The equation's curves obtained with the direct analysis system (—) and the on-line pre-concentration system (---) are, respectively, $H = 336 + 70 \log[X + 1.4 \times 10^{-5}]$ and $H = 343 + 63 \log[X + 6 \times 10^{-6}]$. Pre-concentration volume, 2 mL; eluent volume 50 mL; sorbent, LEN.

in environmental samples. Figure 3 compares the peak heights of the direct analysis system with those of the on-line pre-concentration system. The improvement of the monitored signal with the pre-concentration system can be clearly seen, indicating the utility of the proposed system for samples with low concentration levels.

Figure 4 shows the calibration curves obtained with three different anionic surfactants [SDBS (LAS), STBS (ABS), and SDS (AS)] with the FIA system and a pre-concentration volume of 2 mL. The nonlinear fit of the data is also presented in Figure 4. The pre-concentration effect is visualized; two parallel curves are obtained, and the net gain is expressed as the improvement of the detection limit. The high correlation of the experimental data with a common calibration fit demonstrates that the measurement does not depend on the type of anionic surfactants. In fact, the

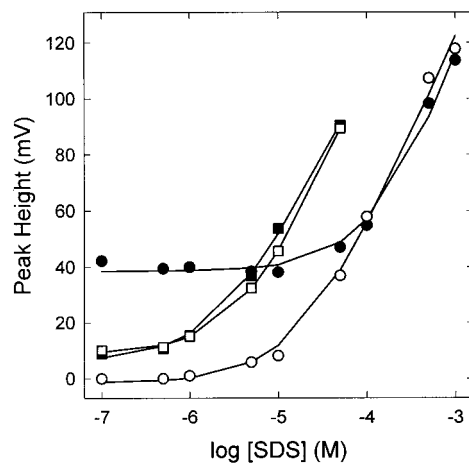


Figure 5. Calibration curve for SDS to demonstrate the elimination of interference effects from expected anions in river waters: (○, ●) direct analysis system; (□, ■) on-line pre-concentration system; (○, □) no interferences; (●, ■) with interferences. Pre-concentration volume, 1 mL; eluent volume, $50 \mu\text{L}$; sorbent, LEN.

success demonstrated with the different types of anionic surfactants tested suggests that the procedure may be applicable to the analysis of anionic surfactants in general and the proposed FIA system could be applied to the monitoring of these pollutants in surface water.

Interferences. In addition to sensitivity and detection limit, lack of selectivity is a problem hampering the sensor-based direct determination of organic substances such as anionic surfactants in freshwater. In the determination considered here, certain naturally occurring inorganic species are potential interferences to surfactant ISEs.²⁸ The high concentration levels feasible for some of these species, and the low concentrations of the target analyte make their removal necessary. Some of the most abundant interfering substances in the analyzed samples were chloride and nitrate. The selectivity coefficients, calculated according to the mixed solution procedure,³⁶ were $\log k^{\text{pot}}_{\text{SDS,Cl}} = -2.95$ (1×10^{-2} M potassium chloride) and $\log k^{\text{pot}}_{\text{SDS,NO}_3} = -1.29$ (2×10^{-4} M potassium nitrate). The response of the system was evaluated with surfactant standard solutions, with a constant added background of the two substances: 3×10^{-4} M chloride and 7×10^{-4} nitrate, ~ 4 times the expected value in normal samples. Figure 5 shows the different calibrations, with and without interferences or pre-concentration. The results of the different calibrations are summarized in Table 3. We can see that, with the direct analysis system, the presence of interferences causes a large increase in the detection limit, raising values from 1.9×10^{-5} to 1.7×10^{-4} M. In contrast, with the FIA system with on-line pre-concentration, there is no significant difference between the results with or without interferences. The elimination of interferences is thus useful for the direct determination of anionic surfactants.

The interference effect of two common nonionic surfactants was also checked: Triton X-100 (Fluka) and ethoxylated lauryl alcohol (KaoSoap, Barcelona, Spain), at concentration levels of 1.6×10^{-6} and 2×10^{-4} M, respectively. The study demonstrated that the presence of nonionic surfactants neither interferes with the surfactant ISEs nor varies the pre-concentration properties of the column.

(36) Vesely, J.; Weiss, D.; Stulik, K. *Ion Selective Electrodes*; Ellis Horwood: Chichester, 1978; Chapter 1.

Table 3. Calibration Parameters Obtained in the Nonlinear Curve Fit of the Data: $H = A + B \log(X + C)$

conditions	B^b (mV/decade)	C^b (M)
DAS-NI	71 (7)	1.9×10^{-5} (26)
DAS-I	94 (20)	1.7×10^{-4} (42)
OPS-NI	77 (3)	5×10^{-6} (7)
OPS-I	62 (6)	2×10^{-6} (19)

^a DAS-NI, direct analysis system with no interferences; DAS-I, direct analysis system with interferences; OPS-NI, on-line preconcentration system with no interferences; OPS-I, on-line preconcentration system with interferences. ^b Values in parentheses correspond to relative standard deviation values (%).

Table 4. Calibration Parameters of the On-Line Preconcentration System Using Four Different Columns^a

column	K (mV)	s (mV/decade)	C ($\times 10^7$ M)	n
C0	388 (3)	58 (3)	5 (24)	5
C1	377	56	7	1
C2	392 (6)	59 (6)	7 (49)	4
C3	385	58	5	1

^a Linear fit, $H = K + s \log(X)$; nonlinear fit, $H = A + B \log(X + C)$; C , detection limit; n , number of calibrations realized per column; preconcentration volume, 3 mL; sorbent, LEN. Values in parentheses correspond to relative standard deviation values (%).

These results indicate that the most fruitful feature of the proposed FIA system is not the lowering of detection limits to an extreme, which would be counterbalanced by worse sample throughput, but the successful elimination of interferences, which solves the selectivity limitations of the ISEs.

