

Sumari

| | |
|--|-----------|
| SUMARI | 1 |
| A. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA ELECTRO-ANALÍTICA | 3 |
| B. POTENCIOMETRIA | 13 |
| C. ELECTRODES SELECTIUS D'IONS | 26 |
| D. MEMBRANES POTENCIOMÈTRIQVES | 33 |
| E. SENSOR QUÍMIC | 26 |
| F. TECNOLOGÍA THICK-FILM O DE CAPAS GRUESAS | 4 |
| G. ESTUDI DELS ELÈCTRODES COMERCIALS | 30 |
| H. METODOLOGIES POTENCIOMÈTRIQVES | 39 |
| BIBLIOGRAFIA | 43 |



A. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA ELECTRO-ANALÍTICA

La química electroanalítica engloba un grup de mètodes analítics quantitius bastants en les propietats elèctriques d'una dissolució de l'analit quant forma part d'una cel·la electroquímica.

Les avantatges que té aquests mètodes són:

- Les mesures electroanalítiques son normalment específiques per un estat d'oxidació particular d'un element.
- La instrumentació es relativament barata.
- Proporciona informació sobre les activitats en comptes de la concentració de les espècies químiques.

A.1. Principis d'electroquímica

La matèria es compon de partícules carregades elèctricament, per tant es possible convertir la energia química en energia elèctrica i al revés. L'estudi d'aquest processos de interconversió es una part important de l'electroquímica, la qual té a veure amb la relació entre energia elèctrica i canvi electroquímic.

L'electroquímica és l'estudi dels fenòmens químics que van associats amb el pas d'un corrent elèctric. Per tant fa referència a reaccions químiques en les quals hi ha una transferència d'electrons, aquestes reaccions son les anomenades reaccions d'oxidació-reducció (REDOX).

A.1.1. Concepte d'òxidació-reducció

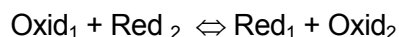
Les reaccions redox son aquelles en les que hi ha una transferència d'electrons d'un àtom a un altre, el que implica una variació en el número d'oxidació dels àtoms que reaccionen.

En una reacció redox hi ha sempre una substància que es redueix (**oxidant**) i la substància que s'oxida (**reductor**). L'oxidant es la substància que guanya electrons, mentre que el reductor es la substància que els perd.

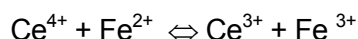
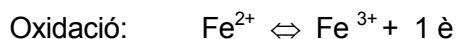
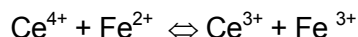
En la **reacció d'oxidació** té lloc el procés de pèrdua d'electrons per part d'una espècie, mentre que en la **reacció de reducció** del procés es a on es guanyen els electrons. Una reacció d'oxidació-reducció es aquella en la que es transfereixen electrons d'un reactiu al altre.



Cada una d'aquestes reaccions es una semireacció, mentre que en la reacció global tindrem:



Un exemple es la següent reacció:



A.2. Cel·les electroquímiques

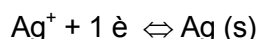
Una cel·la electroquímica consisteix en dos conductors anomenats elèctrodes, cada un d'ells submergit en una solució adequada d'electrolit. Perquè circuli una corrent en una cel·la, es necessari:

- 1) Que els elèctrodes es connectin externament mitjançant un conductor metàl·lic
- 2) Que les dues solucions d'electrolit estiguin en contacte per permetre el moviment dels ions d'un a l'altre.

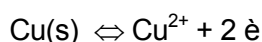
Les dues dissolucions estan unides per un pont sali, que consisteix en un tub ple amb una dissolució saturada de clorur de potassi, o a vegades d'algun altre electrolit. La funció del pont sali es aïllar els continguts de les dues parts de la cel·la mentres es manté el contacte elèctric entre elles. L'aïllament es necessari per preveure la reacció directa entre els ions de coure i l'electrode de zinc.

Les reaccions de reducció-oxidació es poden porta a cap de dues maneres diferents. En una, la reacció es realitza amb contacte directe entre l'oxidant i el reductor en un recipient adequat. En el segon els reactius no estan en contacte directe entre si.

Un exemple del primer mètode es: submergir un tros de coure en una solució de nitrat de plata. Tindrem que els ions plata es desplacen cap al metall i es redueix:



Al mateix temps s'oxida una quantitat equivalent de coure:



La reacció global quedarà: $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu (s)} \rightleftharpoons 2 \text{Ag (s)} + \text{Cu}^{2+}$

Les reaccions oxidació-reducció la transferència d'electrons es pot porta a cap en una cel·la electroquímica, en la que l'agent oxidant i l'agent reductor estan separats físicament.

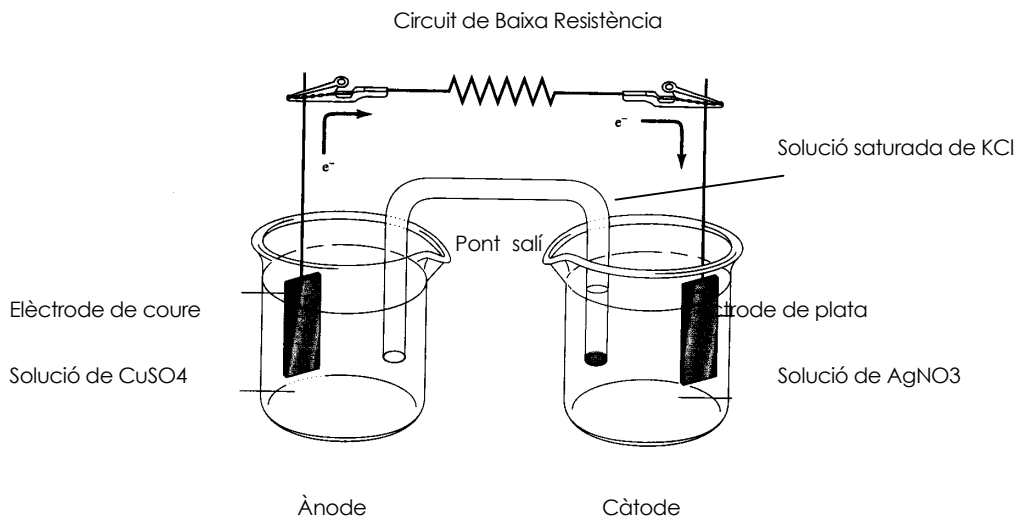


Fig. A-1. Cel·la electroquímica galvànica amb càtode i ànode separats físicament per un pont salí, però que degut a la baixa resistència del circuit extern s'acaba produint l'equilibri de la reacció.

S'observa que un pont salí aïlla els reactius, però manté en contacte elèctric entre les dues cel·les. Quant en el circuit es connecta un voltímetre d'alta resistència elèctrica, o quant els elèctrodes no estan connectats externament es diu que la cel·la forma un circuit obert i allibera tot el potencial de la cel·la. Quant es forma un circuit obert, no succeix una reacció neta en la cel·la, tot i així hi ha un potencial per realitzar una treball. El voltímetre mesura la diferència de potencial, o voltatge entre els dos elèctrodes, en qualsevol moment. Aquest potencial es conegut com el potencial de cel·la, i es una mesura de la tendència de la reacció de la cel·la fins a l'equilibri.

Una cel·la electroquímica consisteix en dos elèctrodes submergits en una solució electrolítica. Normalment les solucions en que es submergeixen els dos elèctrodes son diferents i per evitar, la reacció directe entre reactius, el que es fa es col·locar un pont salí entre les solucions.

En una cel·la electroquímica hi ha l'elèctrode a on es porta a cap la reacció de reducció, que serà l'ànode i l'elèctrode a on es porta a cap l'oxidació es l'ànode.



A.2.1. Conducció en les cel·les electroquímiques

La conducció de la càrrega es fa mitjançant tres processos diferents:

- 1.- Els electrons condueixen la càrrega dintre dels elèctrodes com el conductor extern.
- 2.- Els anions i cations condueixen la corrent dintre de la cel·la. En l'elèctrode de l'esquerra, el coure s'oxida fins a ions coure i proporciona electrons al elèctrode. En la figura es veu com els ions de coure formats s'allunyen del elèctrode de coure, qn les dissolucions el flux d'electricitat implica la migració tant d'anions com de cations. Dins del pont salí, l'electricitat es transportada per migració dels ions potassi fins a la dreta i dels ions clorur fins a la esquerra. Per tant tots els ions de les tres solucions participen en el flux d'electricitat.
- 3.- En les superfícies dels dos elèctrodes té lloc un tercer procés. Una reacció d'oxidació o una de reducció proporciona el mecanisme pel qual la conducció iònica de les solucions s'acopla amb la conducció electrònica dels elèctrodes per donar un circuit complet de moviment de càrrega.

A.2.2. Tipus de cel·les electroquímiques

Hi ha dos tipus de cel·les electroquímiques: Cel·les galvàniques o electrolítiques. També es poden classificar com a reversibles i irreversibles.

Cel·les galvàniques

Les cel·les galvàniques o voltaiques emmagatzemen energia. Generalment les bateries es fan amb varies cel·les d'aquest tipus connectades en serie per produir un voltatge mes gran que el que poden produir les cel·les senzilles. Les reaccions en els dos elèctrodes d'aquestes cel·les tendeixen a passar espontàniament i produeixen un flux de electrons desde l'ànode fins al càtode a través d'un conductor extern. Les piles galvàniques funcionen espontàniament i la reacció neta que succeeix durant la descarrega s'anomena reacció espontània de cel·la.

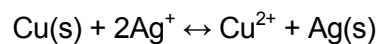
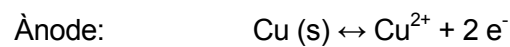
Cel·les electrolítiques



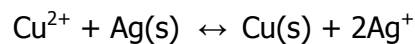
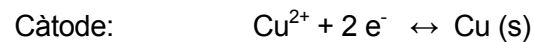
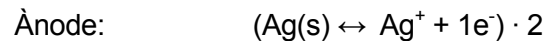
Pel contrari perquè una cel·la electrolítica funcioni, necessita una font externa d'energia elèctrica, és a dir consumeixen energia elèctrica. En la cel·la electrolítica la direcció del corrent es invers respecte a la cel·la galvànica i la reacció en els elèctrodes també son inverses. La reacció global que succeeix quant s'aplica un voltatge mes gran al de la cel·la galvànica es contraria a la reacció espontània de la cel·la.

Si suposem una cel·la en la qual hi ha un elèctrode de coure submergit en una solució de sulfat de coure 1M, i un altre elèctrode de plata submergit en una solució de nitrat de plata 1M, les reaccions que es produirien en la cel·la serien:

Cel·la galvànica (Espontània)



Cel·la electrolítica



El cas anomenat és una cel·la reversible, en la que s'inverteix el sentit de la reacció electroquímica quant canvia la direcció del flux d'electrons.

En un cel·la irreversible, el canvi de la direcció de la corrent ocasiona semireaccions totalment diferents en un o en ambos elèctrodes.

A.2.3. Representació esquemàtica de les cel·les.

Les cel·les electroquímiques normalment es representen de la següent forma,

Ànode | Electrolit anòdic || Electrolit catòdic | Càtode

En l'exemple;

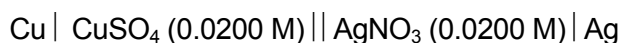
$\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (0.0200 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^{+} (0.0200 \text{ M}) \mid \text{Ag}$



Per conveni, l'ànode i la informació amb respecte a la solució amb la qual està en contacte s'escriu a l'esquerra, i el càtode a la dreta.

Una sola línia vertical indica un límit de fases, o interfase, en les que es produeix un potencial. En aquest exemple, la primera línia vertical indica que es desenvolupa un potencial en el límit de fases entre l'elèctrode de coure i la solució sulfat de coure. La doble línia vertical representa el límit de dues fase, cadascuna en l'extrem d'un pont salí. En cada una d'aquestes interfases es desenvolupa un potencial d'unió líquida. Aquest potencial es el resultat de les diferents velocitats amb que es desplacen els ions en els compartiments de cel·la i el pont sali a través de les interfases.

Una altre manera de representar es :



A.3. Potencial d'elèctrodes

La diferència de potencial que es desenvolupa entre els elèctrodes de la cel·la es una mesura de la tendència de la reacció a portar-se a cap desde un estat de no equilibri fins a la condició d'equilibri.

El potencial de la cel·la és la diferencia dels potencials de cada un dels elèctrodes tot considerant negligible el valor del potencial d'unió líquida:

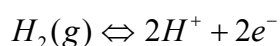
$$E_{\text{cel·la}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$$

Cada un d'aquest potencial de semicel·la no corresponen a valors absoluts degut a que un potencial d'elèctrode és en realitat una diferència de potencial entre l'elèctrode en qüestió i un elèctrode de referència.

Aquest elèctrode de referència ha de ser fàcil de fabricar, reversible i reproduïble.

El primer elèctrode de referència que es va utilitzar va ser l'elèctrode estàndard d'hidrogen (EEH), encara que no es el més pràctic d'utilitzar.

La semireacció que es dona es :



Per conveni, al potencial estàndard d'hidrogen se li assigna un valor de 0.000 V a totes les temperatures. Com a conseqüència, qualsevol potencial que es desenvolupi en una cel·la



formada per un EEH i algun altre elèctrode, es deurà exclusivament a aquest últim. Per exemple en la plata tindrem

$$E_{\text{cel·la}} = E_{\text{dreta}} - E_{\text{esquerra}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{EEH}} = E_{\text{Ag}} - 0.000 = E_{\text{Ag}}$$

A.3.1. Potencial d'elèctrode i potencial estàndard d'elèctrode

Un potencial d'elèctrode es defineix com el potencial d'una cel·la que consti del elèctrode en qüestió, com el elèctrode de la dreta, i l'elèctrode estàndard d'hidrogen, com l'elèctrode de l'esquerra.

Un potencial d'elèctrode, és en realitat, el potencial d'una cel·la electroquímica que té un elèctrode de referència ben definit

El potencial estàndard d'elèctrode, E^0 , d'una semireacció es defineix com el seu potencial d'elèctrode quant les activitats de tots els reactius i dels productes sigui igual a la unitat. El potencial estàndard d'elèctrode és una constant física important que proporciona informació quantitativa respecte a la força impulsora de la reacció d'una semicel·la. Així els trets més significatius son:

- El E^0 és una quantitat relativa (és la diferència de potencial respecte el EEH).
- El E^0 per a una semireacció pren referència sols a una reacció de reducció
- El E^0 mesura la força relativa que tendeix a dirigir la semireacció des de un estat en que els reactius i els productes tenen una activitat de 1, cap a un estat en que els reactius i els productes assoleixen les seves activitats d'equilibri, en relació amb els EEH-
- El E^0 és independent del nombre de mols de reactius i productes de semireacció.
- Un potencial d'elèctrode positiu indica que la semireacció en qüestió es espontània respecte a la semireacció del EEH.
- El E^0 depèn de la temperatura

Per conveni IUPAC es considera que el potencial d'elèctrode es reserva exclusivament per a descriure les semireaccions escrites en el sentit de la reducció. Hi ha una taula en la qual es recullen els potencial estàndard de reducció de diferents espècies en relació al EEH.



Una cel·la formada per dos elèctrodes d'espècie diferents, es reduirà espontàniament aquella espècie que tingui un potencial estàndard de reducció major, obtenint així un potencial de cel·la positiu.

El potencial de cel·la esta relacionat amb l'energia lliure de la reacció mitjançant

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{Cel·la}}$$

A on,

“n” : és el número d'electrons transferits en la reacció i

“F” : es la constant de Faraday.

Si els reactius i els productes estan en els seus estats estàndards, el potencial de la cel·la que resulta es el que s'anomena *potencial estàndard de cel·la*. Aquesta quantitat es relaciona amb el canvi d'energia lliure per la reacció, y per tant amb la constant d'equilibri

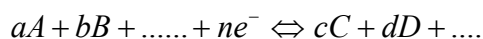
$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E_{\text{cel·la}}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{eq}}$$

On,

“R” : és la constant de gasos

“T” : és la temperatura absoluta.

