

MEMBRANES SELECTIVES D'IONS PER A DISPOSITIUS POTENCIOMÈTRICS DE CONTROL DE PROCESSOS QUÍMICS

per

SALVADOR ALEGRET i JORDI BARTROLÍ

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona,
E-08193 Bellaterra

RESUM

Després d'una introducció del paper de les membranes selectives d'ions en la construcció de sensors químics, hom descriu procediments propis per a la construcció de dispositius potenciomètrics amb membranes cristal·lines heterogènies i amb membranes de portador mòbil. Aquests dispositius, tant en configuració convencional com per a detecció en fluxos, són aplicats a casos concrets d'interès analític.

SUMMARY

After an introduction to the role of ion-selective membranes in the construction of chemical sensors, different procedures for implementation of potentiometric devices with heterogeneous crystalline membranes and mobil carrier membranes, developed in our laboratories, are presented. These devices constructed in conventional and flow-through configurations were applied to several analytical situations.

INTRODUCCIÓ

Les membranes selectives d'ions

Com és sabut, les membranes passives són considerades unes regions de l'espai que separen dues fases de forma tal que el transport de materials entre aquestes és, en certa extensió, modificat o inhibit en comparació amb el transport que ocorreria si les fases estiguessin en contacte directe. El material

transportat a través de les anomenades *membranes selectives d'ions* pot ésser espècies neutres o carregades, ions simples i, fins i tot, electrons (o forats). L'obstaculització presentada per aquestes membranes es tradueix (a intensitat de corrent nul·la) en una diferència de potencial electrostàtic (potencial de membrana) que reflecteix la composició de les fases en contacte amb la membrana, en termes d'activitat iònica (o de concentració). D'aquí llur interès en anàlisi química.

Els dispositius electroquímics anomenats *elèctrodes selectius d'ions* (ESI, ISE) són basats en membranes passives, en unes capes contínues especials que separen dues solucions d'electròlits o que cobreixen un suport sòlid (metàl·lic), i que són les responsables de la resposta de potencial i de la selectivitat que presenten els elèctrodes. La resposta de potencial tradueix el canvi d'energia lliure associat a la transferència de massa (per qualsevol mecanisme) a través de les interfícies de separació de fases. D'una forma general, hom simplifica la transferència de massa en un mecanisme de bescanvi d'ions, reversible o irreversible, entre la membrana i les fases en contacte; per exemple metall-electròlit, metall-cristall iònic, electròlit-cristall iònic, dos líquids immiscibles, resina bescanviadora d'ions (líquida o sòlida)-solució de contacte, etc. Les membranes que han trobat aplicació en química analítica són constituïdes per materials electroactius com polielectròlits líquids orgànics immiscibles en aigua (bescanviadors d'ions líquids) i electròlits sòlids inorgànics conductors iònics (monocristalls amb defectes de Frenkel, halurs i sulfur d'argent, fluorurs de terres rares, vidres de silicis i òxids alcalins, etc.).

La selectivitat de la membrana és determinada per l'estructura d'aquesta, per la classe, localització i mobilitat de les seves càrregues o setis de coordinació; en definitiva per les propietats físico-químiques dels setis bescanviadors d'ions, els quals poden ésser fixos, formant part de la matriu, o mòbils, però confinats en l'espai que conforma la membrana. La selectivitat serà manifestada envers espècies carregades mòbils, no restringides a la fase membrana, com els contraions, de càrrega contrària a la de la membrana, o els coions, d'igual càrrega, que es difonen en condicions d'electroneutralitat, a través de les interfícies membrana-solució.

Aquest punt de vista exclou els clàssics elèctrodes de primera, segona i tercera espècie, amb una sola interfície metall-solució de bescanvi electrònic o iònic. En canvi inclou els moderns transistors d'efecte de camp selectius d'ions que porten implantades veritables membranes, amb dues interfícies.¹

Les membranes dels elèctrodes selectius d'ions

Les membranes passives transportadores d'ions han donat peu a dispositius potenciomètrics, aparentment molt diversos, per al mesurament directe

de l'activitat de diferents espècies en solució (*vid.* fig. 1), per mitjà d'una cel·la selectiva d'ions (elèctrode selectiu d'ions en conjunció amb un elèctrode de referència, immersits en la solució d'assaig) connectada a un potenciómetre.²

Així, en sistemes de membranes simples, A) les membranes sense setis carregats han permès d'obtenir elèctrodes amb membranes de portadors neutrals (*elèctrodes de portador mòbil no carregat*) (pèptids, macrotetròlits, polièters cíclics i anàlegs acíclics, sense càrrega, liposolubles, confinats en membranes líquides de baixa constant dielèctrica) selectius d'ions alcalins i alcalinoterris. També han permès d'obtenir transistors d'efecte de camp selectius d'ions (ISFET) o sensibles químicament (CHEMFET) de natura capacitativa (un cos central aïllant de SiO_2 o Si_3N_4 entre una membrana i un transistor). B) Les membranes amb setis carregats fixos han donat lloc als *elèctrodes primaris*, com els elèctrodes amb membranes de vidre per a cations monovalents (H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) (*elèctrodes de matriu rígida*), a base de vidres de silicats i òxids de metalls alcalins; com els elèctrodes amb membranes cristal·lines (o de disc premnat) d'estat sòlid (*elèctrodes cris-*

▽ H ⁺										▽ NH ₃									
○ Li ⁺										○ BF ₄ ⁻	▽ CO ₂								
▽ Na ⁺	○ (Mg ²⁺)																		
○ K ⁺	○ Ca ²⁺																		
○ Rb ⁺	○ Sr ²⁺																		
○ Cs ⁺	○ Ba ²⁺	● La ³⁺																	
Ia	IIa																		
		IIIa																	