Reproducibility. The performance characteristics of the proposed system were studied over time, as regards both electrode data and preconcentration behavior. The lifetime of the ISEs was estimated as the time it took for Nernstian sensitivity to decrease 5% from the values observed on the first days. The lifetime evaluated for the six ISEs used in this study was greater than 10 months, with an average slope of 57 mV/decade. Relative standard deviation of this slope was 1.9%.

A typical preconcentration column lasts for 3 months when working with standard solutions prepared in the laboratory, degraded by back-pressure effects due to the progressive packing of sorbent material. This lifetime is further shortened when samples come from natural waters due to the occlusion of the frit's pores by particulate matter present in the samples. During a 45-day study using a single column, the average slope was 59 mV/decade with a relative standard deviation of 6%, and the average lower limit of linear response (LLLR) observed was 8×10^{-7} M when the preconcentrated volume was 3 mL. Using four different columns during a period of 6 months with the same ISE, 56–59 mV/decade sensitivities and 5×10^{-7} – 7×10^{-7} M detection limits were observed. These values and other parameters relative to the sensitivities and detection limits obtained with different columns are summarized in Table 4.

Validation. Once the proposed method was shown to be suitable for the determination of ABS, LAS, and AS, it was applied to surface water samples. On different days, different series of samples were simultaneously analyzed with both the proposed

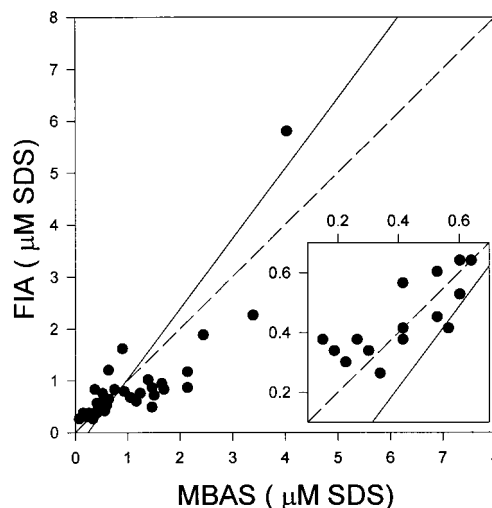


Figure 6. Regression test for the comparison of the surfactant concentrations obtained with two analytical methods (proposed FIA method and standard MBAS method). (—) $y = 1.35(\pm 0.38)x - 0.086(\pm 0.17)$; $r = 0.75$ ($n = 41$ samples); (---) expected identity line $y = x$ ($1 \mu\text{M} = 0.288 \text{ ppm SDS}$).

FIA system and the standard MBAS methods in order to compare the two procedures. A calibration of the system was performed prior to the analysis. The sample volume used for preconcentration was 3 mL. After each sample, a second elution without enrichment was done to avoid carry-over effects, especially with the more highly concentrated samples. In the analysis of 47 samples, 6 of them (wastewater samples) gave results clearly lower than those of the standard method. A potentiometric standard addition procedure was performed with these samples.³⁷ Concentration values obtained with this procedure were close to interpolated values, adding confidence to the values obtained with the proposed system as compared to the MBAS methodology.

The results were compared using statistical tests at the 95% confidence level. The results of the regression test are summarized in Figure 6. No significant differences were found when a paired Student's t -test was applied to the data (calculated t -value, $t_{\text{exp}} = 0.207$, is lower than the tabulated value, 41 degrees of freedom, 95% confidence level, $t_{\text{tab}} = 2.02$).

The results are especially rewarding at the lower concentration level, as can be seen in the excerpt in Figure 6. The results of the regression test can be considered acceptable considering the different specificities of the two methods. In fact, the standard MBAS method yielded a measure of the methylene blue active substances, which could include possible interfering compounds.¹² The FIA system proposed here proved to be particularly selective for the anionic surfactant group of substances.

CONCLUSIONS

This paper presents an automated FIA system for the determination of trace levels of anionic surfactants in river water and wastewater. One of the main advantages of this system is its great instrumental simplicity, achieved by integrating the solid-phase extraction process and the potentiometric detection stage with the FIA methodology. The use of simple and stable reagents could enable an unattended low-maintenance surface water monitoring

(37) Mascini, M. *Ion-Sel. Electrode Rev.* **1980**, *2*, 17.

system to be developed, to be used as a pollution alert system. The overall response obtained with potentiometric detection and on-line preconcentration can provide a valid measure of the global presence of anionic surfactants. The mathematical model used allows for the interpolation of samples with low levels of anionic surfactants in the nonlinear region of the potentiometric response.

The main feature of the FIA system presented here is not so much the sample preconcentration, which has not been forced to a maximum level, but the elimination of inorganic interferences from the sample matrix.

The on-line preconcentration techniques used, which have only rarely been used for analytes other than metals, have been shown to be successful also for organic pollutants. The work presented leads us to recommend this methodology for sorbent characterization in a continuous FIA system with potentiometric detection.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by CICYT (Madrid, Spain) through the PETRI project PTR94-0059. The authors thank the professionals of the St. Joan Despí Water Treatment Plant (AGBAR, Barcelona, Spain) for providing the river water and wastewater samples, and also the collaboration of ADASA SISTEMAS, S.A. (Barcelona, Spain). The authors also acknowledge the gifts of the sorbents used in the study by Merck (Darmstadt, Germany) and Millipore (Barcelona, Spain).

Received for review August 31, 1998. Accepted June 7, 1999.