Si tenim en compte que les concentracions de les espècies en una semicel·la afecten al potencial de l'elèctrode, per una semireacció reversible:



es pot obtenir a partir de l'anterior equació, una equació que ens determini un potencial per unes concentracions de reactius i productes determinats

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

on,

“n” : és el número d'electrons transferits en la reacció

“F” : es la constant de Faraday.

“R” : és la constant de gasos, 8.314 J / K·mol

“T” : és la temperatura, K

a, b, c, d,...: nombre de mols de cada espècie

A, B, C, D,...:activitat (concentració) de cada espècie



Tot substituir els valors numèrics i especificant la temperatura de 25 °C , obtenim l'equació de Nernst

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \cdot \ln \frac{[C]^e [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Aquesta equació ens permet conèixer el potencial de l'elèctrode d'una semireacció a unes concentracions determinades de les espècies.



B. POTENCIOMETRIA

La potenciometria és un mètode electroanalític, basat en el fenomen de la interfase. Es base en les mesures de potencial de les cel·les eletroquímiques en absència de corrent (mètode estàtic).

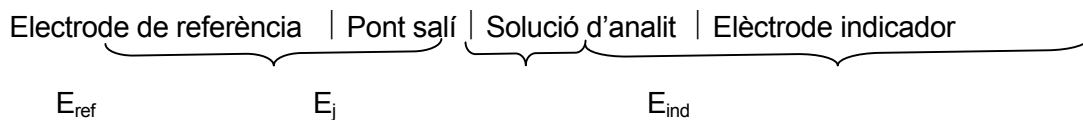
Els mètodes potenciomètrics d'anàlisis es basen en les mesures del potencial de cel·les electroquímiques en ausència de corrents apreciables.

A principis de segle passat s'utilitzava per a la detecció de punts finals en mètodes volumètrics d'anàlisis. D'origen més recent son els mètodes en els que les concentracions dels ions s'obté directament del potencial d'un elèctrode de membrana selectiva d'ions. Aquest elèctrodes estan lliures de interferències i proporcionen un mitja ràpid i adequat per estimacions quantitatives de diversos cations i anions. [2]

Els equips requerits pels mètodes potenciomètrics es simple i barat i esta compost per:

- Un electrode de referencia
- Un electrode indicador
- Dispositiu per mesurar el potencial

Aquesta cel·la es pot representar :



Tot seguit es passa a explicar cadascun d'aquests potencials.

El potencial de cel·la es pot descriure segons:

$$E_{cel·la} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

B.1. Elèctrodes de referència

En les aplicacions electroanalítiques es desitjable que el potencial d'un dels electrodes sigui conegut, constant i completament insensible a la composició de la solució en estudi. Un electrode que compleix amb aquestes condicions es l'anomenat **electrode de referència**.



Juntament amb aquest electrode s'utilitza un **electrode indicador o de treball**, en la que la seva resposta depen de la concentració de l'analit.

L'electrode de referència ideal ha de ser:

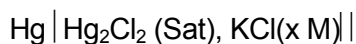
- 1) Reversible i obeeir la equació de Nersnt
- 2) Presentar un potencial que sigui constant amb el temps
- 3) Tornar al potencial original despres d'haver estat sotmes a corrents petites
- 4) Presentar poca histeris en els cicles amb les temperatures

B.1.1. Elèctrodes de calomelans

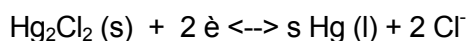
Els electrodes de referència de calomelans consisteixen en mercuri amb conectat amb un dissolució saturada de clorur de mercuri (I) i que tambe conté una concentració coneguda de clorur potassi. Les semicel·les de calomelans es poden representar de la següent forma:



Les semiceldes de calomelans es representen de la següent manera:



A on x representa la concentració molar de clorur potassi. El potencial de elèctrode per aquesta semicel·la ve determinat per la reacció :



l depèn de la concentració de clorur x. . Per tant aquest valor s'ha d'especificar en la descripció del electrode.

Elèctrode de referència es tracta sempre com un ànode.

En elèctrode de calomelans saturats (SCE), hem de tenir en comptes que el terme saturat fa referència a la concentració de KCl (que esta al voltant de 4,6) i no a la concentració de Hg_2Cl_2 .

L' inconvenient que presenta aquest electrode es el seu elevat coeficient de temperatura, es a dir quant la temperatura canvia el potencial varia lentament, degut el temps requerit perque s'estableixi l'equilibri de solubilitat pel clorur de potasi. El potencial de l'electrode de calomelans saturat a 25°C es de 0,2444 V.

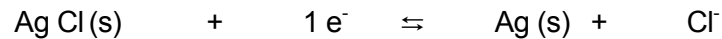


B.1.2. Elèctrodes de plata/clorur de plata

Elèctrode de referència que s'utilitza es elèctrode de plata submergit en una dissolució de clorur de potassi que ha sigut saturada de clorur de plata.

Ag | AgCl(sat), KCl (x M) ||

El potencial del elèctrode es determina mitjançant la següent semireacció:



Es pot utilitzar una dissolució de clorur potassi saturat com una de 3,5 M.

Els elèctrodes de plata/clorur tenen la ventatge de que es poden utilitzar a temperatures superiors als 60 °C, mentres que els elèctrodes de calomelans no.

Els electrodes de calomelans i els de clorur de plata en aparença externa s'assemblen bastant. Els que els diferencia es que en l'electrode de plata / clorur de plata en comptes de tenir un tub intern esta substituït per un fil de plata que esta recubert per una capa de clorur de plata; aquest fil esta submergit en una dissolució de clorur de potasi que esta saturada de clorur de plata.

Els electrodes de plata / clorur de plata presenten la aventatge de que es poden utilitzar a temperatures superior de 60°C que el de calomelans.

B.1.3. Precaució en la utilització dels electrodes de referència.

S'ha de tenir en compte les següents precaucions: El nivell dellíquid intern s'ha de mantenir sempre per sobre de la dissolució de la mostra per prevenir la contaminació de la dissolució del electrode per obturació de la unió degut a la reacció de la dissolució del analit amb els ions plata o mercuri (I) de la dissolució interna.

B.2. Elèctrodes indicadors metàl·lics

Un elèctrode indicador ideal respon ràpidament i reproduïblement als canvis d'activitat del ió de l'analit. Avui dia encara no hi ha cap elèctrode indicador específic en la seva resposta, però existeixen uns que son selectius. Hi ha dos tipus de elèctrodes indicadors: metàl·lics i de membrana. Parlarem primer dels elèctrodes indicadors metàl·lics i tot seguit dels elèctrodes de membrana.



Es poden distinguir quatre tipus d'electrodes indicadors metàlics: els electrodes de primera espècie, els electrodes de segona espècie, els electrodes de tercera espècie i els electrodes

$$E_{ind} = E_{X^{n+}/X}^0 - \frac{0.0592}{n} \cdot \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0.0592}{n} \cdot \log a_{X^{n+}} \quad (\text{Ec. B.1})$$

redox.

B.2.1. Elèctrodes de primera espècie

Aquests elèctrodes estan formats per un metall pur que està en equilibri directa amb el seu catió en solució a través d'una sola reacció, Per tant s'utilitzen per determinar l'activitat del catió derivat del metall de l'electrode.

$$E_{ind} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0.0592}{n} \cdot \log a_{X^{n+}} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0.0592}{n} \cdot pX \quad (\text{Ec. B.2})$$

Per exemple l'equilibri que s'estableix entre un metall X i el seu catió X^{n+} és:



El potencial de l'elèctrode es sol expressar com la funció p del seu catió ($pX = -\log [a^{n+}]$), per tant substituint obtenim:

Aquests electrodes no s'utilitzen per les següents raons:

- Son poc selectius, no responen sols als seus cations, sinó també a altres cations que es redueixen amb facilitat.
- Molts electrodes indicadors metàl·lics sols poden utilitzar-se amb solucions neutres o alcalines perquè es dissolen en medi àcid; com son ara els de cadmi i zinc.
- Hi han uns metalls que s'oxiden amb tanta facilitat que nomes es poden utilitzar en solucions en les que s'ha tingut que eliminar l'oxigen.
- Certs metalls mes durs com ara el ferro, el crom, cobalt i níquel no donene potencials reproduïbles.
- Els gràfics E_{ind} d'aquests electrodes en funció del pX donen pendents molt diferents de les teòriques.



Altres metalls corrents que es comporten reversiblement són la plata, el mercuri, el cadmi, el zinc i el plom.

B.2.2. Elèctrodes de segona espècie

Els metalls no només responen cap als seus propis cations: també són sensibles a l'activitat d'anions que formen precipitats poc solubles o complexos estables amb aquests cations.

Per exemple la plata pot servir com un elèctrode de segona espècie per anions halurs i pseudohalurs. Per preparar un electrode capaç de determinar l'ió clorur tant sols es necessari saturar la capa de solució d'analít adjacent al electrode de plata amb clorur de plata.

La reacció que té lloc:



Aplicant l'equació de Nernst s'obté:

$$E_{ind} = 0,222 - 0,0592 \cdot \log a_{Cl^-} = 0,222 + 0,0592 \cdot pCl \quad (\text{Ec. B.4})$$

S'observa que el signe del terme logarítmic per aquest tipus d'electrode es contrari al d'un electrode de primera especie.

B.2.3. Elèctrodes de tercera espècie

Els elèctrodes de tercera espècie són aquells en els quals l'elèctrode metàl·lic, certes circumstancies respon a un catió diferent. És el cas, per exemple, de l'elèctrode de mercuri que s'ha utilitzat per a la determinació de calci (bibliografia).

B.2.4. Indicadors metàl·lics inerts pels sistemes redox

Els elèctrodes construïts amb platí, or, paladi o altres metalls inerts serveixen com elèctrodes indicadors per sistemes d'oxidació/reducció. Aquest elèctrode inert actua com a font d'elèctrons transferits desde un sistema redox present a la dissolució. Per exemple, el potencial d'un elèctrode de platí en una dissolució que conté ions Ce (III) i Ce(IV) ve donat per:

$$E_{ind} = E^0 - 0.0592 \cdot \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$



Hem de tenir en compte que els processos de transferència d'electrons en els elèctrodes inerts es freqüentment no reversible.

B.3. Elèctrodes indicadors de membrana

Els elèctrode de membrana permeten determinacions ràpides i selectives de diversos cations i anions mitjançant mesures potenciomètriques directes. Els electrodes de membrana s'anomenen electrodes de ions (ISE) degut a l'alta selectivitat de la majoria d'aquests dispositius. També es refereixen a ells com a electrodes de plon, degut a que la seva resposta es dona normalment com a funció p, tal com pH, pCa o pNO₃.

B.3.1. Classificació de les membranes

Hi ha diversos tipus d'elèctrodes selectius d'ions que s'han desenvolupat, aquestes difereixen en la composició física i química de la membrana. El potencial que s'observa és una espècie de potencial d'unió que es forma en la membrana que separa la dissolució d'analit i la dissolució de referència.

Les membranes segons quin tipus de ions detectin tindran una composició física i química diferent. En els electrodes de membrana el potencial observat és una espècie de potencial d'unió que es forma en la membrana que separa la dissolució del analit i la dissolució de referència.

I. Elèctrodes de membrana cristalina

- Cristall únic. Exemple: LaF₃, per F⁻
- Policristalina o mescla de cristalls. Exemple Ag₂S per S²⁻ i Ag⁺

II. Elèctrodes de membrana no cristalina

- Vidre. Exemple: Vidre de silicats per Na⁺ i H⁺
- Líquid. Exemples: intercanviadors d'ions líquids per Ca²⁺ i portadors neutres K⁺
- Líquid immovilitzat en un polímer rígid. Exemple: matriu de clorur de polivinil per Ca²⁺ i NO₃⁻



B.3.2. Propietats de les membranes selectives d'ions

Aquestes membranes definides en l'apartat anterior presenten propietats comunes, les quals proporcionen la sensibilitat i la selectivitat dels elèctrodes de membrana respectes a certs cations i anions.

Mínima solubilitat:

Una propietat necessària en un medi selectiu de ions es que la seva solubilitat en dissolucions d'analit (normalment aquoses) s'aproximi a zero. Així moltes membranes estan formades per molècules grans o agregats moleculars tals com vidre de silici o resines de polímers. Els compostos inorgànics iònics de baixa solubilitat, com halurs de plata, es poden utilitzar com a membranes.

Conductivitat elèctrica

Una membrana ha de presentar algo de conductivitat encara que sigui petita. Aquesta conducció es deguda a la migració de ions senzills càrregats en l'interior de la membrana.

Reactivitat selectiva amb l'analit

Una membrana o algunes de les espècies contingudes en la matriu de la membrana han de ser capaces de enllaçar-se selectivament amb els ions de l'analit. Trobem tres tipus d'enllaços: Intercanvi iònic, cristallització i complexació.

B.3.3. L'elèctrode de vidre per les mesures de pH

Estudiem primer l'elèctrode de vidre per les mesures de pH, perquè es el més comú i després ha ens endintraem en els ISE.

Desde de principis de 1930, la manera més senzilla per mesurar el pH, ha sigut mesurant la diferència de potencial a través d'una membrana de vidre que separa la dissolució del analit d'una dissolució de referència d'una acidesa fixa.

La cel·la consisteix en un elèctrode indicador de vidre i un elèctrode de referència de plata/clorur de plata o de calomelans saturat submergit en una solució en el que el seu pH s'ha determinat. L'elèctrode indicador consisteix en una membrana de vidre prima sensible al pH posada al final d'un tub de vidre de parets gruixudes o de plàstic. El tub conté un petit volum d'àcid clorhídric diluït saturat de clorur de plata (la solució interna en alguns elèctrodes es un tampó que conté ions clorurs). En aquesta solució un fil de plata forma una elèctrode



de referència de plata/clorur de plata, que es connecta a una de les terminals d'un dispositiu per mesura el potencial. L'elèctrode de referència es connecta a l'altre terminal.

De manera que en una cel·la típica per mesurar el pH ens trobem amb dos elèctrodes de referència, un extern a l'elèctrode de vidre i l'altre intern. Tanmateix l'element sensible al pH és la prima membrana de vidre que hi ha a l'extrem inferior de l'elèctrode selectiu.



Aquesta cel·la conte dos electrodes de referència: l'electrode extern de plata/clorur de plata (ref1) i l'electrode intern de plata clorur de plata (ref2).

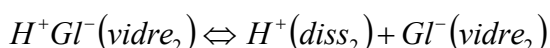
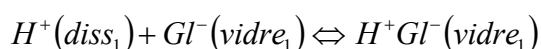
Composicio i estructura de la membrana de vidre

El vidre és una estructura de grups de silicats i els intersticis hi ha els cations per contrarestar les càrregues negatives dels silicats. Aquests cations són els que confereixen la mobilitat electrònica a través d'aquesta membrana.

La membrana de vidre s'ha de mantenir hidratada per tal que respongui al pH. No obstant, l'efecte és reversible i es recupera la resposta de l'elèctrode de vidre després de submergir-lo en aigua. El que produeix aquesta hidratació és una reacció d'intercanvi iònic entre els cations de la xarxa de vidre i els protons de la dissolució seogns



La mobilitat dels ions d'hidrogen en l'interior del capa hidratada permet la conducció de l'electricitat. Tal que



On: 1: interfase vidre/dissolució d'analit

2 : interfase dissolució interna/vidre

Producte d'aquesta mobilitat de ions es produeix un potencial, l'anomenat potencial límit, que correspon a la diferència entre els potencial de cada una del interfasee. Aquest potencial és el que varia amb el pH de la dissolució.



Com a conseqüència que les dues superfícies de la membrana no són idèntiques es genera l'anomenat potencial d'asimetria. D'aquesta manera, en l'esmentat elèctrode apareixen tres potencials: un potencial de referència intern, un potencial límit i un potencial d'asimetria.