● CN⁻
 ● SCN⁻
 ○ HCO₃⁻
 ○ OXALATE⁻
 ○
 ▲ CO(NH₂)₂
 ▲

○ NH₄⁺
 ○ NR₄⁺
 ○ NO_x⁻
 ▲ NO_x
 ● S²⁻
 ● H₂PO₄²⁻
 ○ SO₄²⁻
 ▼ SO₂
 ● Cl⁻
 ○ ClO₄⁻
 ● Br⁻
 ● J⁻

○ UO₂²⁺
 IVa V a VI a VII a VIII I b II b III b IV b V b VI b VII b
 ○ = LIQUID MEMBRANE ELECTRODE ▼ = GAS SENSING ELECTRODE
 ● = SOLID-STATE (CRYSTALLINE) MEMBRANE ELECTRODE ▲ = ENZYME SUBSTRATE ELECTRODE
 ▼ = GLASS MEMBRANE ELECTRODE

Figura 1. Ions i espècies neutrals que poden actualment ésser mesurats amb elèctrodes de membrana. (A la casella del carboni, hi figura la urea a tall d'exemple dels múltiples substrats que poden ésser detectats amb elèctrodes de membrana enzimàtica). (Il·lustració procedent de la ref. 3).

tal·lins de membrana homogènia), a base de fluorurs de terres rares o de sulfur d'argent i de mesclades d'aquest amb halurs i altres compostos d'argent o sulfurs metàl·lics, selectius de F^- , Ag^+ , S^{2-} , halurs, SCN^- , CN^- , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , principalment; com els elèctrodes amb membrana heterogènia d'estat sòlid (*elèctrodes cristal·lins de membrana heterogènia*), amb els mateixos sistemes sensors que els acabats d'esmentar, però reduïts a pólvores i dispersos i aglutinats en el si d'una matriu inerta (goma de silicona, PVC, polietilè, grafit hidrofobitzat, etc.); o com els elèctrodes amb una membrana bescanviadora d'ions homogènia sintètica (*elèctrodes no cristal·lins*), a base de polistirè funcionalitzat amb grups sulfònics o carboxílics (permeables a cations) o amb grups amoni quaternari (permeables a anions), de poca aplicació analítica a causa de llur poca selectivitat. C) Les membranes amb setis carregats mòbils han fet possible els *elèctrodes de portador mòbil carregat*, sia per mitjà de membranes bescanviadores líquides constituïdes per estructures voluminoses liposolubles (sals de cations o d'anions, o complexos de cations) dissoltes en solvents immiscibles en aigua, sia per mitjà de membranes bescanviadores, on el bescanviador i el solvent són immobilitzats en matrius inertes (acetat de cel·lulosa, PVC, goma de silicona, etc.); que han permès d'eixamplar les possibilitats de detecció a diversos ions, especialment anions. Alguns sistemes sensors d'aquest tipus són descrits a la taula 1.

A partir dels dispositius potenciomètrics acabats d'enumerar, hom ha desplegat més recentment una nova generació d'aquests sensors químics, basada en membranes compostes (*elèctrodes selectius d'ions sensibilitzats*), on entre l'elèctrode i la solució d'assaig hi ha una altra membrana que separa un component (gasós) de la solució (*elèctrodes sensibles a gasos*) o que el modifica convenientment per a ésser detectat per l'elèctrode, com en els *elèctrodes de substrat enzimàtic* o els elèctrodes amb microorganismes o teixits immobilitzats.

Les configuracions dels elèctrodes selectius d'ions

De fet, les formes i dimensions dels elèctrodes són subordinades a les aplicacions que hom en vol fer. De vegades, els mesuraments electroquímics convé fer-los en solucions mantingudes en unes condicions estàtiques i, d'altres, en sistemes dinàmics de flux (control continu, determinacions discretes en mostres inserides en fluxos no segmentats, deteccions contínues en eluats cromatogràfics, etc.). Després, la configuració també vindrà imposada per l'aplicació pròpiament dita, pel tipus i dimensió de la mostra.

A nivell tècnic els punts a resoldre són les dimensions (i la forma) de la superfície activa de la membrana en relació amb les del cos d'elèctrode en les proximitats d'aquesta, i que tot això estigui d'acord amb el volum i el tipus de mostra i amb la classe de mesurament a efectuar. Així, un microelèctrode de cos capil·lar afuat pot presentar una superfície de mesura-

TAULA 1. Elèctrodes de portador mòbil amb membrana de PVC implantada sobre epoxi conductor

<i>elèctrode</i>	<i>sensor + mediador</i>	<i>especificacions dins la Ref.</i>
nitrat	bescanviador Orion 92-07-02 (nitrat de 1,10-fenantrolina níquel (II)) + 2-nitro- <i>p</i> -cimè	9 11
nitrat	nitrat de tetraoctilamoni + dibutilftalat	10
perclorat	perclorat de tri- <i>n</i> -octilmetilamoni + 2-nitro- <i>p</i> -cimè	12
calci	bis[di-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]fosfat de calci + dioctilfenilfosfonat	13
calci	bescanviador Orion 92-20-02 (dodecilfosfat de calci + dioctilfenilfosfonat)	9c
potassi	bescanviador Corning 477317 (tetra- <i>p</i> -clorofenilborat de potassi + 4-hexilnitrobenzè/3,4-dimetilnitrobenzè (1:1))	9c
potassi	valinomicina + bis(2-etilhexil)sebacat	14
amoni	nonactina + tris(2-etilhexil)fosfat	15
fenilmercuri		16

ment de diàmetre entre 100 nm i 1 μm , mercès a la qual hom pot dur a terme, per exemple, controls electrofisiològics, no tan sols dins cèl·lules sinó dins orgànuls intracel·lulars. A l'altre cantó de l'espectre hi ha els macroelèctrodes, a bastament coneguts per ésser les versions comercials més corrents (p.ex., un elèctrode de vidre per a mesurar el pH), que presenten una superfície activa de 1 cm de diàmetre. A la fig. 2, hom dóna detall d'algunes de les diverses configuracions que adopten sovint els cossos dels elèctrodes de membrana.