AC980977A

All-solid-state potentiometric sensors sensitive to nonionic surfactants based on ionophores containing ethoxylate units

Sílvia Martínez-Barrachina ^a, Julián Alonso ^a, Leonard Matia ^b, Ramón Prats ^b,
Manuel del Valle ^{a,*}

^a *Sensors and Biosensors Group, Department of Chemistry, Autonomous University of Barcelona, 08193 Barcelona, Catalonia, Spain*
^b *Societat General d'Aigües de Barcelona, Grup AGBAR, Barcelona, Spain*

Received 20 September 2000; received in revised form 15 January 2001; accepted 22 January 2001

Abstract

Earlier work of potentiometric Ion-selective electrodes (ISEs) sensitive to nonionic surfactants of the polyethoxylate type is further extended. The ISEs constructed were all-solid-state sensors with plasticized PVC membranes. The sensing material was a tetraphenylborate salt of the barium complex with a polyethoxylate nonionic surfactant. As membrane component, the combinations of two polyethoxylates of the nonylphenoxy type, which differed in the number of oxyethylene units (5 or 12), and two different plasticizers, (*o*-nitrophenyloctyl ether and *o*-nitrophenylphenyl ether), were tested. The response of these electrodes to different nonionic surfactants and the interference effect of several species has been evaluated. For all the types of tested electrodes, the sensitivities shown were ca. 30.0 mV dec⁻¹ and the limit of detection, ca. 10⁻⁵ M, when a nonylphenoxyde with 12 oxyethylene units was used as standard. The membrane with the best response characteristics was then applied in potentiometric titrations of this kind of surfactants in the presence of Ba²⁺ ion and using tetraphenylborate as the titrant. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: All-solid-state ion-selective electrode; Plasticized PVC-membrane; Nonionic surfactants; Alkylphenol polyethoxylates

1. Introduction

Recently, the determination of polyethoxylate nonionic surfactants has received increased attention. Growing concerns about the acute toxicity

and estrogenic characteristic [1] of its degradation products (nonylphenol and octylphenol) have led many European countries to introduce new regulations [2,3]. The latter are directed to reduce or to ban the use of these compounds in some domestic and industrial applications. Moreover, much effort is being placed on the development of new analytical methods directed to check their concentration levels in the industrial and environmental fields [4].

* Corresponding author. Tel.: +34-93-5811836; fax: +34-93-5812379.

E-mail address: mdelvalle@gsb.uab.es (M. del Valle).

Group methods, as well as more selective methods are available for the analysis of these kind of nonionic surfactants [5]. Apart from the well-established determinations, using chromatographic approaches [6,7], the use of the simpler group methods provides global in-situ real time information about their presence in environmental samples. In-situ or at-laboratory, screening methods that use easier and less time-consuming procedures would help analytical tasks. With this objective, the development of chemical sensors or biosensors to nonionic surfactants that provide group information would be a starting tool to simplify their determination or to enhance the automation possibilities.

In this way, significant research has been carried out in the development of potentiometric sensors for the determination of polyethoxylated nonionic surfactants. Electrodes based on the tetraphenylborate (TPB) salt of the complexes formed between barium and different polyethoxylates have already been described by the groups of Thomas [8,9], Markuzina [10,11] and others [12]. Nonylphenoxydes of different number of ethylene oxide units ($n = 4, 7, 23$ or 30), and compounds with different types of hydrophobic moieties attached to the ethoxylate chain were tested. Moreover, the use of propoxylates has also been proposed as an alternative to the ethoxylate systems [13]. Okada [14] reviewed how polyethoxylates in solution interact with the metal cation at the water–membrane interface forming complexes. As a first application, those sensors were used as indicator electrodes in the indirect determination of sulphate using barium as volumetric titrant [15,16].

The first described group methods for the determination of this type of nonionic surfactants involved precipitation and potentiometric titration [17]. Since then, several papers have appeared which employ different kinds of ion-selective electrodes (ISEs) [18,19] or simple coated-wire electrodes [20,21] for their titration and monitoring. This titration is based on the reaction between TPB, barium and polyethoxylates, where the TPB acts as the titrant agent.

Problems related to the performance of the sensors studied until now suggest that there is still

a need for stable, reproducible and long-lived devices. The aim of this work is to extend earlier work realised in this field to allow the use of ISEs for the routine determination of nonionic surfactants in direct and indirect measurements. According to our research group experience, the ISEs developed are of all-solid-state type for a better robustness and versatility and to increase their lifetime [22]. The presented results compare different electroactive component–plasticizer combinations, show the characterisation of the response of these membranes and outline their preliminary application to potentiometric titrations.

2. Experimental

2.1. Apparatus

Potentiometric measurements were performed using a digital potentiometer, Crison micropH 2002, equipped with ± 0.1 mV resolution and a serial communication line. As reference electrode, a double-junction Ag/AgCl electrode (Orion 900200) with a 10% potassium nitrate solution in the salt bridge was used. Up to eight electrodes could be calibrated simultaneously with the use of a laboratory-made multiplexer. The readings were computer-controlled, using the serial communications line of a 20 MHz 386 microcomputer and especially developed software (QuickBASIC).

Automatic potentiometric titrations were performed using the potentiometer described before, an automatic burette (Crison microBUR 2030) equipped with a 10 ml syringe (Hamilton) and the personal computer [23]. Software for the titrations with variable-volume additions, regulated by the first derivative of the data, was written in QuickBasic. The end-point volumes were also calculated from derivative treatment of the data.

2.2. Reagents and solutions

The nonionic surfactants used in the preparation of the membranes were standard-grade polyethoxylates. The hydrophobic chains were of the nonylphenoxy type; Igepal CO-520 (Ig5) and

Igepal CO-720 (Ig12), both from Aldrich, with 5 and 12 ethylene oxide units attached, respectively. Other nonionic surfactants used in this work were another nonylphenoxide, Igepal CO-890 (Ig40, Aldrich), an octylphenoxide, Triton X-100 (Fluka), and a lauryl alcohol polyethoxylate (LAP, Kao Soaps, Barcelona) with 40, nine and nine ethylene oxide units, respectively. The different nonionic surfactants used were of puriss grade (99–100%) as better quality attainable substances. Solutions were prepared by direct weighting, considering the average molecular weights given by the suppliers.

Additional reagents used for the preparation of the membranes and working solutions were of analytical reagent grade.

The plasticizers used for the sensing membranes were *o*-nitrophenyloctyl ether (NPOE) and *o*-nitrophenylphenyl ether (NPPE), both from Fluka, and also the high molecular weight poly(vinyl chloride) (PVC), used as the polymer.