El potencial que s'obté ve determinat per la següent equació

$$E_{ind} = L + 0.0592 \cdot \log a_1 = L - 0.0592 \cdot pH$$

on

a_1 : activitat de H^+ en la superfície externa del vidre que constitueix la membrana.

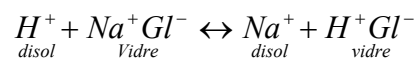
L: constant que engloba al potencial intern de referència, al potencial d'asimetria i al potencial que esdevé de l'activitat de H^+ en la superfície interna del vidre (a_2)

Aquests elèctrodes tenen problemes de a pH elevats i a pH força baixos, els anomenats errors alcalins i errors àcids. De fet, ha estat a través de conèixer l'existència d'aquests errors alcalins que s'ha pogut dissenyar diferents composicions de vidre que permeten la determinació d'altres cations com ara el Na^+ , NH_4^+ , Etc...

La higroscopicitat de les membranes de vidre

La superfície d'una membrana de vidre ha d'estar hidratada abans de funcionar com elèctrode de pH. La quantitat d'aigua implicada es aproximadament, 50 mg per centímetre cúbic. El vidre no higroscòpic no presenta funció de pH. Inclús els vidres higroscòpics perden la sensibilitat deguda al emmagatzament sobre un descant. Aquest efecte es reversible i la resposta del elèctrode de vidre es recupera després de mullar-lo.

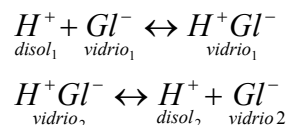
La hidratació d'una membrana de vidre sensible al pH implica una reacció de intercanvi d'ions entre els cations monovalents del enxapat cristallí i els protons de la dissolució. Aquest procés implica exclusivament als cations univalents, ja que els cations di i trivalents estan massa fortament retinguts en la estructura del silicat per canviar pels ions de la dissolució. En general, la reacció de intercanvi d'ions es poden escriure com :



Conducció elèctrica a través de la membrana



Per que una membrana de vidre serveixi com un indicador per cations ha de conduir la electricitat. La conducció en l'interior de la capa de gel hidratada implica el moviment dels ions hidrogen. Els ions sodi son els portadors de la carga en l'interior sec de la membrana. La conducció a través de la interfase dissolució/gel té lloc segons les reaccions :



A on el subíndex 1 es refereix a la interfase entre el vidre i la dissolució de l'analit i el subíndex 2 es refereix a la interfase entre la dissolució interna i el vidre.

La superfície en la que té lloc una menor dissociació es transforma en negativa respecte a l'altre superfície a on té lloc una menor dissociació. Es desenvolupa així un potencial límit E_b

$$E_b = E_1 - E_2 \quad E_b = E_1 - E_2$$

a través de la membrana. La magnitud del potencial límit depen de la relació entre les activitats de les dues dissolucions. Es aquesta diferència de potencial la que serveix com paràmetre analític en mesures potenciomètriques de pH amb un electrode de membrana.

Potencials de membrana

En una cel·la hi han dos potencials de referencia que són dels electrodes de referencia, n'hi ha un tercer que es el potencial d'unió a través del pont salí que separa l'electrode de referencia de la dissolució de l'analit. Els potencials d'unió es troben en totes les cel·les utilitzades per mesures potenciomètriques de la concentració de l'ió. El quart i el més important potencial es el potencial límit que varia amb el pH de la dissolució de l'analit.

El potencial d'un electrode de vidre té dos components: el potencial fixe d'un electrode de plata/clorur de plata i el potencial de límit que depen del pH.

Potencial límit

El potencial límit consta de dos potencials, E_1 y E_2 cada un dels quals està associat amb una de les dues interfases gel/dissolució. El potencial límit es simplement la diferència entre aquests dos potencials:

Els potencials de electrode de referencia



Així el potencial límit E_b depen només de les activitats del ió hidrogen de les dissolucions a

$$E_{ind} = E_b + E_{ref2} + E_{asi} \quad (\text{Ec. B.8})$$

ambdós cantons de la membrana. Pels electrodes de vidre de pH, l'activitat dels ions hidrogen en la dissolució interna a_2 es manté constant pel que es dedueix:

El potencial límit es llavors una mesura de l'activitat de l'ió hidrogen en la dissolució externa.

A on

Potencial de l'electrode de vidre

El potencial d'un electrode indicador de vidre E_{ind} té tres components

1. El potencial límit donat per l'equació donat per l'equació 20-12
2. El potencial de l'electrode de referencia intern de Ag/AgCl E_{ref2} .
3. El potencial d'asimetria E_{asi}

Es substitueix E_b per l'equació 5.6 obtenim:

Si després diem que L és

$$E_b = L' + 0,0592 \cdot \log a_1 = L' - 0,0592 \cdot pH \quad (\text{Ec. B.6})$$

Error alcali

$$L' = -0,0595 \cdot \log a_2 \quad (\text{Ec. B.7})$$



Els electrodes de vidre responen a la concentració tant de l'ió hidrogen com dels ions metalls alcalins en dissolucions bàsiques.

Tots els cations monovalents indueixen a error alcali, que la seva magnitud depen tant del catió en qüestió com de la composició de la membrana de vidre.

L'error alcalí es pot explicar suposant un equilibri de intercanvi entre els ions hidrogen de la

$$E_{ind} = L + 0,0592 \cdot \log a_1 + E_{ref2} + E_{asi} \quad (\text{Ec. B.9})$$

superfície del vidre i els cations de la dissolució.

Coeficients de selectivitat

$$L = L' + E_{ref2} + E_{asi} \quad (\text{Ec. B.10})$$

L'efecte d'un ió metàl·lic alcali sobre els potencials a traves de la membrana pot pendres amb consideració introduint un terme adicional a l'equació 5.6

A on $k_{H,B}$ es el coeficient de selectivitat del elèctrode i a_1 és l'activitat del ió metàl·lic alcalí. Aquesta equació no nomes s'aplica a als elèctrodes indicadors de vidre, sino que també s'aplica a tots els altres tipues de electrodes de membrana. Els coeficients de selectivitat van desde zero (no hi ha interferència) fins a valors superiors a la unitat.

El producte $k_{H,B}$ per l'elèctrode de vidre de pH es normalment petit respecte a a_1 sempre i quant el pH sigui inferior a 9. En canvi a valors a pH elevats i concentracions elevades d'un ió carregat monovalent, aquest terme te una importancia mes gran i s'observa un error alcalí.

B.3.4. Electrodes de vidre per altres cations

L'error alcalí en els primers electrodes de vidre va donar lloc a investigacions sobre l'efecte de la composició de la membrana en la magnitud d'aquest error. Aquest error ha permetes el desenvolupament de vidres ens els que l'error alcalí es despreciables per sota de aproximadament un pH de 12.

Tambe ha donat lloc a estudis de composicions de vidre que permeten la determinació de diferents cations que no son l'hidrogen. Aquesta aplicació requereix que l'activitat del ió hidrogen a_1 de la equació. Sigui despreciable respecte a $k_{H,B}$; en aquestes circumstancies el



potencial es independent de pH i en el seu lloc es funció de Pb. La incorporació de Al_2O_3 o B_2O_3 en el vidre dona l'efecte desitjat

B.3.5. Electrodes de membrana cristalina

Les membranes cristalines es fabriquen a partir d'un compost iònic o una mescla homogenia de compostos iònics. En alguns casos la membrana es talla d'un únic cristall; en altres, es formen discos a partir de sòlids cristalins finament pulveritzats mitjançant pressions elevades o per fusió. Una membra típica té un diàmetre de 10 mm i un gruix de 1 o 2 mm. Per formar un elèctrode, la membrana es disposa al final d'un tub fet d'un plàstic químicament inert com el Tefló o el clorur de polivinil.



C. ELECTRODES SELECTIUS D'IONS

C.1. Definició

Els elèctrodes selectius d'ions (ion-selective electrodes, ISEs) són un tipus de sensors químics potenciomètrics ja que sobre llur superfície té lloc un procés de reconeixement químic, que condueix a la formació d'un potencial interfacial entre la solució i l'elèctrode.

Aquest dispositius electroquímics estan basats en el comportament que presenten les anomenades membranes selectives d'ions, un tipus de membranes passives¹ on el material transportat pot ser tant divers com espècies neutres o carregades, ions simples i, fins i tot, electrons (o forats). Si aquest procés es verifica a intensitat de corrent nul·la, la dificultat en el transport presentat per les membranes es tradueix 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 (o concentració).

L'estructura de la membrana, la seva classe i les propietats fisicoquímiques dels setis bescanviadors d'ions determinarà la selectivitat de la membrana, la qual es podrà manifestar tant sobre els contra-ions com sobre els co-ions².

La resposta dels ISEs pot ser descrita de forma convenient mitjançant l'equació de Nikolski-Eisenman. La resposta que ocasionen, per tant, relaciona el potencial mesurat amb el logaritme de l'activitat de l'ió determinat, present a la solució.

Cal diferenciar els electrodes selectius d'ions dels corresponents elèctrodes convencionals, classificats en les següents classes o espècies.

- ✓ Classe 0: metalls inerts usats en cel·les electrolítiques d'oxidació-reducció. Idealment aquest materials bescanvien electrons reversiblement amb els components de la solució i no estan subjectes a processos d'oxidació o corrosió.

¹ Les membranes passives són considerades com a zones de l'espai que separen dues fases, de forma tal que el transport entre aquestes és en certa extensió, modificat o inhibit en comparació amb el transport que ocorreria si les fases estiguessin en contacte directe.

² Tant els contra-ions com els co-ions són espècies carregades mòbils no restringides a la fase membrana. Els primers presenten càrrega contrària a la membrana, els segons idèntica.



- ✓ Classe 1: El sistema metall|ió metàl·lic, basat en el bescanvi reversible d'ions metàlics procedents d'un metall submergit en els seus propis ions.
- ✓ Classe 2: sistema reversible format pel conjunt metall|sal insoluble del metall|anió de la sal insoluble.
- ✓ Classe 3: sistema format per metall|sal metàl·lica o complex soluble|sal o complex del segon metall|catió del segon metall

Els electrodes selectius d'ions tenen en comú, respecte els anteriors:

- a) La resposta es fonamenta en la diferència de potencial que s'estableix entre les dues cares d'una membrana com a conseqüència d'una permeabilitat selectiva cap a un ió. Aquesta membrana separa dues solucions de diferent activitat de l'espècie a determinar, sent una d'elles de concentració coneguda.
- b) La diferència de potencial esmentada té com a principal component el canvi d'energia associada a la transferència de massa (per bescanvi iònic, extracció, etc..) a través de la membrana. En conseqüència, aquests elèctrodes són bàsicament diferents als que impliquen una transferència electrònica.
- c) Acompleixen l'equació de Nikolski. Eisenman.

C.2. Evolució històrica –Antecedents

Dins de l'evolució dels ISEs cal destacar, per la transcendència sobre el desenvolupament posterior d'aquests sensors, algunes fites històriques. Tot seguit, i de forma cronològica, es presenten les més remarcables.

- 1897 Nernst, mitjançant un elèctrode d'hidrogen, mesura l'acidesa de solucions. El sistema elèctrode resulta inviable per a usos rutinaris i dona lloc a la recerca d'altres sistemes potenciomètrics per a la mesura del pH, com ara l'estudi dels elèctrodes de quinhidrona o d'antimoni.
- 1906 Cremer mostra la possibilitat de mesurar el pH mitjançant un elèctrode de vidre.



- 1909 Sorenson defineix l'esclaa de pH. Haber i Klemensiewicz miloren l'elèctrode de vidre fins a convertir-lo en un dispositiu d'interés pràctic. Manca, encara, el desenvolupament d'instruments mesuradors.
- 1912 Donnan realitza l'experiència de separació de proteïnes d'una solució salina mitjançant una membrana permeable. L'estudi de l'establiment d'una barrera de potencial a través de la membrana, degut al transport iònic no equivalent que hi té lloc, és la base d'un model de transport iònic.
- 1935-6 Beckman dissenya i comercialitza el primer pH-nmetre als Estats Units. Pràcticament al mateix temps, Radiometer a Dinamarca introdueix el seu propi pH-metre.
- 1936-7 Tendeloo i Kolthoff preparen materials selectius (halurs d'argent) per a elèctrodes que responen a halurs, mostrant que la membrana cristal·lina resultant, col·locada entre dues solucions Ag^+ , complia la llei de Nernst respecte a aquest ió.
- 1937 Nikolski presenta l'expressió, que en l'actualitat rep el seu nom, que modelitza el funcionament dels elèctrodes selectius. De vegades, l'aparició d'aquest treball teòric és considerat com l'inici de l'era dels ISEs [171]
- 1957 Eisenman desenvolupa l'expressió de Nikolski i formula la nova expressió que es considera com la base de la teoria moderna dels ISEs i del concepte de selectivitat potenciomètrica. També publica els efectes de la composició de les membranes de vidre sobre la selectivitat a Na^+ i K^+ . Stow realitza el primer disseny d'elèctrodes sensibles a gasos, determinant CO_2 dissolt en sang.
- 1961 Pungor desenvolupa ISEs per a halurs mitjançant membranes sòlides heterogènies de polisiloxà.
- 1966 Frant i Ross presenten l'elèctrode selectiu a F^- , compost d'un monocristall de fluorur de lantà. Orion desenvolupa l'elèctrode de sulfurs, basats en la formació de discs d' Ag_2S per pressió.
- 1966-7 Simon, en Suïssa, desenvolupa un nou grup de lligands electroactius, els anomenats transportadors neutres, que donen lloc a l'elèctrode de K^+ basat en valinomicina, patentat en 1969.
- 1967 Ross presenta un ISE per a l'ió Ca^{2+} , alhora que introdueixen un nou concepte: els elèctrodes de membrana líquida, en els que els ionòfors s'immobilitzen



sobre suports porosos.

- 1968 Frant i Ross introdueixen l'ús del TISAB per a la mesura d'ió fluoror, mostrant la relació entre la resposta del sensor i la seva interacció amb la solució a mesurar.
- 1969 Guilbaut proposa un nou elèctrode selectiu enzimàtic, que inclou un elèctrode selectiu a un ió produït per una reacció enzimàtica. Aquests dispositius van inspirar tota una futura generació de biosensors electroquímics.
- 1970 Moody i Thomas posen a punt un suport pràctic per als elèctrodes de membrana líquida: la membrana de PVC plastificada [110].
- 1971 Cattrall i Freiser [172] presenten els elèctrodes de fil recobert (coated wire electrode, CWE), fixant el sensor dispers en PVC sobre un material conductor (Pt). Ruzicka [173] desenvolupa els anomenats Selectrode™ (nom enregistrat per Radiometer), una sèrie d'elèctrodes d'estat sòlid amb suport de grafit tractat en contacte directe amb una superfície electroactiva.
- 1975 Amman sintetitza el transportador ETH1001, base de molts del elèctrodes selectius actuals de Ca^{2+}
- 1976 Primera comissió de la IUPAC sobre la selectivitat dels ISEs.
- 1983 Lima i Machado empren resines d'epoxi incloent argent com a suports conductors sobre els que es dipositen membranes de PVC, donant lloc a tot un desenvolupament posterior d'elèctrodes all-solid-state, sense solució interna de referència. Orion Research introdueix en el mercat els elèctrodes de vidre Ross™, que eliminen la histèresis tèrmica i presenten menys deriva i un temps de resposta més curt.
- 1995 Segona comissió de la IUPAC sobre la selectivitat dels ISEs. Es proposa el mètode dels potencials equivalents [95].
- 1997 La IUPAC dona a conèixer les Regles Definitives, sobre nomenclatura analítica, incloent l'anàlisi electroquímica [167].