Els elèctrodes selectius d'ions com a sensors químics

D'ençà que són a l'abast els microordinadors i que hom pot fàcilment i ràpidament adquirir i processar dades analítiques, han estat redescoberts els *transductors*, qualsevol instrument que converteixi una mesura físico-química (de temperatura, humitat, radioactivitat, concentració, força, des-

plaçament, so, llum, imatge, etc.) en un senyal elèctric, que podrà ésser fàcilment transformat (per mitjà d'un convertidor analògic-digital), en un codi entenedor per a un giny microelectrònic. Gràcies als transductors i a la microelectrònica, avui ha deixat d'ésser, almenys en teoria, una cosa complexa, per exemple, el control (remot o a peu de procés), i els aspectes connexos d'automació i robotització, de multitud de situacions experimentals de caire físico-químic, tant d'abast científic com tècnic (p.ex. de tipus biomèdic, ambiental, industrial, etc.).

Els transductors als quals actualment hom dedica més atenció, per la diversitat de situacions en què poden ésser aplicats, són els *sensors químics*.

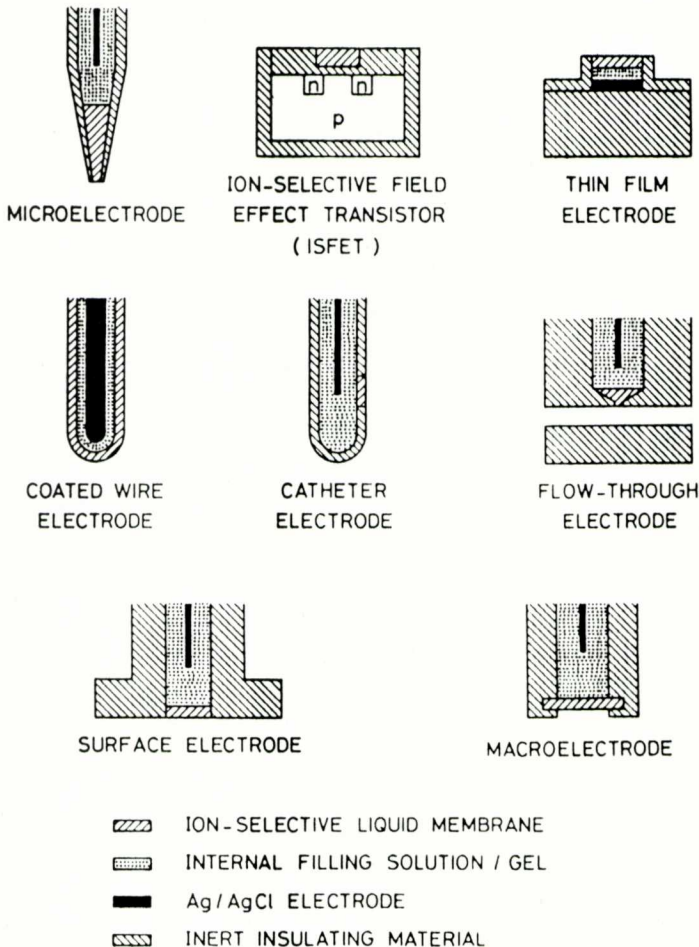


Figura 2. Configuracions usuals dels elèctrodes selectius d'ions (Il·lustració procedent de la ref. 4).

Són representats principalment per uns dispositius que utilitzen membranes generadores d'un senyal (potencial) elèctric, funció de l'activitat (o concentració) principalment (selectivament) d'una espècie química; és a dir, els elèctrodes selectius d'ions.

Hom demana avui als sensors químics el mateix que a qualsevol transductor: baix cost, que pugui ésser servit en formes i dimensions determinades (tendents a la miniaturització), sensibilitat, fiabilitat i estabilitat respecte a l'entorn (ambients industrials agressius, vibracions, temperatura, susceptibles d'esterilització, etc.). Aquests requisits pràctics han condicionat molt la recerca en aquest camp.

Així, doncs, els elèctrodes selectius d'ions han passat de tenir un ús restringit de laboratori, associats a les tècniques potenciomètriques d'anàlisi, a una més gran atenció com a sensors químics, per llur ample potencial d'aplicació. D'una banda, hom ha anat aprofundint les bases per a crear noves membranes selectives, especialment membranes compostes, que han permès de desenvolupar una gran part d'allò que hom anomena *biosensors*, els quals, interfaçant la bioquímica i la microelectrònica, comencen a possibilitar, per exemple, seguiments químics o bioquímics a microescala, en mesuraments *in situ*, tant per a diagnòs mèdiques com per a control de processos biotecnològics. D'altra banda, l'aprofundiment ha estat fet cap a la consecució de configuracions adequades dels ginys potenciomètrics per als usos científics i tècnics que el progrés va demanant i també cap a la innovació en la tecnologia de construcció, tant de les membranes com dels dispositius en si.

ALGUNS ASPECTES DESENVOLUPATS ALS NOSTRES LABORATORIS

L'enfocament experimental

De tot això que acabem d'exposar, un dels aspectes més atractius per a un laboratori sense grans recursos tècnics ni econòmics com el nostre, ha estat de poder desenvolupar una tecnologia pròpia, de baix cost, que permetés de disposar de sensors potenciomètrics fàcilment adaptables a les nostres necessitats analítiques. D'una banda, el nostre interès ha estat de trobar solucions alternatives que, sense perdre qualitat (precisió), permetessin fabricar elèctrodes en formes convencionals que tinguessin les mateixes característiques que els comercials. De l'altra, el nostre esforç ha estat encaminat a aplicar les tecnologies de construcció desenvolupades a l'anàlisi automatitzada, tant a nivell de laboratori com de control en continu de processos.

L'automatització del mesurament analític és una necessitat creixent en tots els camps. Al voltant d'aquesta necessitat, últimament han estat desenvolupades diferents tècniques d'anàlisi en flux continu, tot destacant, pel seu gran creixement aquests darrers anys, l'anàlisi per injecció en flux (FIA).⁵

Una de les principals atraccions de la FIA és el seu temps de resposta, d'1 a 3 minuts, que depèn de la reacció analítica involucrada en el procés de detecció. Això encara queda més minimitzat utilitzant ESI, atès que en aquest cas no cal reacció química i el flux fa solament de mitjà físic per a fer arribar la mostra al detector.