The calibration experiments were carried out performing known additions of nonionic surfactant standards with several concentrations (1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} M) to a 25.0 ml volume of initial solution. Stock solutions (1×10^{-1} M) were prepared every 3 months by direct weighing of the corresponding product and the standard solutions were prepared monthly by dilution of the stock. All the surfactant solutions were stored at 5°C to prevent degradation. To prepare the LAP standard, a 75% proportion by volume of ethanol was necessary to dissolve the solid.

All standard and reagent solutions were prepared using doubly distilled water.

2.3. Preparation of sensing material

The tetraphenylborate salts (TPB) (Fluka) of the barium–ethoxylate complexes used in the electrode membranes were prepared according to established methodologies [16]. About 50 ml of 1×10^{-2} M aqueous suspension of the ethoxylate was mixed with 50 ml of 1×10^{-1} M barium chloride solution (Panreac). Afterwards, approximately 120 ml of a 1×10^{-2} M TPB solution was added dropwise with slow and continuous stirring to the mixture, and a white complex was precipi-

tated. The resulting complex was then filtered, washed with doubly distilled water and dried at 40°C.

2.4. Preparation of ISEs for nonionic surfactants

The PVC matrix membranes were prepared by dissolving 7.0 wt.% of the barium–ethoxylate complex, 30.0 wt.% of PVC and 63.0 wt.% of the plasticizer in tetrahydrofuran (5 ml in correspondence to 100.0 mg of PVC). The membrane was deposited by solvent casting on conductive graphite-epoxy solid contact, according to established procedures [16,24]. Finally, the ISEs were conditioned for 12 h in 1×10^{-3} M Ig12 solution. In all cases, three electrode units were constructed and evaluated simultaneously over time.

2.5. Titration procedure

A 1×10^{-2} M TPB and a 1×10^{-1} M barium chloride solution were prepared as titrant and bivalent metal, respectively. A precise amount of surfactant (approximately between 10 and 25 mg, depending on the type) was weighed in a beaker. Afterwards, 20 ml of the barium solution and 40 ml of doubly distilled water were added. The solution was then left for 30 min in continuous but low stirring, with the reference and indicator electrode immersed. In the titrations of Ig5, 30 ml ethanol were added as an aid in the dissolution of the surfactant.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of the electrode response

3.1.1. Sensitivity

Electrodes with four membrane compositions were prepared varying the nonionic surfactant employed in the adduct preparation (Ig5 or Ig12) and also the plasticizer used (NPOE or NPPE). Once the electrodes were constructed, the best nonionic surfactant to be used as standard was selected. For this purpose, the response of the prepared electrodes was checked adding 200 µl of

1×10^{-1} M stock solution (Ig5, IG12, IG40 or Triton X-100) to 25 ml doubly distilled water and measuring the response. With Ig12 and Triton X-100, the change in potential obtained was the highest (5-fold). Jones et al. [8,9] have already studied the relationship between the increase of the response magnitude and the increase of the number of ethylene oxide units of the surfactant. These authors have already observed the abnormally small potential change obtained with Ig40.

The performance characteristics of the ISEs were studied over more than 4 months alternating calibrations in doubly distilled water and other different ionic media. During these characterisation studies, around eight calibrations per week have been run for each unit. Before performing the calibration, the ISEs were left to stabilise for 30 min in the same solution where the calibration would be made. The calibration curves range varied from 1×10^{-7} to 3×10^{-3} M. Readings after each addition were taken at a fixed time of 3 min, although the electrode response time could be slower [13]. After the measurements, the electrodes were cleaned with doubly distilled water in vigorous stirring for 15 min, dried with tissue paper and stored in air.

Precise values of the response time were very dependent on the concentration level considered. For both group of membranes (Ig5 and Ig12), the attainment of the 90% of the response was observed between 3 and 5 min when calibrated directly in water.

Calibration curves were constructed by plotting the potential (E) versus the logarithm of nonionic surfactant concentration, because of the difficulty of calculating activities of such voluminous nonionic species [25]. The sensitivity (s) of the electrode was obtained by linear regression in the linear response range (this is checked by the correlation coefficients, $r^2 \geq 0.998$). The limit of detection (DL) was estimated from a non-linear curve fit of all the experimental data [26].

Fig. 1 shows typical calibration plots obtained with the four different membranes in doubly distilled water. The decrease in response observed with the higher concentrations (1×10^{-3} M) is caused by the formation of micelles. In this region, an especial breakpoint can be found corre-

sponding to this change in behaviour, called the Critical Micelle Concentration (CMC) [27]. This is the value determining the upper limit of linear response (ULLR). In this way, the linear response range is comprised between the CMC and the lower limit of linear response (LLLR), if linearity defects for the considered membrane are absent.

Table 1 summarises the calibration parameters obtained for the four membrane compositions assayed. These results correspond to calibrations made with Ig12 in doubly distilled water. Data from the first calibration was not taken in consideration for calculations.

The first observation to the presented data is that the obtained mean sensitivities are around $+30.0$ mV dec^{-1} . This suggests a response mechanism related to divalent cations, specifically the barium ion as a part of the electroactive component used. A second observation is that the membranes with NPPE as plasticizer have a wider linear response range. However, in order to find out a best membrane composition, no significant differences between the remaining calibration parameters were observed.

Fig. 2 shows the calibration curves obtained with three different nonionic surfactants (Ig12,

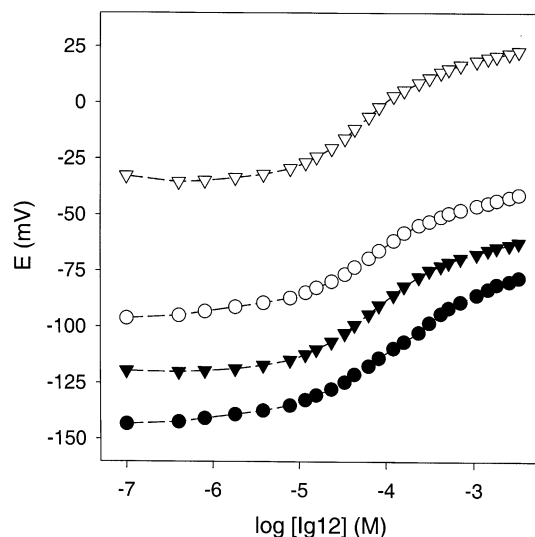


Fig. 1. Calibration curves for (●) Ig5/NPPE, (○) Ig5/NPOE, (▼) Ig12/NPPE and (▽) Ig12/NPOE based membranes, using Ig12 as nonionic surfactant standard.