C.3. Classificació dels electrodes

C.3.1. Electrodes primaris



Electrodes cristal·lins

Els elèctrodes cristal·lins contenen ions mòbils d'un signe i setis fixos del signe oposat. Poden ser de membrana homogènia o heterogènia. En els primers la membrana és un material cristal·lí preparat, ja sigui a partir d'un únic compost o d'una mescla homogènia de components. Els electrodes de membrana heterogènia, per contra, estan formats per una substància activa, o una mescla de substàncies actives, mesclades amb una matriu inerta, com goma de silicona o PVC, o aplicades sobre grafit hidrofobitzat o resina epoxi conductora, per tal d'obtenir una membrana sensora, la qual és de naturalesa heterogènia.

Elèctrodes no cristal·lins

En els electrodes no cristal·lins, un suport que conté una espècie iònica (catiònica o aniònica) o una de no carregada forma la membrana selectiva d'ions, la qual usualment és interposada entre dues solucions aquoses. El suport pot ser macroporós o no porós. Aquest electrodes exhibeixen una resposta deguda a la presència del material bescanviador d'ions en la membrana. Dins d'aquest grup hi podem diferenciar entre els elèctrodes de matriu rígida i el elèctrodes de portador mòbil, encara que hi poden existir certs punts en comú.

Els **elèctrodes de matriu rígida** són elèctrodes selectius en els quals la membrana sensora és o una capa prima plimèrica amb setis fixats o un bulb de vidre prim. La composició química del suport determina la selectivitat de la membrana (com ara els elèctrodes selectius d'ió hidrogen o de catió monovalent).

Els **elèctrodes de portador mòbil** se subclassifiquen en relació a la naturalesa de la càrrega del portador. Així es distingeixen entre:

- ✓ Carregats positivament: Cations voluminosos, els quals quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert, forneixen unes membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels anions.
- ✓ Carregats negativament: Agents complexans o anions voluminosos, els quals, quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert, forneixen membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels cations
- ✓ Portadors no carregats: Elèctrodes basats en solucions de portadors moleculars de cations o anions, els quals poden ser emprats en preparacions de membranes que presenten sensibilitat i selectivitat cap a determinats cations i anions.
- ✓ Amb parells iònics: Cert tipus d'elèctrodes polimèrics plastificats contenen un parell iònic hidrofòbic dissolt que responen a certs components de la solució o als ions del parell iònic de la membrana.



Els **elèctrodes de portador mòbil** se subclassifiquen en relació a la naturalesa de la càrrega del portador. Així es distingeixen entre:

- ✓ **Carregats positivament:** Cations voluminosos (com ara sals d'amoni quaternari o sals de complexos de metalls de transició, tals com els derivats de l'1,10-fenantrolina), els quals quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert (com ara polipropilè carbonat o PVC), forneixen unes membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels anions.
- ✓ **Carregats negativament:** Agents complexans (com els del tipus $(RO)_2PO_2^-$) o anions voluminosos (com l'anió tetra-p-clorofenilborat), els quals, quan es dissolen en un solvent orgànic apropiat i són introduïts en un suport inert (com ara polipropilè carbonat o PVC), forneixen membranes que són sensibles als canvis d'activitat dels cations
- ✓ **Portadors no carregats:** Elèctrodes basats en solucions de portadors moleculars de cations (com ara els antibiòtics ionofòrics, compostos macrocíclics o altres agents segrestants) o anions (per exemples certs agents formadors d'aductes, tals com alguns compostos orgànometàl·lics d'estanys o les profirines), els quals poden ser emprats en preparacions de membranes que presenten sensibilitat i selectivitat cap a determinats cations i anions.
- ✓ **Amb parells iònics:** Cert tipus d'elèctrodes polimèrics plastificats (PVC) contenen un parell iònic hidrofòbic dissolt (com ara una sal que incorpora el tetrafenilborat o un catió de tetraalquilamoni que actua com a bescanviador aniònic) que responen a certs components de la solució o als ions del parell iònic de la membrana

Aquests elèctrodes han estat àmpliament investigats. En la taula següent es mostra una selecció d'elèctrodes selectius habituals, en relació als ionòfors que contenen.

C.3.2. Elèctrodes compostos

Elèctrodes sensibles a gasos

Els electrodes sensibles a gasos són una sèrie de sensors compostos d'un elèctrode indicador i un de referència, i d'una membrana permeable a gasos o d'una cambra d'aire que separa la solució a assajar d'una pel·lícula de solució intermediària, la qual és mantinguda entre la membrana de separació i la de l'elèctrode sensible als ions o bé es col·locada sobre la superfície de l'elèctrode mitjançant un agent humectant. Aquesta solució intermediària interacciona amb l'espècie gasosa de forma tal que se li produeixi un canvi en algun



paràmetre mesurable (Per exemple el pH). Aquest canvi, recollit per l'elèctrode selectiu d'ions, és proporcional a la pressió parcial de l'espècie gasosa en la mostra.

Elèctrodes enzimàtics

En els electrodes de substrat enzimàtic, un elèctrode selectiu d'ions és cobert amb una capa que conté un enzim, el qual causa una reacció amb una substància orgànica o inorgànica (substrat) i produeix una espècie a la qual respon l'elèctrode.



D. MEMBRANES POTENCIÒMETRIQUES

D.1. L'equació de NIKOLSKI- EISNMAN

És conegut que quant un metall M és introduït en una solució que conté els seus propis ions M^{z+} , els quals poden bescanviar-se amb la superfície metàl·lica, es desenvolupa un potencial elèctric sobre aquesta superfície (Figura de sota)

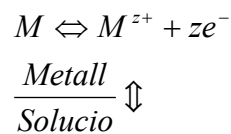


Figura : establiment del potencial interfacial entre el metall i la solució que conté ions del mateix.

El potencial generat en aquesta reacció (E) depèn de l'activitat dels ions metàl·lics en la dissolució i del nombre d'electrons implicats en el procés, de forma que:

On

$$E = E^0 + \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \right) \cdot \ln a_M^{z+} \quad (\text{Ec. D.1})$$

E és el potencial de l'elèctrode (volts)

$\ln a_M^{z+}$ és el logaritme neperià de l'activitat dels ions metàl·lics M^{z+}

E^0 és el potencial estàndard de l'elèctrode (volts), que correspon al potencial de l'elèctrode quan l'activitat de l'ió metàl·lic val la unitat

R és la constant dels gasos (8,314 J / K·mol)

T és la temperatura absolutat (K)

Z és el nombre d'electrons implicats en el procés

F és la constant de Faraday (96487 C)

A 25°C u transformant el logaritme neperià a logaritme decimal, podrem escriure:



$$E = E^0 + \left(\frac{0,05916}{z} \right) \cdot \ln a_M^{z+} \quad (\text{Ec. D.2})$$

Aquesta darrera expressió és la forma més habitual de presentar l'anomenada **equació de Nernst**, la qual mostra que per a un ió monovalent ($z=1$) un canvi d'activitat corresponent a un factor de 10 hauria de produir un canvi teòric de potencial corresponent a 59.16 mV.

Les membranes potenciomètriques separen dues solucions que incorporen l'anàlit d'interés amb valors d'activitat diferents. Habitualment són dissenyades per tal que la seva resposta depengui fonamentalment a una determinada espècie (l'anomenat ió principal). La realitat és, però que el potencial que generen depèn també de la presència d'altres ions, anomenats ions interferents, que també contribueixen al potencail de membrana

Una generalització de l'equació de Nernst anterior, aplicada a les membranes potenciomètriques, és coneguda com a equació de Nikolski-Eisenman, que inclou la participació dels possibles ions interferents presents en la mateixa solució de treball. D'acord a aquesta equació:

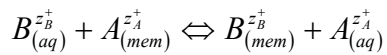
$$E = E^0 + s \cdot \log \left(a_A + \sum K_{A,B}^{pot} \cdot a_B^{z_A/z_B} \right) \quad (\text{Ec. D.3})$$

On

| | |
|-----------|---|
| E | és el potencial mesurat |
| E^0 | és el potencial constant del sistema |
| S | És el pendent (positiu per cations, negatiu per anions) |
| a_A | és l'activitat de l'ió principal |
| $K_{A,B}$ | és el coeficient de selectivitat respecte l'espècie B |
| a_B | és l'activitat de l'espècie interferent B |
| z_A | és la càrrega de l'ió principal A |
| z_B | és la càrrega de l'ió interferent B |

Considerant la fase aquosa problema i la fase membrana, i que tant l'espècie principal com la interferent són cations, la interferència de l'ió B en la membrana dependrà de l'extensió de l'equilibri





El qual vindrà determinat per la corresponent constant d'equilibri $K_{A,B}^e$.

D'acord a Diamond, el valor del coeficient de selectivitat $K_{A,B}$ depèn de les mobilitats corresponents dels ions en la fase membrana així com del valor de la constant d'equilibri $K_{A,B}^e$

$$K_{A,B} = K_{A,B}^e \cdot \left(\frac{u_B}{u_A} \right) \quad (\text{Ec. D.4})$$

On

u_B és la mobilitat de l'ió interferent B a la membrana

u_A és la mobilitat de l'ió interferent A a la membrana

La representació gràfica que obtenim de l'equació Nikolski-Eisenman és:

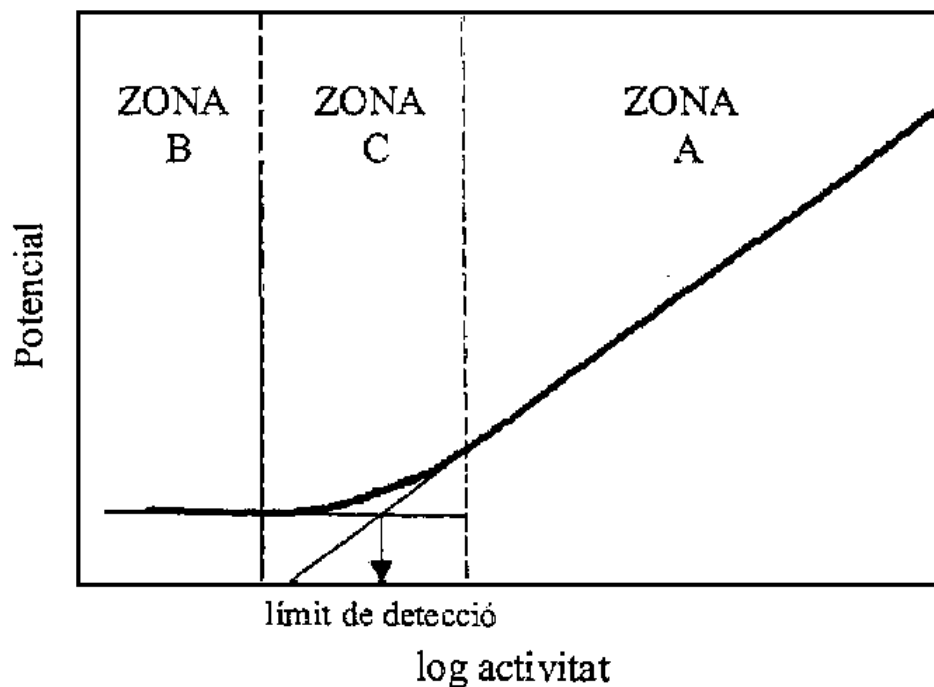


Fig. 2 Representació de l'equació de Nikolski- Eisenman



En aquesta equació, el valor del sumatori $\sum K_{A,B}^{pot} a_B^{zA/zB}$ quantifica l'error degut a la contribució de les espècies interferents. El seu valor relatiu respecte a l'aportació de l'activitat de l'ió principal determina les tres zones a considerar en al gràfica.

ZONA A: Correspon a $a_A \gg \sum K_{A,B} a_B^{zA/zB}$

La contribució dels interferents és negligible en comparació a l'ió primari. Es la part lineal ascendent de la corba de Nikolski-Eisenman. Aquesta funció lineal pot ser determinada amb un calibratge previ del dispositiu, a partir de la resposta proporcionada per diferents solucions d'activitat coneguda i la determinació dels valors E_0 i s .

La contribució dels interferents és negligible en comparació a l'ió primari. Es la part lineal ascendent de la corba de Nikolski-Eisenman. Aquesta funció lineal pot ser determinada amb un calibratge previ del dispositiu, a partir de la resposta proporcionada per diferents solucions d'activitat coneguda i la determinació dels valors E_0 i s .

En aquest cas es pot demostrar que l'activitat de l'analit en una mostra pot ser avaluada mitjançant

$$a_A = 10^{(E-E_0)/s}$$

Quan un dispositiu treballa en aquesta zona i presenta valors de sensibilitats pràcticament teòrics, hom diu que presenta una resposta nernstiana.

En aquest cas es pot demostrar que l'activitat de l'analit en una mostra pot ser avaluada mitjançant

$$a_A = 10^{(E-E_0)/s}$$

Quan un dispositiu treballa en aquesta zona i presenta valors de sensibilitats pràcticament teòrics, hom diu que presenta una resposta nernstiana.

ZONA B: Correspon a $a_A \ll \sum K_{A,B} a_B^{zA/zB}$

Aquesta part de la corba, que inclou la zona plana amb pendent nul, no és possible la determinació precisa de l'ió principal ja que la seva participació en la resposta està emmascarada per al contribució dels interferents.



ZONA C: Correspon a $a_A \approx \sum K_{A,B} a_B^{z_A/z_B}$

En aquesta part ens trobem que la contribució del conjunt de les espècies interferents és del mateix ordre a la proporcionada per l'ió principal. No resulta una zona útil analítica a no ser que es conegui amb seguretat el valor del sumatori i pugui afirmar-se, simultàneament, que aquest roman constant tant en les solucions estàndards de comparació com en les mostres problemes. En aquest cas, les solucions estàndard haurien de ser preparades amb el mateix fons interferent de la mostra.

Dues raons limiten l'ús d'aquesta zona:

D'una banda, el desconeixament sovint de la composició d'aquest fons interferent que impossibilita la preparació de solucions de comparació a

I l'altre el fet que la resposta no sigui lineal, amb valors de pendent (sensibilitat) variables i més reduïts, el que minva l'eficiència en la determinació.

La IUPAC ha presentat algunes recomanacions sobre els mètodes experimentals més adequats per poder determinar el coeficient de selectivitat. En 1975 es va acceptar: el mètode de la interferència fixa i el mètode de les solucions separades.

D.1.1. Mètode de la interferència fixa

També s'anomena de les "solucions mescaldes".

El potencial d'una cel·la constituïda per un elèctrode selectiu d'ions i un de referència, és mesurat en solucions de nivell constant d'interferència, a_B , i d'activitat diferent de l'ió primari a_A . Els valors del potencial obtinguts són representats gràficament en funció de l'activitat de l'ió primari. La intersecció de l'extrapolació de les parts lineals d'aquesta corba ens indicarà quins són els valors que han de ser emprats per calcular $K_{A,B}$ a partir de l'equació:

$$K_{A,B} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B}$$

D.1.2. Mètode de les solucions separades

El potencial d'una cel·la constituïda per un elèctrode selectiu d'ions i un de referència és mesurat en cadascuna de dues solucions separades, l'una contenint l'ió A a l'activitat a_A (però sense contenir B) i l'altra contenint l'ió B a la mateixa activitat $a_B = a_B$ (però sense



contenir A). Si els valors mesurats són E_A i E_B , respectivament, el valor del coeficient de selectivitat pot ser calculat a partir de l'equació:

$$\log K_{A,B} = [(E_B - E_A)/(0.05916/z)] + [1 - z_A/z_B] \log a_A$$

Aquest mètode solament es recomanat si l'elèctrode exhibeix una resposta nernstiana. És menys adequat que l'anterior, atès que no representa les condicions reals en què els elèctrodes són emprats.

Les limitacions d'aquest dos mètodes són: Els valors obtinguts depenen dels valors de concentració considerats i, per a solucions complexes, cal contemplar l'existència dels diversos ions interferents amb llur possible càrrega.

La IUPAC reconeix les limitacions i suggereix que el coeficient de selectivitat no ha de ser considerat com una constant física sinó com un valor, variable en funció de les condicions experimentals en què és determinat.