L'absència de reacció analítica fa que, en no quedar la mostra alterada o destruïda, la detecció potenciomètrica en FIA permeti d'efectuar determinacions seqüencials d'una mateixa mostra amb diversos elèctrodes o amb combinacions d'aquests amb altres tipus de detectors.

Els sensors potenciomètrics són, a més a més, especialment adequats per a l'anàlisi en continu, ja que poden ésser aplicats en un ampli rang de concentracions, sense pèrdua de sensibilitat. Els sensors potenciomètrics generalment no són afectats pel color o per la terbolesa de la mostra.

La tècnica FIA aplicada en continu presenta avantatges sobre la detecció potenciomètrica també en continu. En la FIA, la injecció de la mostra permet de comprovar l'estat de la línia de base, i la mesura resultant és d'una gran exactitud. En canvi, vegeu la fig. 3, el control en continu d'un paràmetre per potencimetria directa pot donar un senyal completament falsejat a causa de la deriva de la línia de base.

Construcció d'elèctrodes de membrana emmotllada

Hom ha investigat modificacions de les formes usuals de construir elèctrodes (*vid.* fig. 2), amb especial atenció en la forma que estan aplicades

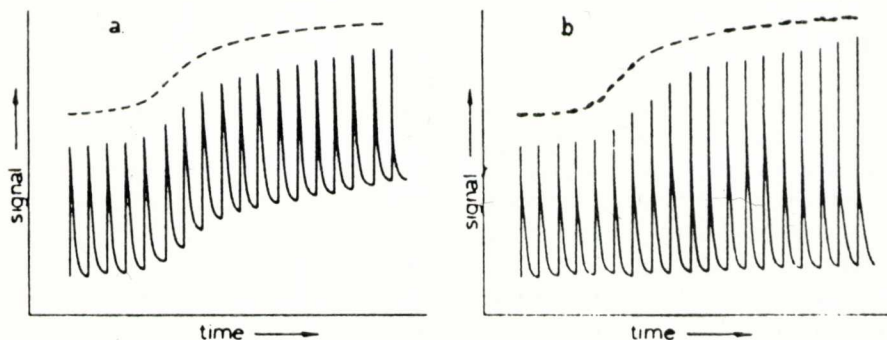


Figura 3. Senyal analític obtingut per mitjà d'un mesurament potenciomètric en continu (— — —) i emprant la tècnica FIA (— — —). A) La variació del senyal és deguda a la deriva de la línia de base i no a un canvi d'activitat de l'ió principal en la solució de la mostra. B) La variació del senyal és deguda a un canvi d'activitat.

Comparant A i B, hom pot adonar-se que la deriva de potencial que presenta qualsevol detector potenciomètric és posada de manifest per la tècnica FIA, en canvi és emmascarada per la detecció en continu (Il·lustració procedent de la ref. 6).

llurs membranes, per tal de poder obtenir sensors químics potenciomètrics de formes i dimensions convenients per als nostres estudis en fluxos continus no segmentats. Elèctrodes d'aquest tipus (*flow-through electrodes*), pràcticament no se'n fan comercialment. Com és cosa sabuda, la configuració tubular és ideal per a aquest tipus de dispositius, ja que conserva les característiques hidrodinàmiques del flux al llarg del sistema.

A) Els elèctrodes de portador mòbil han estat molt desenvolupats darrerament en configuracions convencionals, especialment des que Moody i Thomas reeixiren a incorporar el bescanviador d'ions i el (solvent) mediador en membranes no poroses de PVC.⁷ Des del punt de vista mecànic, els inconvenients d'aquests detectors per a mesuraments en fluxos continus són seriosos, atès que el disseny és massa complicat, pel fet de mantenir una solució interna de referència en contacte amb la membrana. Hi ha la possibilitat que la solució interna sigui substituïda per un contacte metàl·lic, com és el cas dels elèctrodes de fil recobert.⁸ Lima i Machado suggeriren l'ús d'una resina epoxi conductora amb càrrega d'argent com a contacte sòlid intern, per a la construcció d'un elèctrode de portador mòbil sense solució interna de referència, de configuració convencional.⁹

L'extrema simplicitat d'aquesta darrera construcció (*vid. fig. 4*) ens féu adonar que permetia la construcció de dispositius de diferents formes i dimensions, ja que aquestes vindrien determinades pel disseny del suport epoxi conductor on hom aplicaria la membrana, i així aquesta podria ésser adaptada (emmotllada) de la forma més convenient.

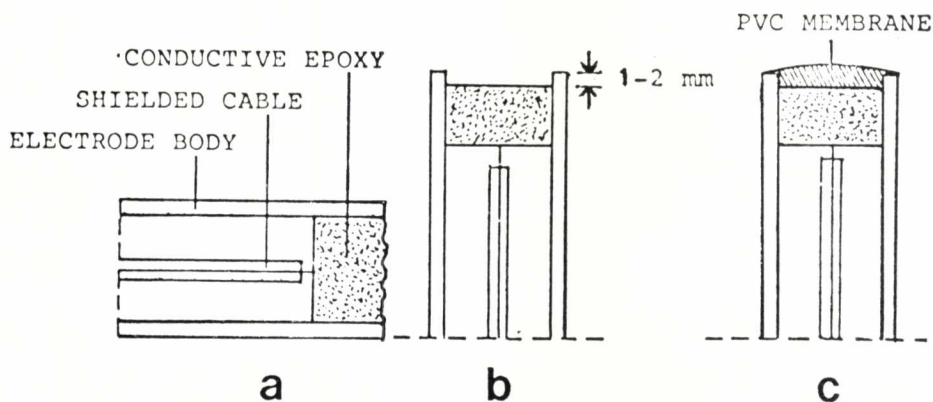


Figura 4. Construcció d'un elèctrode de portador mòbil (membrana de PVC aplicada a epoxi conductor). a) Resina epoxi conductora (càrrega d'argent o de grafit) és aplicada a l'extrem d'un tub (de metacrilat o d'epoxi) tot formant una capa (ca. 7 mm). Mentre la resina és tova, hom hi fixa el cable (blindat), i ho deixa endurir en una estufa a 100° C durant una hora. b) Hom torneja una cavitat cilíndrica (1-2 mm de profunditat) en el suport epoxi conductor. c) El sensor en PVC-tetrahidrofurán és aplicat, gota a gota, en la cavitat, tot deixant evaporar el dissolvent a l'aire i solidificar la membrana (per capes). Per a més detalls vegeu refs. 10 i 9c.