Table 1

Calibration parameters obtained with the nonionic surfactant ISE membranes in response to Ig12 in water^a

Membrane	<i>s</i> (mV dec ⁻¹)	LLLR (M)	ULLR (M)	DL (M)	<i>n</i>
Ig5/NPPE	26.5 (1.1)	2.0×10^{-5}	1.2×10^{-3}	1.4×10^{-5}	5
Ig5/NPOE	27.7 (1.4)	1.5×10^{-5}	3.2×10^{-4}	1.3×10^{-5}	5
Ig12/NPPE	27.6 (0.8)	2.1×10^{-5}	1.0×10^{-3}	1.7×10^{-5}	4
Ig12/NPOE	28.0 (1.7)	1.3×10^{-5}	3.1×10^{-4}	1.0×10^{-5}	5

^a *s*, sensitivity; LLLR, lower limit of linear response; ULLR, upper limit of linear response; DL, limit of detection; *n*, number of calibrations. Values in parentheses correspond to their absolute standard deviation values. Presented data correspond to the means of results with three electrode units, for each composition.

Triton X-100 and LAP) in doubly distilled water. The used electrodes incorporated the Ig5 adduct in an NPOE plasticized membrane. The fitted equations to the linear zone and limit of detection obtained are, respectively, $E = 54 (\pm 6) + 29.0 (\pm 1.5) \log [\text{Ig12}]$ ($n = 8$, $r^2 = 0.998$), DL, 8×10^{-6} M; $E = 41 (\pm 6) + 28.8 (\pm 1.4) \log [\text{Triton}]$ ($n = 8$, $r^2 = 0.998$), DL, 8×10^{-6} M and $E = -37 (\pm 3) + 10.2 (\pm 0.08) \log [\text{LAP}]$ ($n = 14$, $r^2 = 0.9994$) DL, 9×10^{-7} M. Uncertainty intervals of the intercept and the slope are expressed at a 95% confidence level, the number of data points and the correlation coefficients are also indicated in parentheses.

As it can be derived from these data, the ISE response to Ig12 and Triton X-100 is very similar, due to the resemblance of the surfactant molecules and the identical number of ethoxylate groups. The differentiated response observed for the LAP surfactant may be caused by the presence of ethanol in the nonionic standard solution. This could favour the alkoxyate partition to the bulk solution, rather than into the membrane [8].

The linear response interval of the studied electrodes scarcely ranges two decades of concentration. First, this is due to characteristic limit of detection values for this kind of sensors. Additionally, the ULLR is limited by the CMC shown by the nonionic surfactants (lower than those of anionic surfactants). Data from the literature [8,28] suggest that CMC values increase with the number of oxyethylene units. They range from 6.5×10^{-5} M for a nonylphenoxyde with four

oxyethylene units to 4.1×10^{-4} M, when it has 40 units. It can also be found that octylphenoxydes such as Triton X-100 produce CMC breaks at higher concentrations. In the present work, when Ig12 standard was measured, the CMC values obtained were 8.0×10^{-4} and 3.0×10^{-4} M for NPPE and NPOE membranes, respectively. These differences, which should not have been noticed, must be done to the different linear behaviour of both plasticized membranes. In the case of Triton

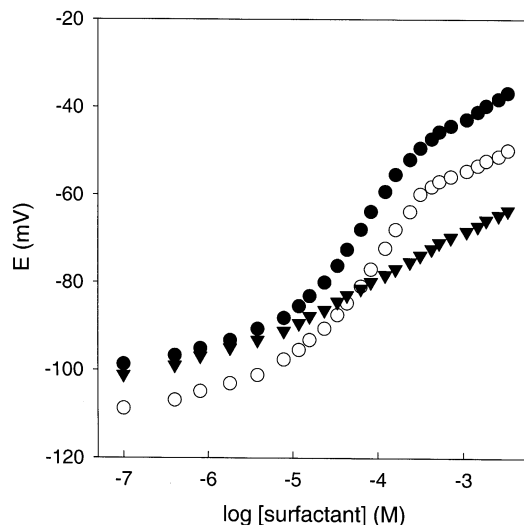


Fig. 2. Calibration curves for three different nonionic surfactants: (●) Ig12; (○) Triton X-100 and (▼) LAP. Calibrations performed in water using an Ig5/NPOE electrode.

Table 2

Sensitivities (mV dec⁻¹) obtained with the nonionic surfactant ISE membranes^a

Ionic Medium (M)	Ig5/NPPE (mV dec ⁻¹) ^b	Ig5/NPOE (mV dec ⁻¹)	Ig12/NPPE (mV dec ⁻¹)	Ig12/NPOE (mV dec ⁻¹)
K ₂ SO ₄ 1 × 10 ⁻³	26.9 (0.2)	23.3 (3.5)	28.3 (1.1)	27.7 (4.7)
K ₂ SO ₄ 1 × 10 ⁻²	22.3 (0.7)	21.0 (0.13)	25.1 (1.3)	23.9 (4.8)
KCl 1 × 10 ⁻³	19.6 (1.9)	24.9 (0.2)	28.9 (5.5)	34.9 (1.4)
KNO ₃ 1 × 10 ⁻⁴	22.4 (1.1)	28.0 (0.6)	22.4 (7.4)	35.0 (0.3)
NaHCO ₃ 1 × 10 ⁻²	14.4 (4.2)	29.8 (1.2)	24.0 (7.0)	41.0 (1.6)
NaDBS 1 × 10 ⁻³	19.4 (4.1)	52.3 (0.4)	27.0 (8.4)	51.5 (0.1)
BaCl ₂ 1 × 10 ⁻¹	13.6 (0.3)	17.8 (1.2)	10.2 (0.8)	13.5 (1.1)

^a Values in parentheses correspond to absolute standard deviation values of three different units along three successive calibrations.