D.1.3. Mètode dels potencials equivalents

És independent de l'expressió de Nikolski-Eisenman i esta basat en criteris experimentals. El coeficient de selectivitat es defineix com la relació entre una variació de l'activitat de l'ió principal i un valor d'activitat de l'ió interferent. Per determinar el coeficient de selectivitat, ha de mesurar-se el canvi de potencial ocasionat per un determinat canvi en l'activitat de l'ió primari. Posteriorment, l'ió interferent ha de ser afegit a una idèntica solució de referència fins a obtenir el mateix canvi de potencial. En ambdós casos la solució de referència ha de contenir el mateix fons d'ió primari a_A . La figura següent mostra el aquest conceptet

D.2. Classificació de les membranes potenciomètriques

Hi han quatre tipus de membranes emprades normalment en els sensors químics potenciomètrics: les membranes de vidre, les que incorporen sals inorgàniques poc soluble, les enzimàtiques i les polimèriques.

D.2.1. Membranes de vidre

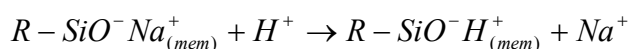
La mes coneguda es la que s'utilitza en els elèctrodes de pH, és essencialment la corresponent a un vidre de silicat de sodi obtingut mitjançant la fusió d'una barreja de Al_2O_3 , Na_2O i SiO_2 . La selectivitat d'aquesta membrana depèn fortament de la proporció d'òxid d'alumini en el vidre resultant: amb una baixa proporció la resposta és pràcticament dependent del pH, mentre que en anar augmentant la proporció d' Al_2O_3 s'incrementa la



resposta cap a ions monovalents (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ i NH_4^+), encara que sense deixar de respondre a H^+ .

Aquest vidre potser imaginat com un estructura de grups aniónics silicat, en la qual els cations monovalents poden unir-se de forma reversible. Malgrat l'elevada resistència elèctrica d'aquestes membranes (de l'ordre de $\text{M}\Omega$), la conductivitat necessària per tal d'efectuar els mesuraments es aconseguida mitjançant la mobilitat que l'ió Na^+ experimenta en elles.

Durant el procés de condicionament necessari d'aquestes membranes, té lloc la formació de grups silanol ($-\text{SiO}^-\text{H}^+$) sobre la superfície del vidre, d'acord a l'equació,



Simultàniament es considera que té lloc la formació d'una capa d'hidratació molt prima (10^{-4} a 10^{-5} mm de gruix), necessària per a que la membrana pugui realitzar la seva funció.

Quan una membrana de vidre és introduïda en un medi aquós, té lloc un procés de separació de càrrega al llarg de l'interfície vidre/aigua, el que condueix a un establiment d'una diferència de potencial.

La resposta real d'una membrana de vidre ve donada per l'expressió

$$E_{mem} = G - \beta \cdot s \cdot \log\left(\frac{a_{\text{H}^+(dins)}}{a_{\text{H}^+(fora)}}\right)$$

On G es una constant, i β és un valor que depèn de cada tipus de vidre i cada elèctrode en particular (habitualment $0.98 < \beta < 1$), s es la sensibilitat de la membrana (59.16 mV/dècada a 25°C), a_{H^+} és l'activitat de l'ió hidrogen i la constant correspon a l'anomenat potencial d'asimetria, conseqüència de les diferències existents entre les dues cares de la membrana. Aquest potencial s'asimetria és corregit experimentalment a partir del calibratge del dispositiu amb solucions patrons de pH conegut.

Aquestes membranes formen part dels coneguts dispositius per a la determinació de H^+ , Na^+ i NH_4^+ .

D.2.2. Membranes que incorporen sals inorgàniques poc solubles

Hi ha certes sals inorgàniques poc solubles en aigua que són conductores a temperatura ambient. Aquestes quan són sotmeses a processos de bescanvi iònic es un interfície sòlid/aigua provoquen l'aparició de potencial interfacials.

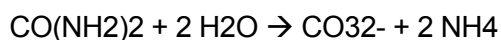


Es coneixen tres tipus de membranes basades en aquestes sals, segons es presenti en forma de monocristalls, de discs obtinguts a partir de pólvores d'una o diverses sals o , finalment, disperses sobre un aglomerant.

D.2.3. Membranes enzimàtiques

Els substrats i productes de moltes reaccions acatalitzades per enzims són espècies electroactives i es poden arribar a ser-ho amb reaccions altament específiques, per tal de produir espècies que poden ser-ho amb reaccions adients. Les membranes enzimàtiques fan ús d'aquestes reaccions altament específiques per tal de produir espècies que poden ser determinades per sensors químics potenciomètrics.

Una coneguda aplicació la constitueix el sensor potenciomètric d'urea, que emprava com a enzim la ureasa continguda en una capa de gel de poliacrilamida. Aquesta capa està situada sobre la superfície d'una membrana de vidre sensora a l'ió amoni i fixada a ella mitjançant una zarza de niló. Quan el sensor és introduït en una solució que conté urea, aquesta es difon al gel on té lloc la reacció catalitzada



L'ió amoni format és detectat per la membrana específica i finalment, la desposta mesurada es relaciona amb la concentració de la urea en la mostra mitjançant

$$E = \text{constant} + s \cdot \log [\text{urea}]$$

L'inconvenient que presenten és que tenen una desposta lenta com a conseqüència del temps necessari per tal que l'analit es difongui a la capa que conté l'enzim

D.2.4. Membranes polimèriques

Com a exemple està la membrana per a la determinació de l'activitat d'ions Ca^{2+} en solució, que va ser introduïda per Ross en 1967.

Es va utilitzar una membrana líquida. Aquesta consistia en separar una fase orgànica, que incorporava els materials electroactius, de la fase acuosa problema mitjançant una membrana porosa hidrofòbica. D'aquesta forma s'aconsegueix que la membrana, saturada del líquid orgànic, actués com a bescanviadora d'ions calci amb la solució problema.

La membrana líquida orgànica havia de complir una sèrie de requeriments com ara ser immiscible en l'aigua, tenir una baixa volatilitat, interaccionar de forma reversible amb l'ió d'interès i presentar una certa conductivitat elèctrica. Encara que van arribar a fabricar-se diversos dispositius incorporant aquest tipus de membranes líquides, no van arribar a ser



resoles certs problemes relacionats amb la seva utilització: els electrodes resultaven massa voluminosos, complicats en el procés de muntatge i sobretot, poc estables mecànicament.

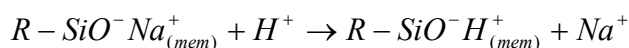
L'avenç més significatiu va tenir lloc quan Moody, Oke i Thomas en 1970 van publicar per primera vegada la preparació d'una membrana selectiva a Ca^{2+} , on la fase orgànica de la membrana líquida era immobilitzada sobre un suport inert de PVC, produint així pel·lícules que proporcionaven una desposta semblant o fins i tot superior a aquest ió, a més resultaven més manipulables i prevenien la ràpida pèrdua dels components electroactius de la membrana.

D.2.5. Membranes de vidre

La més coneguda és la que s'utilitza en els elèctrodes de pH, és essencialment la corresponent a un vidre de silicat de sodi obtingut mitjançant la fusió d'una barreja de Al_2O_3 , Na_2O i SiO_2 . La selectivitat d'aquesta membrana depèn fortament de la proporció d'òxid d'alumini en el vidre resultant: amb una baixa proporció la resposta és pràcticament dependent del pH, mentre que en anar augmentant la proporció d' Al_2O_3 s'incrementa la resposta cap a ions monovalents (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ i NH_4^+), encara que sense deixar de respondre a H^+ .

Aquest vidre potser imaginat com un estructura de grups aniònics silicat, en la qual els cations monovalents poden unir-se de forma reversible. Malgrat l'elevada resistència elèctrica d'aquestes membranes (de l'ordre de $\text{M}\Omega$), la conductivitat necessària per tal d'efectuar els mesuraments es aconsegueix mitjançant la mobilitat que l'ió Na^+ experimenta en elles.

Durant el procés de condicionament necessari d'aquestes membranes, té lloc la formació de grups silanol ($-\text{SiO}^-\text{H}^+$) sobre la superfície del vidre, d'acord a l'equació,



Simultàniament es considera que té lloc la formació d'una capa d'hidratació molt prima (10^{-4} a 10^{-5} mm de gruix), necessària per a què la membrana pugui realitzar la seva funció.

Quan una membrana de vidre és introduïda en un medi aquós, té lloc un procés de separació de càrrega al llarg de l'interfície vidre/aigua, el que condueix a un establiment d'una diferència de potencial.

La resposta real d'una membrana de vidre ve donada per l'expressió

$$E_{mem} = G - \beta \cdot s \cdot \log\left(\frac{a_{\text{H}^+(dins)}}{a_{\text{H}^+(fora)}}\right)$$



On G es una constant, i β és un valor que depèn de cada tipus de vidre i cada elèctrode en particular (habitualment $0.98 < \beta < 1$), s es la sensibilitat de la membrana (59.16 mV/dècada a 25°C), a_{H^+} és l'activitat de l'ió hidrogen i la constant correspon a l'anomenat potencial d'asimetria, conseqüència de les diferències existents entre les dues cares de la membrana. Aquest potencial s'asimetria és corregit experimentalment a partir del calibratge del dispositiu amb solucions patrons de pH conegut.

Aquestes membranes formen part dels coneguts dispositius per a la determinació de H^+ , Na^+ i NH_4^+ .

D.2.6. Membranes que incorporen sals inorgàniques poc solubles

Hi ha certes sals inorgàniques poc solubles en aigua que són conductores a temperatura ambient. Aquestes quan són sotmeses a processos de bescanvi iònic es un interfície sòlid/aigua provoquen l'aparició de potencial interfacials.

Es coneixen tres tipus de membranes basades en aquestes sals, segons es presenti en forma de monocristalls, de discs obtinguts a partir de pólvores d'una o diverses sals o , finalment, disperses sobre un aglomerant.

D.2.7. Membranes que incorporen sals inorgàniques

Hi ha certes sals inorgàniques poc solubles en aigua que són conductores a temperatura ambient. Aquestes quan són sotmeses a processos de bescanvi iònic es un interfície sòlid/aigua provoquen l'aparició de potencial interfacials.

Es coneixen tres tipus de membranes basades en aquestes sals, segons es presenti en forma de monocristalls, de discs obtinguts a partir de pólvores d'una o diverses sals o , finalment, disperses sobre un aglomerant.

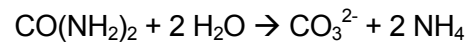
D.3. Membranes enzimàtiques:

Els substrats i productes de moltes reaccions acatalitzades per enzims són espècies electroactives o bé poden arribar a ser-ho amb reaccions altament específiques, per tal de produir espècies que poden ser-ho amb reaccions adients. Les membranes enzimàtiques fan ús d'aquestes reaccions altament específiques per tal de produir espècies que poden ser determinades per sensors químics potenciomètrics.

Una coneguda aplicació la constitueix el sensor potenciomètric d'urea, que empra com a enzim la ureasa continguda en una capa de gel de poliacrilamida. Aquesta capa està situada sobre la superfície d'una membrana de vidre sensora a l'ió amoni i fixada a ella mitjançant



una zarza de niló. Quan el sensor és introduït en una solució que conté urea, aquesta es difon al gel on té lloc la reacció catalitzada



L'ió amoni format és detectat per la membrana específica i finalment, la desposta mesurada es relaciona amb la concentració de la urea en la mostra mitjançant

$$E = \text{constant} + s \cdot \log [\text{urea}]$$

L'inconvenient que presenten es que tenen una desposta lenta com a conseqüència del temps necessari per tal que l'analit es difongui a la capa que conté l'enzim



E. SENSOR QUÍMIC

Un sensor químic és un dispositiu que respon de forma selectiva a un particular analit, en fase líquida o gasos[8], de forma que la informació química que es genera en aquest procés és convertida a un senyal físic quantificable¹ [10]. Aquest instrument, a més, sol presentar de forma habitual dimensions reduïbles.

Durant aquesta acció, té lloc una transducció d'informació química en informació del domini elèctric o òptic, d'acord a tota una possible diversitat de mecanismes físics i químics [12]. Aquesta forma particular d'actuació, de fet integració, fent que tant la reacció química com la detecció tinguin lloc en el mateix dispositiu, comporta una simplificació notable en el disseny [13]. Finalment, el mesurament del senyal resultant ha de permetre la detecció i/o la determinació quantitativa del compost químic objectiu en el si de la mostra [14].

La part receptora d'un sensor químic pot estar fonamentada en algun dels següents principis:

Físic: sense que tingui lloc una reacció química. Alguns exemples estarien basats en les mesures d'absorbància, índex de refracció, conductivitat, temperatura o canvi de massa.

Químic, on una reacció química amb la participació de l'analit dóna lloc al senyal químic analític.

Bioquímic: en el que el procés bioquímic és la font del senyal analític.

E.1. Classificació dels sensors

Poden ser òptics, electroquímics elèctrics, sensibles a massa, magnètics, termomètrics, radiomètrics. En el nostre cas el que ens interessa el sensor electroquímic.

Aquest transformen en un senyal útil l'efecte de la interacció electroquímica entre l'analit i l'elèctrode. Aquests efectes poden ser estimulats elèctricament o poden ser el resultat de la interacció espontània (en condicions d'intensitat de corrent nul·la).

Dins d'aquest grup conviuen alguns dels sensors més vells i millors coneguts com son els electrodes selectius d'ions, juntament amb dispositius basats en les darreres tecnologies en

¹ Un sensor es un dispositivo que responde de forma reversible, rápida y precisa a las variaciones de un parámetro físico o de concentración de una especie química.



microelectrònica i biosensors de transducció electroquímica. Dintre d'aquest podem diferenciar entre :

Sensors voltamperomètrics, incloent els dispositius amperomètrics, on el corrent mesurat pot ser continu o altern.

Sensors potenciomètrics: en les que el potencial de l'elèctrode indicador (Elèctrode selectius d'ions, elèctrode redox, elèctrode de metall/òxid de metall) es comparat amb el proporcionat per l'electrode de referència



F. Tecnología thick-film o de capas gruesas¹

La tecnología thick-film o de capas gruesas consiste en la utilización de una serie de técnicas que permiten construir sensores planos de estado sólido aplicando secuencialmente películas de diversos materiales (pastas o tintas) sobre un soporte o sustrato. Esta tecnología hace posible la producción masiva de sensores químicos con una buena reproducibilidad y a bajo costo [17,23]. Aunque existen variedad de técnicas de deposición (ver § 1.4.2), ésta se hace comúnmente por serigrafía (screen-printing).

1.4.1 Técnica serigráfica (screen-printing)

El proceso de fabricación varía de acuerdo a los materiales utilizados y a la aplicación del dispositivo. Es así que es difícil describir el proceso de manufactura; sin embargo y de manera muy general, se pueden distinguir el conjunto de etapas que se describen a continuación [24,25].

Una pasta conductora o dieléctrica es depositada sobre un sustrato mediante el empleo de una máscara o malla que está en contacto con el soporte, de tal manera que aquella queda impresa a través de las zonas descubiertas de la malla según el propio diseño de la máscara (figs. 1.5 y 1.6).

Una vez llevada a cabo la impresión, se procede a la evaporación de los solventes que se encuentran en la pasta. Posteriormente la muestra es sometida a un proceso de curado que normalmente es de carácter térmico y requiere temperaturas comprendidas entre los 300 y 1200 °C por lo que debe hacerse de manera gradual a fin de reducir las tensiones que pudieran provocarse en las capas depositadas al

¹ Adaptado a partir de la referencia [22].