Ultra el desenvolupament de nous elèctrodes per aquesta tècnica (vegeu taula 1), que presenten unes especificacions semblants als comercials, el procediment de construcció ens ha permès d'implementar nous tipus de detectors potenciomètrics miniaturitzats per a mesuraments en anàlisi per injecció en flux (vegeu més endavant). El procediment permet d'obtenir membranes compostes, per a dispositius sensibles a gasos o a substrats enzimàtics, coses amb les quals també hom treballa actualment.

B) A la literatura especialitzada són descrits diversos procediments tradicionals per a la construcció d'elèctrodes de membrana cristal·lina en configuracions convencionals;¹⁷ tots, però, inadequats per a dur a terme mesuraments en fluxos continus convenientment. Així, per exemple, l'aplicació de pólvores de sensor sobre un suport conductor (grafit hidrofobitzat, epoxi amb càrrega d'argent), seguit de poliment, és impracticable per a la construcció d'elèctrodes tubulars. Similarment, la utilització de membranes homogènies amb el sensor premsat, on caldria perforar un canal, requereix una agregació ben compacta, difícil d'obtenir moltes vegades. A més a més, molts dels sistemes de construcció convencionals comporten una solució interna de referència, els quals, com suara ha estat comentat, no són tan

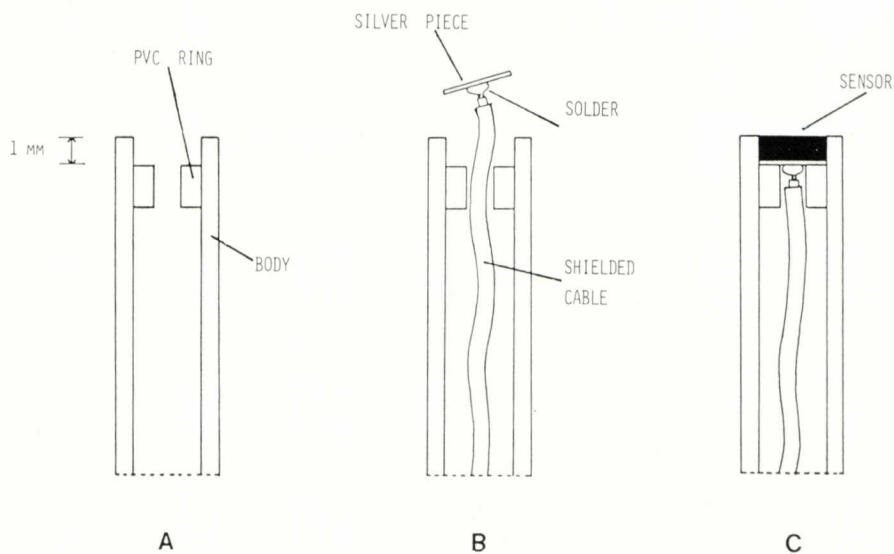


Figura 5. Construcció d'un elèctrode cristal·lí (membrana heterogènia de matriu d'epoxi)

I. a) Una anella de PVC és fixada a l'interior prop d'un dels extrems d'un tub (de metacrilat o d'epoxi). b) Un disc d'argent, al qual ha estat soldat un cable blindat, es fa descansar sobre l'anella. c) La mescla sensor-epoxi és aplicada sobre el suport, i hom la deixa assecatge. Per a més detalls, especialment sobre la composició de la mescla sensora i els temps d'assecatge, vegeu ref. 19.

II. Hom també pot obtenir elèctrodes de les mateixes característiques operant com a) i b) de la fig. 4 i c) de la fig. 5.

TAULA 2. Elèctrodes cristal·lins de membrana heterogènia d'epoxi implantada sobre epoxi conductor^{a, b}

<i>elèctrode</i>	<i>sensors</i>	<i>especificacions dins la Ref.:</i>
argent/sulfur	Ag ₂ S	19
iodur	AgI/Ag ₂ S	20
cianur	AgI/Ag ₂ S	21
bromur	AgBr/Ag ₂ S	20

a) Epoxi carregat amb argent o grafit.

b) La membrana pot ésser també implantada sobre un contacte metàl·lic d'argent.

adients com els que comporten un contacte elèctric intern sòlid directe (*all-solid-state electrodes*). Atès que les característiques de resposta dels elèctrodes cristal·lins de membrana homogènia són similars a les dels de membrana heterogènia i que aquests darrers són més fàcils de preparar, hom cregué convenient de reconsiderar en els nostres laboratoris els sistemes d'obtenció de membranes heterogènies amb nous materials susceptibles de poder furnir dispositius potenciomètrics de membrana emmotllable, de formes i dimensions variables. Així, la preparació de membranes cristal·lines heterogènies per dispersió del material electroactiu en una mescla fresca de material polimeritzant i el corresponent agent d'entrecruament, tot deixant-ho endurir en un motlle de forma i dimensions adequades per a obtenir una membrana sòlida, resultà un bon procediment, especialment en situacions com la nostra, on hom necessita detectors miniaturitzats en configuracions no convencionals. Després d'estudiar els esters metacrílics com a matriu inerta per a la construcció de membranes cristal·lines,¹⁸ hom ha optat per les resines epoxi per a aquest fi, ja que són suficientment inertes i aglutinen eficaçment el sensor, tot furnint unes membranes heterogènies amb molt bones propietats mecàniques (i elèctriques). La fig. 5 dóna detall de la construcció d'aquests elèctrodes en configuració convencional. Cal remarcar, però, que per tal de construir unes membranes emmotllades per a dispositius de configuració especial, per exemple tubular, cal substituir el contacte sòlid intern per un del mateix tipus que l'utilitzat com a suport de les membranes de portador mòbil (*vid.* fig. 4), del tipus d'epoxi conductor (amb càrrega d'argent o de grafit). La taula 2 dóna detall d'alguns dels elèctrodes cristal·lins construïts fins ara mitjançant la nova tècnica acabada de descriure.