^b Initial values, only.

X-100, when measured with NPOE-based membranes, the CMC obtained was 4.4×10^{-4} M, which agrees reasonably with the reported values.

Table 2 shows the results concerning sensitivities obtained during calibrations in different ionic media (mixed solution experiments with constant interference) [29]. Apart from inorganic common salts, two ionic surfactants were also tested, in order to show the response behaviour of the developed membranes to this group of substances. Sodium dodecylbenzenesulfonate (NaDBS) (Carlo Erba) was used as anionic surfactant and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (Pan-reac) as cationic surfactant.

In Table 2, no data for CTAB is presented, because of the abrupt potential increase observed. This seems a characteristic cationic response given by the ISE, due to possible interactions between the TPB present in the membrane and the CTAB. With respect to anionic surfactants, the effect of NaDBS on the electrodes, especially in those based on NPOE membranes, is shown in sensitivity values up to +50 mV dec⁻¹. This fact is explained by some effect of the lipophilic anion on the balance of the membrane, perhaps favouring the Ba²⁺ monovalent cation exchange. Okada [14] has already pointed out that slopes of 50–70 or 30 mV dec⁻¹ could be observed depending on the membrane cation charge.

The overall variability of the sensitivity along the successive calibrations of the nonionic surfactant ISEs was significant but random. This could be also caused by possible changes in the balance

of membrane-solution equilibria. The interference of high levels of electrolytes (1 M) has already been described, but lower ones did not seem to alter the membrane balance [7]. However, in this work, the effect of potassium, sodium and barium at low concentration levels has been observed. For example, the presence of barium in the measurement medium leads to a decrease in the ISEs sensitivity compared with that obtained in water (about 40% for Ig12/NPOE membranes). Therefore, the ionic media is largely controlling the absolute response of the prepared devices.

3.1.2. Repeatability

Repeatability of the sensor response was estimated from the sensitivities of three successive calibrations with the same ionic media. Usually, repeatability of the prepared membranes was not good, especially for the NPPE devices. For example, when observed in detail, the sensitivity of one unit of Ig12/NPPE membrane decreased about 32.2 to 8.0 mV dec⁻¹ along three consecutive calibrations. Nevertheless, it recovered on the calibration performed on the next day. The low repeatability of these ISEs has already been reported in the literature [8,9].

3.1.3. Lifetime

The lifetime of the ISEs was not easily inferred from the time evolution of sensitivity or limit of detection along the studies, due to the poor reproducibility observed. Overall, NPPE membranes showed the shortest lifetime because of the contin-

uous decrease of sensitivity during calibrations. Analysing data employed to construct Table 2, we noticed how Ig5/NPPE sensitivity decreased more than 30% from the values observed on the first runs. Additionally, for this membrane, the presence of the cationic surfactant destroyed the NPPE electrode function. Attempts to regenerate the Ig12/NPPE electrodes by soaking them in Ig12 solution were not successful.

Jones et al. [8,9], observed that NPPE membranes containing lower ethoxylate chain complexes 4 or 7 could be reused after an exposure to cationic surfactants, unlike those made with longer ones (40 ethoxylate units). Nevertheless, no comments have been made about the influence of the plasticizer in the lifetime. Therefore, those described sensors did not show lifetimes longer than 1 month. Accordingly, lifetimes in our work exceeded 4 months. An additional increase of lifetime could be obtained increasing the lipophilicity of the electroactive component, per example, using fluorophenyl or chlorophenyl derivatives for the preparation of the ion pair responsible of the response.

3.1.4. Other response characteristics

The selectivity characteristics of the different membranes were further studied. Normally, an increase of the limit of detection and a reduction of the linear response range manifest the interfering effects of some compounds on the ISEs response. In our work, instead of estimating selectivity coefficients from the Eisenman–Nicol-sky formalism [30], an alternative procedure was used. This was caused by the difficulties in assigning the charge coefficients in the mentioned equa-

tion, when non-charged analytes are involved [31]. Therefore, we compare directly the limits of detection obtained during calibrations in doubly distilled water, and the limits of detection obtained during calibrations in the different ionic media. This ratio should be close to unity, when no interferences are present or lower than one, if the interference effect is high. Results treated in this way are summarised in Table 3.

From Table 3, the presence of the lipophilic anion, DBS^- , caused low values for the calculated ratio (below 0.4) in all the cases. Analysing data corresponding to the same electroactive component and different plasticizer, it yields poorer results with NPOE membranes. Concerning potassium interference, it can be seen that the higher the interference concentration, the lower the limit of detection ratio. Additionally, the effect of potassium is shown in that Ig12 membranes present better response with both plasticizers. This fact could be attributed to a greater stability of the Ig12–Barium–TPB complex, because of the greater number of oxyethylene units of the polyethoxylate surfactant. It must not be forgotten that TPB is a common reagent for the determination of potassium [32].

The ionic media also regulates the CMC values. For example, CMC changes from 2×10^{-4} to 8×10^{-5} were observed when the calibration was done in double distilled water or 0.1M BaCl_2 , respectively (for the Ig12/NPOE membrane). The observed mean variation was about 0.6 logarithmic units.

An attempt was made to quantify the effect of the two most interfering ions detected. This was

Table 3

Obtained ratios of limit of detection for the four nonionic surfactant ISE membranes tested, employing different interference solutions^a

Membrane	K_2SO_4 (1×10^{-3} M)	K_2SO_4 (1×10^{-2} M)	NaHCO_3 (1×10^{-2} M)	NaDBS (1×10^{-3} M)	KCl (1×10^{-3} M)
Ig5/NPPE	0.7	0.4	0.14	0.4	0.6
Ig5/NPOE	0.10	0.14	0.5	0.12	0.2
Ig12/NPPE	1.0	0.4	1.2	0.4	0.8
Ig12/NPOE	0.8	0.3	0.8	0.3	0.3

^a Results in water over results in ionic media. Values very different to 1.0 show large interference effects.