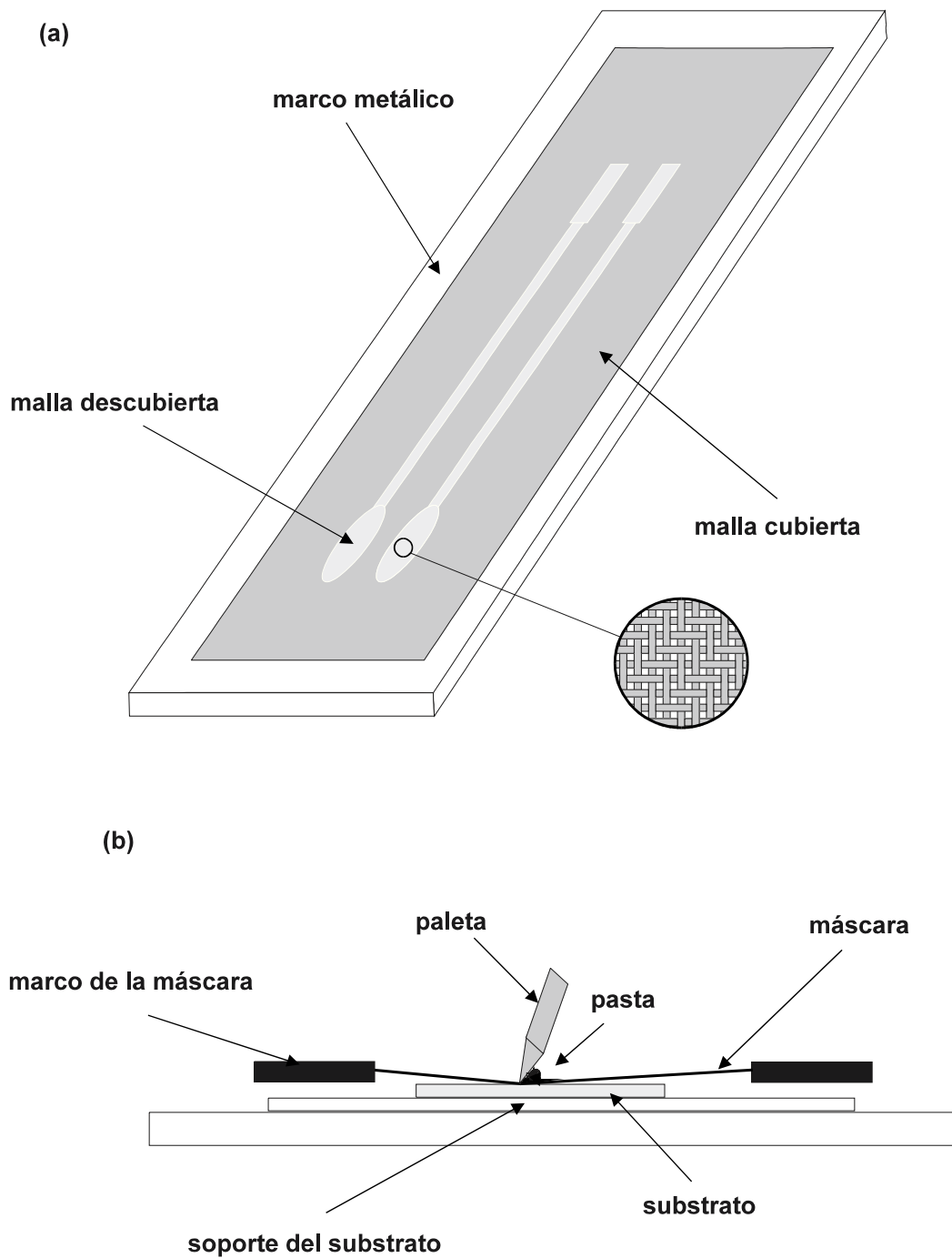


Figura 1.5. Máscara y proceso de impresión por serigrafía. (a) La máscara de serigrafía está formada por una malla de acero inoxidable, nylon o poliéster tensada sobre un marco metálico. La malla se cubre con una emulsión fotosensible que después de un proceso fotolitográfico deja

Primera parte: Introducción y aspectos generales

al descubierto el diseño a imprimir. (b) Corte transversal de un proceso de impresión por serigrafía (screen-printing).

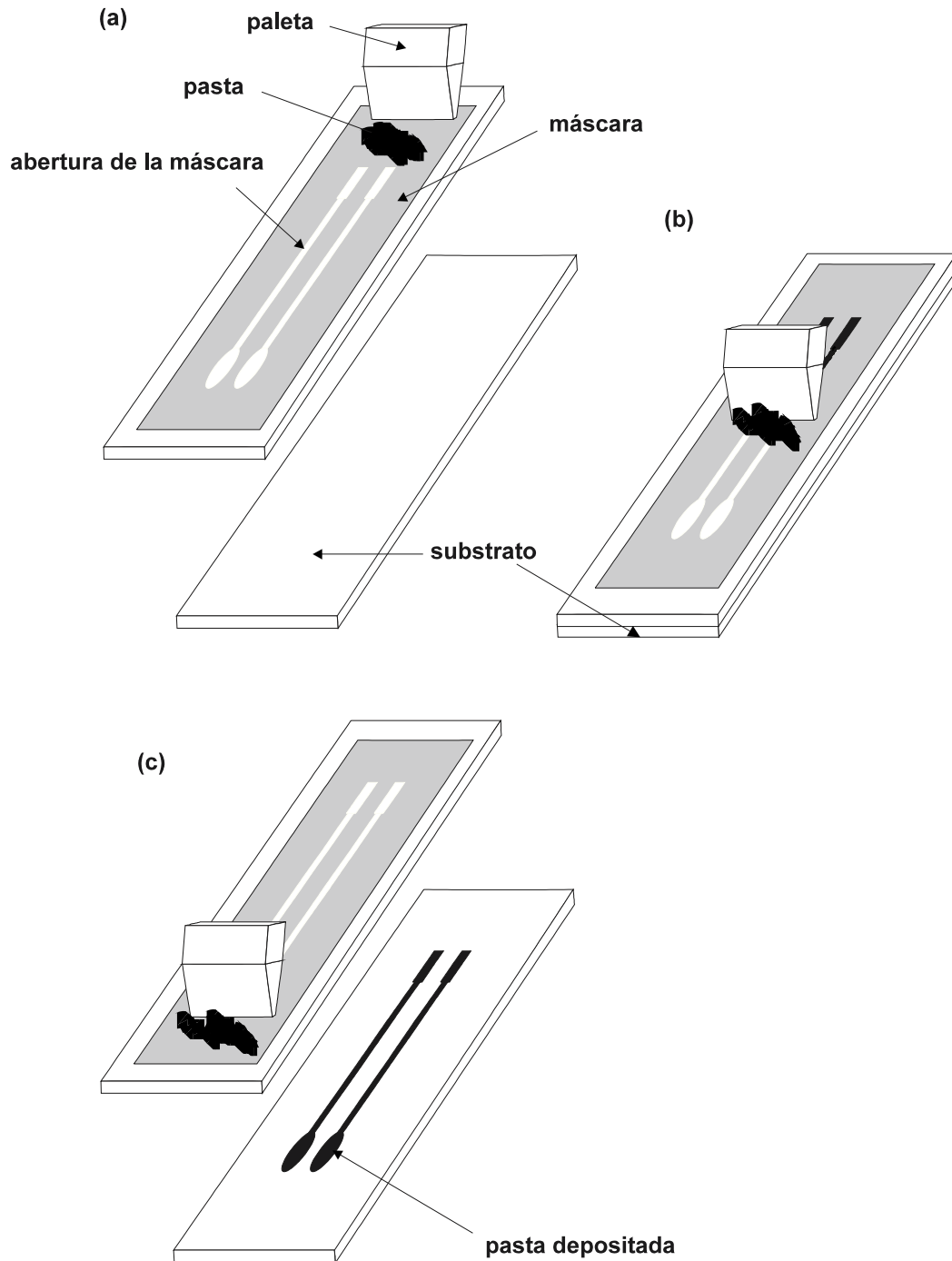


Figura 1.6 Representación esquemática del procedimiento de serigrafía (screen-printing) en la construcción de sensores químicos y biosensores por tecnología thick-film. (a) preparación de la máscara y el sustrato antes de la impresión, (b) proceso de impresión, (c) pasta depositada en el sustrato después de la impresión.

realizar cambios bruscos de temperatura. En este sentido es común que se empleen procesos térmicos escalonados [23,26].

Las etapas anteriormente descritas, se repiten en función del número de capas que involucre el diseño, lo que hace necesario un juego de diferentes máscaras para realizar un dispositivo.

La última capa en depositarse corresponde generalmente al material sensor, aunque en algunos casos se imprime al final el encapsulante dejando una ventana que permitirá el contacto entre el área sensible y el analito.

Las etapas que comprende la fabricación de sensores por thick-film son variables ya que esta técnica de construcción es muy versátil, mostrando una amplia gama de posibilidades en materiales, técnicas, integración con otras tecnologías, etc..

El grosor obtenido por esta tecnología normalmente está comprendido entre 20 y 50 μm antes del secado y de 10 a 20 μm después de realizar el curado [17,23,27].

1.4.2 Materiales

El buen desempeño de los sensores químicos fabricados mediante tecnología thick-film depende en gran medida de los materiales utilizados y del efecto que el proceso de construcción y operación tenga sobre éstos. Por consiguiente, el diseño del dispositivo debe considerar estos importantes aspectos al momento de elegir los materiales que integrarán al sensor.

Se emplean tres tipos de materiales: el soporte o sustrato, las pastas y el material sensible.

1.4.2.1 Soportes o substratos

El sustrato es el material de soporte sobre el que los elementos funcionales del sensor se imprimen. Las características exigidas a este material dependen del tipo de transductor, el proceso de fabricación y el medio donde se aplica el dispositivo. En general el sustrato debe ser robusto, de bajo costo, mostrar una buena compatibilidad con los demás elementos del sensor (adhesión, coeficiente de expansión térmica, etc.) y estar compuesto de un material inerte [23].

Los sustratos más utilizados son la cerámica de alúmina [23-38] y el PVC [39-45], pero pueden emplearse también acero esmaltado [23], policarbonato [46], o bien cartulina recubierta con pintura acrílica [47].

1.4.2.2 Pastas y tintas

Las pastas son formulaciones (consistentes en su mayor parte de materiales poliméricos o cerámicos) que serán depositadas secuencialmente para constituir las estructuras funcionales del sensor después del proceso de secado y curado. Existe una gran variedad de ellas y muchas se pueden obtener de casas comerciales especializadas que ofrecen productos con una amplia gama de propiedades fisicoquímicas (viscosidad, conductividad, resistencia térmica, resistencia al agua, etc.). Sin embargo, se acostumbra a realizar modificaciones para adaptarlas según el proceso de fabricación que requiera un dispositivo en particular. También es frecuente desarrollar formulaciones específicas, pudiéndose encontrar en la bibliografía descripciones de su composición, preparación, así como de la función de cada uno de los componentes de la formulación. [29, 37,42,43,48].

Comúnmente las pastas contienen un agente aglomerante (vidrio pulverizado, resinas, etc.), solventes o vehículos (terpinol, etilenglicol, ciclohexanona, etc.) y los aditivos que les conferirán sus características funcionales. Si se requiere una pasta

conductora (que eventualmente puede utilizarse para soldar conexiones eléctricas), se agregarán metales pulverizados como oro, platino, paladio y plata, o bien grafito. Estas últimas están en auge ya que presentan ventajas como el costo, la biocompatibilidad, etc. [25,32,33,39,43-45,47].

Por otra parte, en caso de ser necesario el uso de pastas dieléctricas (por ejemplo para encapsular), deben incorporarse aditivos basados en óxidos metálicos o agentes aglomerantes de carácter aislante, tales como la alúmina o la sílica.

Es importante mencionar que además de las pastas de curado térmico y como consecuencia de la presencia cada vez más frecuente de procesos fotolitográficos en la construcción de sensores por medio de tecnología thick-film, se están incorporando rápidamente formulaciones fotocurables que implican mejoras tecnológicas substanciales, tales como la reducción del tiempo de fabricación y el aumento de la resolución [25,49].

1.4.2.3 Material sensor

El material sensor puede incorporarse directamente dentro de la formulación de una pasta constituyendo así composites, membranas selectiva de iones, etc., también es posible fijarlo a la superficie del transductor empleando otros procesos de inmovilización como adsorción, entrecruzamiento (crosslinking), enlace covalente, etc.

En ambos casos se prefiere aplicar estos materiales en las últimas etapas del proceso de fabricación, para evitar perder sensibilidad y estabilidad al someter a los elementos de reconocimiento a condiciones extremas [35].

1.4.3 Otras técnicas de deposición de materiales

Además de la técnica serigráfica (screen-printing) descrita anteriormente, y en virtud de la diversidad de materiales que se emplean en tecnología thick-film, se emplean otras metodologías para depositar materiales; las más utilizadas son:

Primera parte: Introducción y aspectos generales

moldeado (casting), inmersión (dipping), goteo (dropping), centrifugado (spinning), atomización (spray-coating), lecho fluidizado (fluidized-bed); o bien, mediante una brocha (brushing) o rodillo (roller-coating) (fig. 1.7) [50].

En la técnica de moldeado (casting), como su nombre lo indica, el material se vacía en una zona delimitada por un molde. Normalmente esta metodología es manual, pero puede ser automatizada mediante la incorporación de dispensadores automáticos (fig. 1.7a).

En la inmersión (dipping), la zona a recubrir es sumergida en el material a depositar y posteriormente retirada. En ésta técnica debe controlarse fundamentalmente la viscosidad del baño de inmersión, su temperatura, el número de inmersiones y el tiempo de cada una de ellas a fin de obtener una buena reproducibilidad en el grosor de la capa depositada. Aunque es un proceso de deposición manual, actualmente existen equipos comerciales automatizados que además de mantener constantes las propiedades del baño (viscosidad, temperatura, composición), integran en su diseño estufas para efectuar el curado (fig. 1.7b).

Tal vez una de las técnicas más utilizadas en los desarrollos de sensores químicos para aplicar membranas es el dropping (goteo), que consiste en gotear la cantidad exacta del material a depositar sobre el dispositivo. Este procedimiento también ha sido automatizado mediante el uso de microdispensadores y bandas transportadoras (fig. 1.7c).

En la técnica de recubrimiento por centrifugado (spinning o spin-coating), el material es previamente dispensado sobre la parte central del dispositivo que se requiere cubrir; éste a su vez es sujetado mediante vacío a una centrifuga que una vez accionada provoca la dispersión del material desde el centro hacia los extremos del dispositivo. El grosor de la capa es función de la viscosidad de la solución, velocidad y aceleración angular de la centrifuga, así como del tiempo. Esta técnica ha sido aplicada fundamentalmente para recubrir obleas de silicio; sin embargo, también se ha

implementado con otras geometrías y materiales (fig. 1.7d).