Procediments desenvolupats per a la construcció de dispositius potenciomètrics per a mesuraments en fluxos continus

Ruzicka utilitzà elèctrodes selectius d'ions de configuració convencional per a efectuar mesuraments potenciomètrics en fluxos continus. La disposició en «cascada» proposada²² subverteix completament les condicions hidrodinàm-

miques del flux i, per tant, solament pot ésser aplicada en posició final de línia. Això fa que els elèctrodes no puguin ésser emprats en determinacions seqüencials utilitzant més d'un elèctrode o un elèctrode i un detector d'altre tipus.¹³ Hom també ha dissenyat petites cel·les potenciomètriques per a adequar-hi elèctrodes, en contacte amb fluxos continus (*vid.* fig. 2); però, almenys aparentment, no ha estat estudiada la utilització d'aquestes cel·les en detecció seqüencial o llur comportament hidrodinàmic per a aquest fi.

Els detectors tubulars, en canvi, semblen en principi més idonis, i hom hi dedica actualment més esforços. Han estat construïts alguns elèctrodes tubulars amb sensors cristal·lins i de portador mòbil; aquests darrers, de disseny complicat a causa, com ja ha estat repetit, d'incorporar una solució interna de referència.

Els sistemes de construcció d'elèctrodes selectius d'ions amb membranes emmotllades desenvolupats als nostres laboratoris han permès d'obtenir detectors potenciomètrics simples i versàtils per a mesuraments en fluxos continus.²³ Han estat construïts elèctrodes «all-solid-state» de membrana de portador mòbil de PVC, de configuració tubular.^{10, 13, 14, 23} També han estat implementats elèctrodes d'aquests tipus en configuració sandvitx,^{24, 23} de més fàcil implantació de la membrana, però solament aptes per a determinacions a final de línia de flux. Detalls gràfics d'ambdós tipus de configuracions són mostrats a les figs. 6 i 7.

Amb aquestes mateixes configuracions, hom està actualment posant a punt elèctrodes «all-solid-state» de membrana cristal·lina.^{25,26}

Algunes aplicacions efectuades

El control químic dels processos de producció i dels productes acabats és dut a terme, a les indústries del nostre País, generalment d'una forma discontinua. Això implica una presa de mostra a peu de procés i el trasllat posterior d'aquesta al laboratori d'anàlisi. Un control discontinu limita el nombre d'anàlisis a efectuar, la qual cosa qüestiona la representativitat dels resultats, per tal de poder incidir sobre l'evolució d'un procés o sobre l'acabat d'un producte. L'increment del nombre d'anàlisis implica la utilització de sistemes automatitzats *on-line*; és a dir, de sistemes que d'una forma contínua o bé periòdica, però en un temps mínim (en pocs minuts), forneixin dades sobre els paràmetres analítics.

Per a aquest fi, els sensors potenciomètrics desenvolupats són idonis, i per això han estat assajats en els nostres laboratoris per acomodar-los en últim terme a sistemes de control. Així, per exemple, hom estudia el control de paràmetres de contaminació en aigües residuals i, especialment, de subministrament públic. En efecte, en el cas de l'ió amoni, com és a bastament conegut, té interès el seu control. El sensor d'amoni desenvolupat,¹⁵ atesa la seva poca selectivitat, ha estat integrat en un sistema FIA amb un mòdul

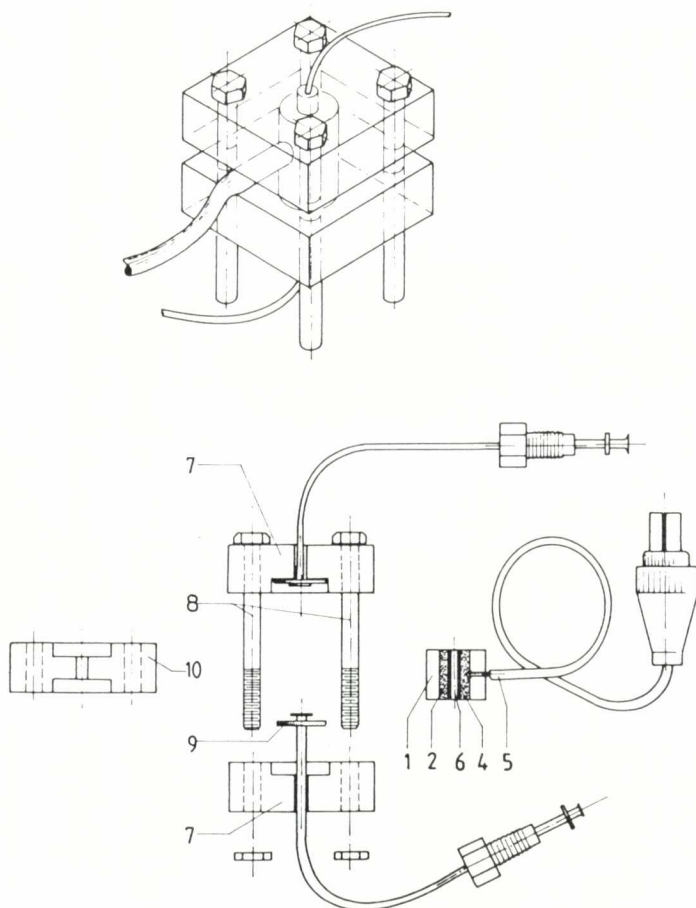


Figura 6. Disseny bàsic d'un elèctrode tubular. 1) Cos de perspex. 2) Cilindre buit d'epoxi conductor. 4) Membrana de PVC. 5) Cable connector. 6) Canal. 7) Suports de perspex. 8) Cargols. 9) Arandeles. 10) Suport adicional per a acomodar dos elements sensors opcionals. Per a més detalls, vegeu refs. 23 i 13.