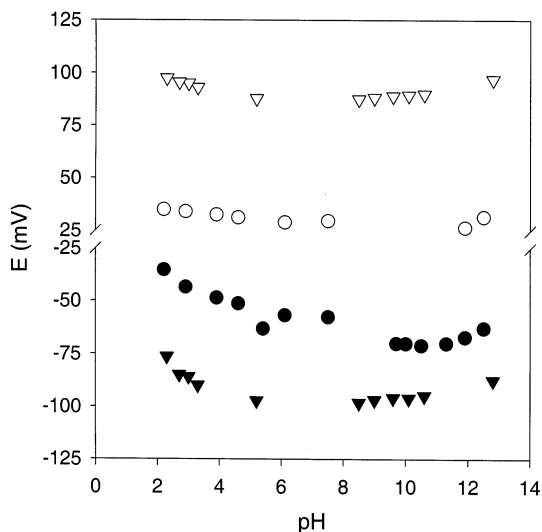


Fig. 3. pH influence on the potentiometric response of different electrodes in the presence of a 1.0×10^{-4} M Ig12 solution. Membranes are (●) Ig5/NPPE, (○) Ig5/NPOE, (▼) Ig12/NPPE and (▽) Ig12/NPOE.

done following the Matched Potential Method, as recommended by IUPAC when the application of the Eisenman–Nicolisky is not suitable [31]. This is based on the ratio between a determined concentration of the primary species and the interference concentration, which causes equal response change. Results for the Ig12/NPOE membrane were $k_{\text{Ig12, CTAB}}^{\text{POT}} = 114$ and $k_{\text{Ig12, Ba(II)}^{\text{POT}}} = 0.67$, when the interference considered was CTAB and Ba^{2+} , respectively, and in initial absence of the primary ion.

3.1.5. pH effect

The effect of pH on the response of the ISEs was determined varying the pH of an initial solution of 1×10^{-4} M Ig12. This was accomplished performing small additions of 2 M sodium hydroxide or sulphuric acid solutions to the surfactant solution. Fig. 3 shows the results obtained with all the membranes tested. As can be seen, the potential of the electrodes was not significantly affected by pH in the 2–12 interval, providing a wide pH operation range.

From the different response characteristics evaluated, results concerning repeatability and life-

time pointed that membranes containing NPOE as plasticizer could present more advantages when applied for the direct measurements of nonionic surfactants. However, these results could be in contradiction with those found in the literature [15,33]. Comparing between Ig5 and Ig12, no significant conclusions could be taken. The main limitation observed in these studies, which was the effect of some cationic species in the membrane balance of the sensors, should be reduced controlling the composition of the medium.

3.2. Titration procedure

As a preliminary application of the tested membranes, potentiometric titrations of nonionic surfactants were investigated. Potentiometric titrations of this kind of surfactants, using TPB as titrant in the presence of bivalent ions, allow the determination of the stoichiometry of the precipitated ternary compounds [20]. Additionally, once it is known, quantitative determination of nonionic surfactants is possible. The Stoichiometric Ratio (SR), $n \text{ OEUs}/n \text{ TPB}$, is the ratio between the number of oxyethylene units (OEUs) per mole of TPB. The value of OEU was calculated as the product of the mole number of nonionic surfactant titrated and the number of oxyethylene groups per molecule.

TPB and barium chloride solution were used as titrant and bivalent metal, respectively. The use of barium instead of other possible cations (lead, calcium, etc.) is recommended in order to obtain the best performance titration curve [20]. Each titration was monitored using the ISE based on Ig12/NPOE membrane. During the titration, TPB volumes were added while the emf values were recorded.

The characteristics of the nonionic surfactants titrated, which were of the poly(oxyethylene) type, are summarised in Table 4. Nonionic surfactants of the nonylphenoxide (Igepals) and octylphenoxide (Triton X-100) families were successfully titrated with the proposed methodology. The surfactants with the shorter ethoxylated chain (e.g. Ig5) presented a troublesome handling, due to their reduced solubility in water. As an aid, the addition of ethanol was incorporated to the titra-

Table 4

Results of stoichiometric ratios found for the potentiometric titrations of nonionic surfactants^a

Nonionic surfactant	MW (g mol ⁻¹)	<i>n</i> # OEUs	<i>n</i>	SR (<i>n</i> OEU/ <i>n</i> TPB)
Ig5	441	5	3	8.1 (± 5)
Ig12	749	12	5	5.7 (± 0.8)
Ig40	1982	40	3	5.2 (± 0.2)
Triton X-100	647	9	3	5.0 (± 0.3)

^a MW, average molecular weight; *n* # OEUs, number of ethoxylate units; *n*, number of replicates and SR, Stoichiometric ratio. Values in parentheses correspond to uncertainly intervals at a 95% confidence level.

tion procedure, which in turn may have caused a distortion in the measurements.

From Fig. 4 we estimated the values of SR for the different substances assayed. This factor is obtained from the titration curves, by transforming the original titrant data to the SR, taking into account the amount of nonionic surfactant used. From the endpoint, calculated from the second derivative data, the SR could be readily estimated. The values corresponding to the different surfactants tested are listed in Table 4. Reported Stoichiometric Ratios range from 5.2 to 5.7 for surfactants with molar mass of 600–4000 g mol⁻¹ [17,20]. The average value obtained in this work is 5.3 OEUs per tetraphenylborate ion, which means 10.6 OEUs per barium ion. The results obtained with Ig5 were not taken into account, because of the ill-defined endpoint breaks obtained. Similar problems were observed when attempting the titration of the LAP surfactant. These observations are consistent with those of Vytras et al., who proved that only those nonionic surfactants containing at least five OEUs are conveniently titrated [20]. Hence, titrations performed with the new sensor configuration confirm the stoichiometry ratio, which suggests spiral shaped complexes between barium and the ethoxylate chain [14].