El recubrimiento por atomización (spray-coating) consiste simplemente en provocar que el material a depositar se divida en pequeñas gotas que son directamente aplicadas a la superficie que se requiera cubrir; el proceso de deposición

Primera parte: Introducción y aspectos generales

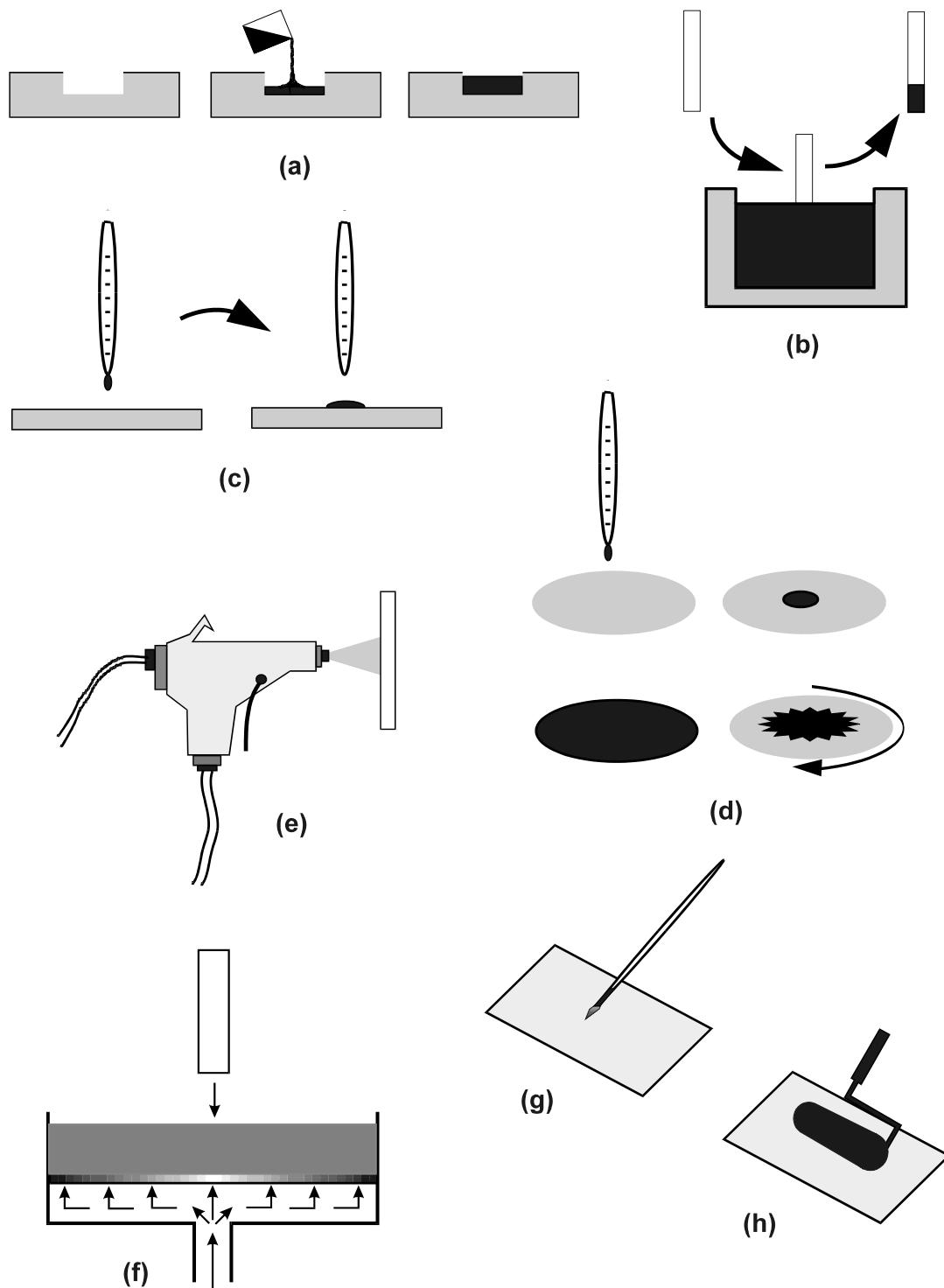


Figura 1.7 Representación esquemática de diversas técnicas de deposición de materiales. (a) moldeado (casting), (b) inmersión (dipping), (c) goteo (dropping), (d) centrifugado (spinning), (e)

atomización (spray-coating), (f) lecho fluidizado (fluidized-bed); (g) mediante una brocha (brushing), (h) mediante rodillo (roller-coating).

se logra mediante aire comprimido en la mayoría de los casos, aunque existen algunas variantes [50] (fig. 1.7e).

En la técnica del lecho fluidizado (fluidized-bed) el material que se requiere depositar es suspendido mediante el flujo de algún gas inerte a baja presión; el dispositivo es inmerso en el material suspendido y la adhesión de éste se promueve por medio de calor, cargas electrostáticas o adhesivos previamente depositados (fig. 1.7f).

Un método de aplicación poco ortodoxo consiste en depositar el material mediante la utilización de una brocha o pincel (brushing). Aunque ésta técnica es muy poco utilizada, es particularmente útil en aquellos casos donde la geometría del dispositivo hace difícil el acceso mediante otras técnicas (fig. 1.7g). Asimismo, el material puede depositarse mediante un rodillo (roller-coating); en este caso, la aplicación de motivos definidos puede hacerse si éstos han sido grabados en el rodillo previamente, o bien a través de una máscara (fig. 1.7h).

Además de las técnicas ya descritas, recientemente se ha reportado la deposición de materiales por inyección de tinta (ink-jet printing) [51]. Esta técnica se basa en la tecnología desarrollada para impresoras y ofrece una gran resolución; no obstante, su alto costo y los problemas inherentes que conlleva desarrollar tintas con características idóneas para su impresión, han limitado su avance en lo concerniente a la fabricación de sensores químicos.

1.4.4 Tendencias actuales en tecnología thick-film

Primera parte: Introducción y aspectos generales

La tecnología thick-film ofrece ventajas significativas entre las que destacan la flexibilidad de diseño, variedad de materiales, reducida inversión en infraestructura de producción y bajo costo del dispositivo. Además hace posible automatizar el proceso de producción, miniaturizar dispositivos y facilita la transferencia tecnológica (de thick-film a otras tecnologías y viceversa).

Los dispositivos obtenidos por esta tecnología presentan una elevada actividad electroquímica que se deriva de su extraordinaria área superficial debida a su estructura microporosa [23,25].

Aunque la tecnología descrita es una opción atractiva para la fabricación de sensores químicos y biosensores, no significa que esté exenta de problemas y limitaciones. Como ya se ha mencionado, requiere de complicados ciclos de curado a altas temperaturas y tiempos prolongados; por otra parte, en ocasiones se obtienen bajas reproducibilidades debido a la evaporación de los disolventes contenidos en las pastas durante la impresión. Además la aplicabilidad de ésta tecnología está limitada por una máxima resolución de 100 μm [52] y también por la posibilidad de obtener los materiales adecuados para un dispositivo particular. No obstante, algunos inconvenientes pueden ser superados mediante el diseño de dispositivos desechables que permiten la simplificación de algunos aspectos de la realización tecnológica, ya que no se requiere de un prolongado tiempo de vida o buena reproducibilidad de la señal por prolongados intervalos de tiempo. En este caso debe alcanzarse una buena reproducibilidad en la construcción del dispositivo [26,47,53,54].

El transductor electroquímico generalmente es el más empleado; siendo el conductimétrico [34,36], el potenciométrico [24,27,29,55,56] y el amperométrico [25,32,33,35,36,39,42-47,53,57-60] los representantes más comunes; sin embargo, también otras técnicas electroquímicas son utilizadas. Asimismo transductores termométricos [37] y piezoeléctricos [23,52] han sido desarrollados por tecnología thick-film mostrando prometedores resultados.

Los sensores y biosensores amperométricos se reportan en tres configuraciones: solamente con el electrodo de trabajo [43,58], con los electrodos de trabajo y referencia [32] y con los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar [25,33,35,36,46,59].

Tabla 1.3 Analitos estudiados recientemente mediante sensores químicos thick-film.

| <i>Analitos</i> | <i>Área de aplicación*</i> | <i>Referencias</i> |
|--|----------------------------|---------------------------------------|
| <i>glucosa</i> | 1,2,4 | 32,33,35,42,46,48,51 . 53.56.62-66 |
| <i>sucrosa</i> | 2 | 35,62 |
| <i>lactosa</i> | 1,2 | 35,59,60 |
| <i>lactato</i> | 2 | 49,53,56,57,75,76 |
| <i>malato</i> | 2 | 60 |
| <i>urea</i> | 1 | 34,36,56 |
| <i>ácido úrico</i> | 1 | 45,69 |
| <i>ácido ascórbico</i> | 1,2 | 25,26,43 |
| <i>tiamina</i> | 1 | 26 |
| <i>paracetamol</i> | 1,4 | 26 |
| <i>glutation reducido</i> | 1 | 43 |
| <i>etanol</i> | 1,2 | 30,36,85 |
| <i>NADH</i> | 1 | 54,64 |
| <i>creatinina</i> | 1 | 86 |
| <i>colesterol</i> | 1 | 82 |
| <i>cuerpos cetónicos</i> | 1 | 58 |
| <i>hidracinas</i> | 3 | 68 |
| <i>compuestos organofosforados</i> | 1,2,3,4 | 44,77,78,79 |
| <i>herbicidas</i> | 3 | 79,81 |
| <i>fenoles</i> | 3,4 | 80 |
| <i>nitritos</i> | 2,3 | 83 |
| <i>productos de putrefacción (aminas</i> | 2 | 33 |
| <i>inmunoglobulinas</i> | 1 | 47 |

Primera parte: Introducción y aspectos generales

| | | |
|---|---------|-------------|
| <i>marcadores tumorales</i> | 1 | 55 |
| <i>humedad</i> | 3,4 | 61 |
| <i>electrolitos (K^+, Na^+, Li^+, Cl^-, HCO_3^-)</i> | 1 | 28,56 |
| H^+ | 1,2,3,4 | 24,29 |
| <i>metales (Hg, Pb, Cu, U, Ni)</i> | 1,2,3,4 | 39-41,70,84 |
| <i>gases (H_2, CH_4, CO, O_2, NH_3, óxidos de</i> | 1,3,4 | 27,38,71,72 |

* Área de aplicación propuesta; 1 Biomédica, 2 Alimenticia, 3 Ambiental, 4 Control de procesos.

Tabla 1.4 Análisis de muestras reales mediante sensores químicos thick-film

| <i>Analitos</i> | <i>Tipo de sensor</i> | <i>Técnica de medida</i> | <i>de Muestras reales</i> | <i>Referencias</i> |
|--|-----------------------|-----------------------------------|--|--------------------|
| <i>glucosa</i> | <i>biosensor</i> | <i>amperometría</i> | <i>jugos (zumos), suero sanguíneo,</i> | <i>35,56,65</i> |
| <i>lactosa</i> | <i>biosensor</i> | <i>amperometría</i> | <i>productos lácteos</i> | <i>35,59</i> |
| <i>lactato</i> | <i>biosensor</i> | <i>amperometría</i> | <i>productos lácteos,</i> | <i>49,56,60</i> |
| <i>creatinina</i> | <i>biosensor</i> | <i>amperometría</i> | <i>suero sanguíneo</i> | <i>86</i> |
| <i>cuerpos cetónicos</i> | <i>biosensor</i> | <i>amperometría</i> | <i>sangre completa</i> | <i>58</i> |
| <i>ácido úrico</i> | <i>biosensor</i> | <i>amperometría</i> | <i>orina</i> | <i>69</i> |
| <i>urea</i> | <i>biosensor</i> | <i>potenciometría</i> | <i>suero sanguíneo</i> | <i>56</i> |
| <i>ácido sialico (marcador)</i> | <i>biosensor</i> | <i>potenciometría</i> | <i>suero sanguíneo</i> | <i>55</i> |
| <i>K^+, Li^+, Na^+, Cl^-, HCO_3^-</i> | <i>ISE</i> | <i>potenciometría</i> | <i>suero sanguíneo</i> | <i>28,56</i> |
| <i>oxígeno</i> | <i>sensor químico</i> | <i>amperometría</i> | <i>sangre transcutánea</i> | <i>71</i> |
| <i>etanol</i> | <i>biosensor</i> | <i>amperometría</i> | <i>bebidas</i> | <i>36,85</i> |
| <i>nitritos</i> | <i>sensor químico</i> | <i>amperometría</i> | <i>aguas potables y residuales</i> | <i>83</i> |
| <i>níquel</i> | <i>sensor químico</i> | <i>amperometría</i> | <i>agua de río</i> | <i>84</i> |
| <i>plomo</i> | <i>sensor químico</i> | <i>potenciometría (strippina)</i> | <i>orina y agua potable</i> | <i>41</i> |

| | | | | |
|--------|----------------|-------------------------------|------------------|----|
| uranio | sensor químico | potenciometría (stripping) | aguas residuales | 70 |
|--------|----------------|-------------------------------|------------------|----|

La caracterización de estos dispositivos se hace normalmente mediante técnicas electroquímicas; sin embargo, algunos investigadores han comenzado a utilizar el análisis térmico diferencial, el análisis termogravimétrico [29,37], la difracción de rayos X [29,30,37] y con mayor frecuencia la microscopía electrónica de barrido [27,29,37,57,61].

Algunos de los analitos reportados recientemente se muestran en la tabla 1.3. La glucosa es el más estudiado ya que la enzima glucosa oxidasa es utilizada como “modelo” o patrón en el desarrollo de nuevos avances tecnológicos debido fundamentalmente a su elevada resistencia química y, por otro lado, a que el biosensor de glucosa aún presenta algunos problemas para ciertas aplicaciones.

La mayoría de los analitos estudiados tienen una aplicación directa en el ámbito biomédico; sin embargo, los trabajos más recientes muestran que se está incrementando la aceptación de los sensores químicos construidos por tecnología thick-film en otros campos como el farmacéutico, agrícola, ambiental, etc. [23,74]. En muchos casos se vinculan al control de procesos o como sistemas de alarma para gases tóxicos, corrosivos o explosivos. No obstante, las aplicaciones aún son limitadas por lo que se hace necesario profundizar en investigación básica y desarrollos tecnológicos (tabla 1.4).

Los estudios básicos y los desarrollos tecnológicos son dos claras tendencias en tecnología thick-film. Los investigación fundamental en el campo aborda, entre otros temas, la simulación de aspectos teóricos que ayuden en la interpretación de los resultados experimentales a fin de contar con elementos que auxilien en la optimización de dispositivos [31], la caracterización del ruido [67], así como el estudio de los materiales [37], inmovilización química [57] y electroquímica fundamental [44,45].

En aquellos casos en que las propiedades fisicoquímicas de las pastas dificultan su deposición por serigrafía, existen nuevas propuestas tecnológicas por ejemplo, el uso de microdispensadores [33], centrifugado (spin-coating) [27], y otras [43,52]. La integración de procesos de fabricación thick-film con otras tecnologías se está incrementando, por ejemplo la deposición química en fase vapor [53], metalización o sputtering [31], plasma-etching y lift-off [73].

En el futuro, la convergencia de diferentes tecnologías permitirá la realización de eficientes dispositivos integrados o microsistemas, provocando el incremento de las relaciones interdisciplinarias con otros campos del conocimiento (química, física, biología, ingeniería, informática, etc.).

1.5 Objetivos

El presente trabajo pretende efectuar una nueva aproximación a la fabricación de sensores electroquímicos utilizando tecnologías de producción masiva accesibles a nuestro entorno industrial, a fin de demostrar que sin grandes recursos técnicos ni económicos, es posible la fabricación seriada de sensores con buena calidad de respuesta basados en distintos mecanismos de reconocimiento (químico y biológico) y de transducción (amperométricos y potenciométricos).

A fin de alcanzar el objetivo general expuesto anteriormente, se plantean los siguientes objetivos particulares:

Primero. Desarrollo y optimización de un proceso de fabricación de sensores electroquímicos por tecnología de capas gruesas (thick-film) basado en la deposición de materiales por técnicas serigráficas (screen-printing), empleando por primera vez distintos composites grafito-polímero. La utilización de estos materiales, cuyos precursores han sido ampliamente estudiados por el grupo de investigación donde se ha realizado el presente trabajo, conlleva la simplificación y disminución del costo de los procesos de construcción, sin sacrificar la calidad de la respuesta analítica de los dispositivos producidos.

Los procesos de fabricación planteados, implican el desarrollo de nuevos materiales susceptibles de ser impresos por serigrafía, hasta una fase precompetitiva de fácil transferencia tecnológica; no obstante, las particularidades del desarrollo de un producto final quedan fuera de los objetivos planteados en este trabajo.

Segundo. Desarrollo, construcción y caracterización de un biosensor amperométrico por tecnología thick-film, a fin de realizar una evaluación global del proceso de construcción propuesto e identificar la problemática tecnológica asociada a cada una de las etapas involucradas en la fabricación.

El biosensor elegido para efectuar la evaluación, es el de glucosa oxidasa, ya que la gran estabilidad de la enzima y su bajo costo lo convierten en el dispositivo ideal para la implementación de nuevos avances tecnológicos. Por otra parte, es necesario resaltar que dicho dispositivo aún presenta ciertas limitaciones en aplicaciones particulares.

Aunado al desarrollo del biosensor de glucosa, se propone integrar en una misma estructura al biosensor con los electrodos auxiliar y de referencia construidos por tecnología thick-film, a fin de favorecer el diseño de sistemas totales de análisis (TAS).