de difusió gasosa. La mostra de control és injectada periòdicament en un flux portador alcalí, on l'ió esmentat és transformat en amoníac, el qual es difon a través d'una membrana cap un altre flux continu àcid, on finalment és detectat en forma d'ió amoni, sense interferències, per mitjà d'un elèctrode tubular selectiu d'ió amoni, que permet d'apreciar fins a 0,1 mg/l.

Una forma d'augmentar l'eficiència dels sistemes automatitzats, és la detecció simultània de més d'un paràmetre de la mostra. Els detectors tubulars desenvolupats per a FIA, en no distorsionar les característiques hidrodinàmiques del flux, han obert moltes possibilitats en aquesta direcció. Hom

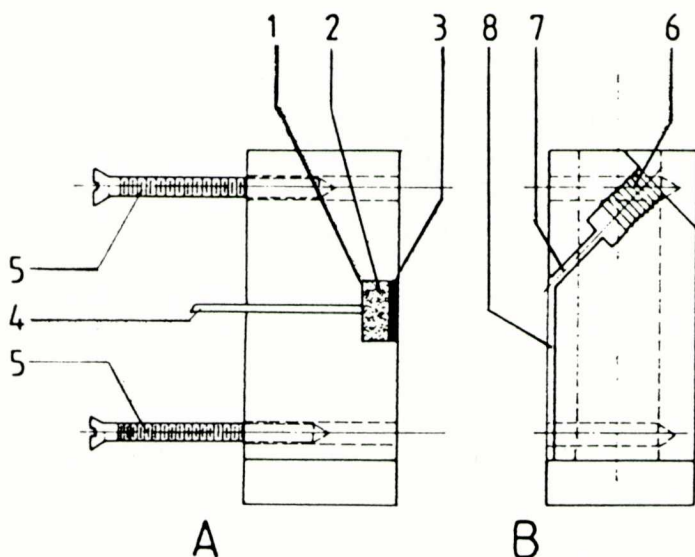


Figura 7. Disseny bàsic d'un elèctrode sandvitx. A) Bloc sensor. B) Tapa. 1) Cel·la sensora. 2) Epoxi conductor. 3) Membrana sensora. 4) Cable connector. 5) Cargols. 6) Rosca. 7) Canal d'entrada. 8) Canal intern de sortida. Per a més detalls, vegeu refs. 23 i 24.

ha desenvolupat un mètode per a la determinació simultània d'ions calci i magnesi, el primer dels quals és detectat potenciomètricament, i l'altre per espectrofotometria d'absorció atòmica.¹³ També hem proposat la detecció biparamètrica d'ions calci i nitrat, tot utilitzant dos elèctrodes tubulars connectats seqüencialment en una mateixa línia de flux.²⁷

Atès que sovint alguns paràmetres tenen un rang de variació molt ample, hom ha aplicat els elèctrodes tubulars per a restablir mètodes volumètrics clàssics en sistemes de flux. Mitjançant les tècniques de gradient en FIA, que comporten el mesurament d'una amplada de pic, i la utilització, per exemple, d'un elèctrode tubular d'ió argent, hom determina clorurs, tot injectant mostres d'aigua, en un flux portador d'ió argent de molt baixa concentració.²⁸ D'aquesta forma poden ésser determinades concentracions de clorur entre 1 i 10^{-4} M, rang en el qual sovint es troba aquest ió en tot tipus d'aigües.

Basant-se en l'experiència adquirida, hom desenvolupa un monitor multiparamètric de control a peu de procés. L'equip serà integrat per uns sistemes automatitzats de presa de mostra i d'anàlisis diverses, de tipus FIA, governats per un microprocessador.

Agraïments

Expressem el nostre agraïment a les respectives autoritats acadèmiques per una «Acció Integrada Universitària Hispano-Portuguesa» per a bescanvi de científics (1984-86). A la CIRIT (Barcelona) i a la CAICYT (Madrid) (PA85-0303) pel suport financer parcial rebut.

Part de la recerca exposada ha estat feta dins un projecte de la Secció de Ciències de l'Institut d'Estudis Catalans (2206/85/86).

El treball experimental ha estat dut a terme simultàniament als laboratoris de Química Analítica de la Universitat Autònoma de Barcelona^{a)}, de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona^{b)} i de la Facultat de Ciències de Porto^{c)}, per S. Alegret^{a)}, J. Alonso^{a)}, J. Bartrolí^{a)}, A. Florido^{b)}, J. L. Lima^{c)}, A. Machado^{c)}, E. Martínez-Fàbregas^{a)} i J. M. Paulís^{a)}.