4. Conclusions

All-solid-state sensors selective to nonionic surfactants of the polyethoxylate type have been developed and characterised. The use of NPOE as plasticizer improves slightly the ISE performance characteristics. Especially, the sensors show longer lifetime and better repeatability than those

earlier reported, although their linear behaviour at higher concentrations was poorer.

A simple procedure for determining the selectivity characteristics when non-charged compounds are implied has been used. The Matched Potential Method has been also applied for the most interfering compounds.

Finally, as a preliminary and simple application, potentiometric titrations of nonionic surfactants have been performed, following procedures already developed.

The main disadvantage of the direct measurements related with the dependence on the ionic media can be easily circumvented integrating these devices in flow systems. In these conditions,

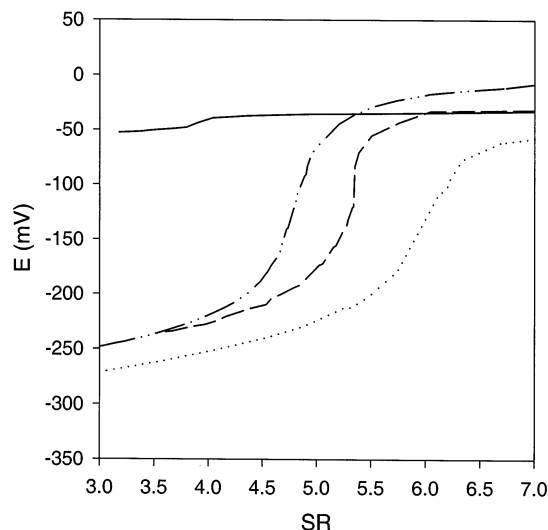


Fig. 4. Stoichiometry ratios (SR) found for the titrations of different nonionic surfactants employing TPB and potentiometric detection. Surfactants: (—) Ig5, (---) Ig12, (····) Ig40 and (— · —) Triton X-100.

sample matrix can be simply and automatically adjusted, easy recalibrations can be accomplished, and reproducibility can be largely improved. Current efforts are aimed to this application [34]. Once the sensors are modified for measurements in flowing solutions, the application as detectors in separation techniques (HPLC or CZE) should be also feasible [35], which should be valuable in the detailed examination of constituents in commercial mixtures of surfactants.

Acknowledgements

S.M.B was supported by the Comissionat per a Universitats i Recerca of the Generalitat of Catalonia, Barcelona (1999TDOC00004). Partial financial support from Agbar through CEIA Foundation is gratefully acknowledged.

References

- [1] T. Jones-Leep, C.L. Gerlach, E.J. Cooter, *Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 286.
- [2] W. Giger, *Chimia*. 51 (1997) 729.
- [3] OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, Ministerial Meeting of the OSPAR Commission, 1998.
- [4] J.D.R. Thomas, in: J. Albaiges (Ed.), *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [5] R.A. Llenado, T.A. Neubecker, *Anal.Chem.* 55 (1983) 93R.
- [6] C. Crescenzi, A. Di Corcia, R. Samperi, A. Marcomini, *Anal. Chem.* 67 (1995) 1797.
- [7] N.M.A. Ibrahim, B.B. Wheals, *Analyst* 121 (1996) 139.
- [8] D.L. Jones, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Analyst* 106 (1981) 439.
- [9] D.L. Jones, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, B.J. Birch, *Analyst* 106 (1981) 974.
- [10] N.N. Markuzina, S.B. Mokrov, O.K. Stefanova, S.N. Sementsov, Y.M. Volkov, E.A. Ranieva, *Rus. J. Appl. Chem.* 66 (1993) 1765.
- [11] N.N. Markuzina, O.K. Stefanova, S.B. Mokrov, *Russ. J. Appl. Chem.* 72 (1999) 84.
- [12] A.A. Bouklouze, J.C. Viré, V. Cool, *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 153.
- [13] P.H.V. Alexander, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Analyst* 112 (1987) 113.
- [14] T. Okada, *Analyst* 118 (1993) 959.
- [15] A.M.Y. Jaber, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Analyst* 101 (1976) 179.
- [16] G.J. Moody, J.R.D. Thomas, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado, *Analyst* 113 (1988) 1023.
- [17] R.J. Levins, R.M. Ikeda, *Anal. Chem.* 37 (1965) 671.
- [18] R.D. Gallegos, *Analyst* 118 (1993) 1137.
- [19] E.Y. Khmel'nitskaya, B.N. Kolokolov, *J. Anal. Chem.* 50 (1995) 1108.
- [20] K. Vytras, V. Dvoraková, I. Zeman, *Analyst* 114 (1989) 1435.
- [21] K. Vytras, V. Varmuzová, J. Kalous, *Electrochimica. Acta* 40 (1995) 3015.
- [22] S. Alegret, A. Florido, *Analyst* 116 (1991) 473.
- [23] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. Baró-Romà, J. Sánchez, M. del Valle, *Analyst* 119 (1994) 2319.
- [24] J. Baró-Romà, J. Sánchez, M. del Valle, J. Alonso, J. Bartrolí, *Sensors Actuators B* 15-16 (1993) 179.
- [25] H.A. Laitinen, W.E. Harris, *Chemical Analysis, an Advance Text and Reference*, Second ed., McGraw-Hill, New York, 1975.
- [26] S. Martínez-Barrachina, J. Alonso, Ll. Matia, R. Prats, M. del Valle, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3684.
- [27] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, 1978, p. 83.
- [28] J. Brandrup, E.H. Immergut (Eds.), *Polymer Handbook*, third ed. Wiley, New York, 1989, pp. 483.
- [29] J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik, *Analysis with Ion-selective Electrodes*, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1979 Chapter 1.
- [30] R.W. Cattrall, *Chemical Sensors*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [31] Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 507.
- [32] E.D. Schall, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1044.
- [33] J.D.R. Thomas, *Electroanalysis* 7 (1995) 871.
- [34] S. Martínez-Barrachina, M. del Valle, Ll. Matia, R. Prats, J. Alonso, *Anal. Chim. Acta* in press.
- [35] M. Gerlache, J.M. Kauffmann, *Biomed. Chromatogr.* 12 (1998) 147.