REFERÈNCIES

1. Per a més detalls, vegeu R. P. BUCK, «Theory and Principles of Membrane Electrodes», dins H. Freiser, ed., «Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry», Nova York, Plenum Press, 1978, Vol. 1, pp. 1-142.
2. La nomenclatura utilitzada en aquest apartat segueix bàsicament la IUPAC. Vegeu «Recomanacions per a la nomenclatura dels elèctrodes selectius d'ions», dins «Compendi de la Nomenclatura de Química Analítica», Barcelona, Institut d'Estudis Catalans, 1987 (Monografies de la Secció de Ciències, núm. 4).
3. D. AMMANN, «Ion-Selective Microelectrodes», Berlin, Springer-Verlag, 1986, p. 4.
4. *Ibid.* p. 5
5. Sobre els principis de la FIA, vegeu J. BARTROLÍ i S. ALEGRET, «Anàlisi per injecció en flux. Una nova tècnica d'anàlisi automàtica de gran aplicació en química clínica», *Butll. Soc. Cat. Cièn.*, 6, 61-66 (1985).
6. W. E. VAN DEN LINDEN, *Anal. Chim. Acta*, 179, 91 (1986).
7. G. J. MOODY, R. B. OKE i J. D. R. THOMAS, *Analyst*, 95, 910 (1970). Vegeu també G. J. MOODY i J. D. R. THOMAS, «Poly(vinyl chloride) Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes», dins H. Freiser, ed., ref. 1, pp. 287-310.
8. H. FREISER, «Coated Wire Ion-Selective Electrodes», dins H. Freiser, ed., ref. 1, Vol 2, pp. 85-106; R. W. CATTRAL i I. C. HAMILTON, «Coated Wire Ion-Selective Electrodes», dins J. D. R. Thomas; «Ion-Selective Electrodes Reviews», Oxford, Pergamon Press, 1984, Vol. 6, pp. 125-172.
9. a) J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «Resumos IV Reunião Nacional de Electroquímica», Braga, Portugal, 1983. Vegeu també:

- b) *Portugal. Electrochim. Acta.*, 3, 311 (1985), i c) *Analyst*, 111, 799 (1986).
10. J. L. F. C. LIMA, A. A. S. C. MACHADO, A. FLORIDO, S. ALEGRET i J. M. PAULÍS, «Nitrate-selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy», *Quím. Anal.*, 4, 245 (1985).
 11. S. ALEGRET, J. ALONSO, J. BARTROLÍ, J. M. PAULÍS, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «Flow-through tubular PVC matrix membrane electrode without inner reference solution for flow injection analysis», *Anal. Chim. Acta*, 164, 147 (1984).
 12. S. ALEGRET, A. FLORIDO, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «Perchlorate selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically conductive epoxy», *Quím. Anal.*, 5, 36 (1986).
 13. J. ALONSO, J. BARTROLÍ, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «Sequential flow-injection determinations of calcium and magnesium in waters», *Anal. Chim. Acta*, 179, 503 (1986).
 14. S. ALEGRET, J. ALONSO, J. BARTROLÍ, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «All-solid-state PVC membrane flow-through potassium electrode based on valinomycin», dins J. L. AUCOUTURIER *et al.*, eds., «Proceedings 2nd International Meeting on Chemical Sensors», Talence, Bordeaux Chemical Sensors, 1986, pp. 751-754.
 15. Treball en progrés. Vegeu S. ALEGRET, A. ALONSO, J. BARTROLÍ i E. MARTÍNEZ-FÀBREGAS, «Aplicación de un detector potenciométrico en un sistema FIA para el análisis de ión amonio en aguas», «Resumos X Encontro anual da Sociedade Portuguesa de Química», Porto, 1987.
 16. Treball en progrés. Vegeu S. ALEGRET, E. MARTÍNEZ-FÀBREGAS, J. M. PAULÍS, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «Some tentative approaches to the preparation of phenylmercury(II) ion selective electrodes», dins J. L. AUCOUTURIER *et al.*, «Proceedings 2nd International Meeting on Chemical Sensors», Talence, Bordeaux Chemical Sensors, 1986, pp. 507-510.
 17. A. K. COVINGTON, ed, «Ion-Selective Electrode Methodology», Boca Raton, CRC Press, 1979, pp. 131-250.
 18. J. L. F. C. LIMA, A. A. S. C. MACHADO, J. M. PAULÍS i S. ALEGRET, «Construcción de un electrodo selectivo para catión plata(I) de membrana heterogénea con soporte de perspex», «Resúmenes VI Reunión Grupo Electroquímica», RSEQ, Múrcia, 1983.
 19. S. ALEGRET, J. L. F. C. LIMA, A. A. S. C. MACHADO, E. MARTÍNEZ-FÀBREGAS i J. M. PAULÍS, «A new procedure for construction of mouldable shape membrane ion-selective electrodes accommodating crystalline sensors dispersed in epoxy resin», *Quím. Anal.*, en premsa.
 20. S. ALEGRET, A. FLORIDO, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «Iodide and bromide selective electrodes with epoxy based heterogeneous membranes», *Quím. Anal.*, en premsa.
 21. Treball en progrés.

22. J. RUZICKA, E. H. HANSEN i E. A. ZAGATTO, *Anal. Chim. Acta*, 88, 1 (1977); 90, 365 (1977).
23. S. ALEGRET, J. ALONSO, J. BARTROLÍ, A. A. S. C. MACHADO, J. L. F. C. LIMA i J. M. PAULÍS, «Construction of equipment for potentiometric determinations in flow injection analysis», *Quím. Anal.*, en premsa.
24. S. ALEGRET, J. ALONSO, J. BARTROLÍ, J. L. F. C. LIMA, A. A. S. C. MACHADO i J. M. PAULÍS, «Flow-through sandwich PVC matrix membrane electrode for flow injection analysis», *Anal. Lett.*, 18, 2291 (1985).
25. S. ALEGRET, A. FLORIDO, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «ESI de membrana cristalina heterogénea para iodeto e sua utilização na construção de un detector tubular para FIA», «Resumos II Encontro Sociedade Portuguesa de Electroquímica», Ofir, 1986.
26. S. ALEGRET, A. FLORIDO, J. L. F. C. LIMA i A. A. S. C. MACHADO, «Construcción y evaluación de un electrodo selectivo a ión bromuro de configuración tubular para FIA», «Resumos X Encontro anual da Sociedade Portuguesa de Química», Porto, 1987.
27. J. ALONSO, J. BARTROLÍ, A. A. S. C. MACHADO i J. L. F. C. LIMA, «Determinación de calcio y nitrato en aguas mediante un sistema FIA biparamétrico con ISE de flujo», 1^{er} Encontro Galego-Portugués de Química, Santiago de Compostella, 1985.
28. Treball en progrés.