Tercero. Desarrollo y evaluación de una unidad amperométrica portátil y económica como sistema de metrología asociado a sensores amperométricos, que constituya, con el biosensor integrado con los electrodos auxiliar y de referencia, un sistema total de análisis (TAS).

No obstante que las unidades potenciométricas se encuentran disponibles en el mercado en diversas versiones portátiles de bajo costo que las hacen ideales para las medidas de campo (off- y at-line), existen escasas y costosas unidades amperométricas con las características idóneas para trabajar con sensores químicos.

Cuarto. Desarrollo construcción y caracterización de sensores potenciométricos por tecnología thick-film, a fin de evaluar globalmente el proceso de fabricación

Primera parte: Introducción y aspectos generales

propuesto e identificar la problemática tecnológica asociada a cada una de las etapas involucradas.

Se aspira a que los dispositivos potenciométricos desarrollados, se basen en los procesos empleados para construir sensores amperométricos con las modificaciones mínimas necesarias.

Para evaluar el proceso de construcción, se han elegido sensores potenciométricos de K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} y pH basados en membranas selectivas de iones de carácter fotocurable.

1.6 Referencias

- 1 *D. Bernal. Historia Social de la Ciencia. Ediciones Península, Barcelona 1979.*
- 2 *W. Göpel, J Hesse y J. N. Zemel (editores). Sensors. A Comprehensive Survey. Vol 1, VCH, Weinheim 1989.*
- 3 *W. Göpel, J Hesse y J. N. Zemel (editores). Sensors. A Comprehensive Survey. Vol 2, VCH, Weinheim 1991.*
- 4 *N. Graber, H. Lüdi y H. M. Widmer. The use of chemical sensors in industry, Sensors and Actuators B, 1 (1990) 239-243.*
- 5 *S. Alegret. Biosensores. Su utilización en los campos biomédico, ambiental e industrial, Industria Farmacéutica, Noviembre-Diciembre (1990) 33-44.*
- 6 *J. Janata, Principles of chemical sensors, Plenum Press, New York, 1989.*
- 7 *A. Hulanicki, S. Glab y F. Ingman. Chemical sensors definitions and classification, Pure & Appl. Chem., 63 (1991) 1247-1250.*
- 8 *J. Janata y A. Bezegh. Chemical sensors, Anal. Chem, 60 (1988) 62R-74R.*

- 9 J. Janata. *Chemical sensors*, Anal. Chem, 62 (1990) 33R-44R.
- 10 J. Janata. *Chemical sensors*, Anal. Chem, 64 (1992) 196R-219R.
- 11 J. Janata, M. Josowicz y M. DeVaney. *Chemical sensors*, Anal. Chem, 66 (1994) 207R-228R.
- 12 J. Hlavay y G. G. Guilbault. *Applications of the piezoelectric crystal detector in analytical chemistry*, Anal. Chem., 49 (1977) 1890-1898.
- 13 J. F. Alder y J. J. McCallum. *Piezoelectric crystals for mass and chemical measurements*, Analyst, 108 (1983) 1169-1189.
- 14 G. G. Guilbault y J. M. Jordan. *Analytical uses of piezoelectric crystals: a review*, CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 19 (1988) 1-28.
- 15 D. S. Ballantine y H. Wohltjen. *Surface acoustic wave*, Anal. Chem. 61 (1989) 704A-715A.
- 16 A. Bratov, J. Peral y S. Alegret. *Sensores químicos piezoeléctricos*, Química Analítica, 14 (1995) 3-16.
- 17 M. Lambrechts y W Sansen, *Biosensors: Microchemical devices*, IOP Publishing, Gran Bretaña, 1992.
- 18 M. A. Arnold y M E. Meyerhoff, *Recent advances in the development and analytical applications of biosensing probes*, CRC Rev. Anal. Chem., 20 (1988) 149-196.
- 19 A. R. Varlan, J. Suls, P. Jacobs y W. Sansen, *A new technique of enzyme entrapment for planar biosensors*, Biosensors & Bioelectronics, 10 (1995) xv-xix.
- 20 D. E. Tallman y S. L. Peterson, *Composite electrodes for electroanalysis:*

Primera parte: Introducción y aspectos generales

- principles and applications*, *Electroanalysis*, 2 (1990) 499-510.
- 21 M. J. Madou y S. R. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press, San Diego, 1989.
- 22 C. A. Galán-Vidal, J. Muñoz, C. Domínguez y S. Alegret, *Chemical sensors, biosensors and thick-film technology*, *Trends Anal. Chem.* 14 (1995) 225-231.
- 23 M. Prudenziati (ed.), *Thick Film Sensors*. Elsevier, Amsterdam 1994.
- 24 R. E. Belford, A. E. Owen y R. G. Kelly, *Thick-film hybrid pH sensors*, *Sensors and Actuators*, 11 (1987) 387-398.
- 25 X. Xing, T. C. Tan, M. Shao y C. C. Liu, *Electrochemical oxidation of L-ascorbic acid at the graphite electrode and its monitoring by thick-film graphite sensor assembly*, *Electroanalysis*, 4 (1992) 191-197.
- 26 D. H. Craston, C. P. Jones y D. E. Williams, *Microband electrodes fabricated by screen printing processes: application in electroanalysis*, *Talanta*, 38 (1991) 17-26.
- 27 N. Miura, T. Harada, Y. Shimizu y N. Yamazoe, *Cordless solid-state hydrogen sensor using proton-conductor thick-film*, *Sensors and Actuators B*, 1 (1990) 125-129.
- 28 S. J. Pace y J. D. Hamerslag en P. G. Edelman y J. Wang (eds.), *Biosensors & chemical sensors*. American Chemical Society, Washington, DC 1992.
- 29 J. H. Liu, Y. H. Zhang, Z. Y. Zhang, L. Ni y H. X. Li, *Study of thick-film pH sensors*, *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993) 566-567.
- 30 P. P. Tsai, I. C. Chen y M. H. Tzeng, *Tin oxide (SnO_x) alcohol sensor from metal organic decomposed (MOD) thick film*, *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993) 610-612.

- 31 T. S. Rantala, L. Pirttiaho y V. Lantto, *Simulation studies of non-ohmic conductance behaviour in SnO₂ thick-film gas sensors*, Sensors and Actuators B, 15-16 (1993) 323-327.
- 32 P. Atanasov, A. Kaisheva, S. Gamburgzev y I. Iliev, *Metallocene-mediated amperometric biosensors for one-shot glucose determination*, Sensors and Actuators B, 8 (1992) 59-64.
- 33 U. Bilitewski, G. C. Chemnitz, P. Rüger y R. D. Schmid, *Miniaturized disposable biosensors*, Sensors and Actuators B, 7 (1992) 351-355.
- 34 U. Bilitewski, W. Drewes y R. D. Schmid, *Thick film biosensor for urea*, Sensors and Actuators B, 7 (1992) 321-326.
- 35 U. Bilitewski, A. Jäger, P. Rüger y W. Weise, *Enzyme electrodes for the determination of carbohydrates in food*, Sensors and Actuators B, 15-16 (1993) 113-118.
- 36 U. Bilitewski, P. Rüger, W. Drewes, F. Bechtold y R. D. Schmid en F. Scheller and R. D. Schmid (eds.), GBF Monograph Vol. 17 Biosensors: fundamentals, technologies and applications, VCH, Weinheim, 1992.
- 37 P. Umadevi, C. L. Nagendra y G. K. M. Thutupalli, *Structural, electrical and infrared optical properties of vanadium pentoxide (V₂O₅) thick-film thermistors*, Sensors and Actuators A, 39 (1993) 59-69.
- 38 G. Huyberechts, M. Van Muylder, M. Honoré, J. Desmet y J. Roggen, *Development of a thick-film ammonia sensor for livestock buildings*, Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 296-299.
- 39 M. Somasundrum y J. V. Bannister, *Amperometric determination of copper using screen-printed electrodes*, Sensors and Actuators B, 15-16 (1993) 203-208.

Primera parte: Introducción y aspectos generales

- 40 J. Wang y B. Tian, *Screen-printed electrodes for stripping measurements of trace mercury*, *Anal. Chim. Acta*, 274 (1993) 1-6.
- 41 J. Wang y B. Tian, *Mercury-free disposable lead sensors based on potentiometric stripping analysis at gold-coated screen-printed electrodes*, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 1529-1532.
- 42 M. F. Cardosi y S. W. Birch, *Screen printed glucose electrodes based on platinised carbon particles and glucose oxidase*, *Anal. Chim. Acta*, 276 (1993) 69-74.
- 43 S. A. Wring y J P. Hart, *Chemically modified, screen-printed carbon electrodes*, *Analyst*, 117 (1992) 1281-1286.
- 44 J. P. Hart y I. C. Hartley, *Voltammetric and amperometric studies of thiocoline at a screen-printed carbon electrode chemically modified with cobalt phtalocyanine: studies towards a pesticide sensor*, *Analyst*, 119 (1994) 259-263.
- 45 M. A. T. Gilmartin y J. P. Hart, *Development of amperometric sensors for uric acid based on chemically modified graphite-epoxy resin and screen-printed electrodes containing cobalt phtalocyanine*, *Analyst*, 119 (1994) 243-252.
- 46 C. G. J. Koopal, A. A. C. M. Bos y R. J. M. Nolte, *Third-generation glucose biosensor incorporated in a conducting printing ink*, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 166-170.
- 47 H. H. Weetall y T. Hotaling, *A Simple, inexpensive, disposable electrochemical sensor for clinical and immuno-assay*, *Biosensors*, 3 (1987/88) 57-63.
- 48 R. Nagata, K. Yokoyama, S. A. Clark y I. Karube, *A glucose biosensor fabricated by the screen printing technique*, *Biosensors & Bioelectronics.*, 10 (1995) 261-267.
- 49 I. Rohm, M. Genrich, W. Collier y U. Bilitewski, *Development of ultraviolet-*

- polimerizable enzyme pastes: bioprocess applications of screen printed L-lactate sensors, Analyst, 121 (1996) 877-881.*
- 50 *J. J. Licari y L. A. Hughes, Handbook of polymer coatings for electronics (2a. ed.), Noyes, New Jersey, 1990.*
- 51 *J. D. Newman, S. F. White, I. E. Tothill y A. P. F. Turner, Catalytic materials, membranes, and fabrication technologies suitable for the construction of amperometric biosensors, Anal. Chem., 67 (1995) 4594-4599.*
- 52 *S. Leppävuori, J. Väänänen, M. Lahti, J. Remes y A. Uusimäki, A novel thick-film technique, gravure offset printing, for the realization of fine-line structures, Sensors and Actuators A, 41-42 (1994) 593-597.*
- 53 *J. Wang y Q. Chen, Enzyme microelectrode array strips for glucose and lactate, Anal. Chem., 66 (1994) 1007-1011.*
- 54 *S. D. Sprulesd, J. P. Hart, S. A. Wring y R. Pittson, Development of a disposable amperometric sensor for reduced nicotinamide adenine dinucleotide based on a chemically modified screen-printed carbon electrode, Analyst, 119 (1994) 253-257.*
- 55 *R. Aubeck, C. Eppelsheim, C. Bräuchle y N. Hampp, Potentiometric thick-film sensor for the determination of the tumour marker bound sialic acid, Analysis, 118 (1993) 1389-1392.*
- 56 *A. Silber, M. Bisenberger, C. Bräucle y N. Hampp, Thick-film multichannel biosensors for simultaneous amperometric and potentiometric measurements, Sensors and Actuators B, 30 (1996) 127-132.*
- 57 *W. Schuhmann, C. Lehn, H-L. Schmidt y B Gründig, Comparison of native and chemically stabilized enzymes in amperometric enzyme electrodes, Sensors and Actuators B, 7 (1992) 393-398.*

Primera parte: Introducción y aspectos generales

- 58 A. Jäger y U. Bilitewski, *Screen printed enzyme electrode for the determination of lactose*, *Analyst*, 119 (1994) 1251-1255.
- 59 A. Silber, C. Bräuchle y N. Hampp, *Dehydrogenase-based thick-film biosensors for lactate and malate*, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 235-239.
- 60 S. N. Gwirc, *Glass modified sensitive surface thick film humidity sensor*, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 107-110.
- 61 M. Bisenberg, C. Bräuchle y N. Hampp, *A triple setp potential waveform at enzyme multisensors with thick-film gold electrodes for detection of glucose and sucrose*, *Sensors and Actuators B*, 28 (1995) 181-189.
- 62 M. A. T. Gilmartin, J. P. Hart y D. T. Patton, *Prototype, solid-phase, glucose biosensor*, *Analyst*, 120 (1995) 1973-1981.
- 63 J. Wang, Q. Chen, M. Pedrero y J. M. Pingarrón, *Screen-printed amperometric biosensors for glucose and alcohols based on ruthenium-dispersed carbon inks*, *Anal. Chim. Acta*, 300 (1995) 111-116.
- 64 S. F. White, I. E. Tothill, J. D. Newman y A. P. F. Turner, *Development of mass-producible glucose biosensor and flow-injection analysis system suitable for on-line monitoring during fermentations*, *Anal. Chim. Acta*, 321 (1996) 165-172
- 65 A. Silber, N. Hampp y W. Schuhmann, *Poly(methylene blue)-modified thick-film gold electrodes for the electrocatalytic oxidation of NADH and their application in glucose biosensors*, *Biosensors & Bioelectronics*, 11 (1996) 215-223.
- 66 J. K. Atkinson, R. P. Sion y E. Sizeland, *The characterization and compensation through sensor array signal processing techniques of drift and low frequency noise in thick-film semiconductor sensors*, *Sensors and Actuators A*, 41-42 (1994) 607-611.

- 67 J. Wang y P. V. D. Pamidi, *Disposable screen-printed electrodes for monitoring hydrazines*, *Talanta*, 42 (1995) 463-467
- 68 M. A. T. Gilmartin y J. P. Hart, *Novel, reagentless, amperometric biosensor for uric acid based on a chemically modified screen-printed carbon electrode coated with cellulose acetate and uricase*, *Analyst*, 119 (1994) 833-840.
- 69 J. Wang, T. Baomin y R. Setiadji, *Disposable electrodes for field screening of trace uranium*, *Electroanalysis*, 6 (1994) 317-320.
- 70 G. Harsányi, I. Péteri y I. Deák, *Low cost ceramic sensors for biomedical use: a revolution in transcutaneous blood oxygen monitoring?*, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 171-174.
- 71 V. V. Malyshev, A. V. Eryshkin, E. A. Kotypin, A. E. Varfolomeev y A. A. Vasiliev, *Gas sensitivity of semiconductor Fe₂O₃-based thick-film sensor to CH₄, H₂ and NH₃*, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 434-436.
- 72 S. Nakamoto, N. Ito, T. Kuriyama y J. Kimura, *A lift-off method for patterning enzyme-immobilized membranes in multi-biosensors*, *Sensors and Actuators*, 13 (1988) 165-172.
- 73 M. Alvarez-Icaza y U. Bilitewski, *Mass production of biosensors*, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 525A-533A.
- 74 A. L. Hart, H. Cox y D. Janssen, *Stabilization of lactate oxidase in screen-printed enzyme electrodes*, *Biosensors & Bioelectronics*, 11 (1996) 833-837.
- 75 A. L. Hart, A. P. F. Turner y D. Hopcroft, *On the use of scree- and ink-jet printing to produce amperometric enzyme electrodes for lactate*, *Biosensors & Bioelectronics*, 11 (1996) 263-270.
- 76 A. Cagnini, I. Palchetti, I. Lioni, M. Mascini y A. P. F. Turner, *Disposable*

Primera parte: Introducción y aspectos generales

- ruthenized screen-printed biosensors for pesticides monitoring*, *Sensors and Actuators B*, 24-25 (1995) 85-89.
- 77 A. Cagnini, I. Palchetti, M. Mascini y A. P. F. Turner, *Ruthenized screen-printed choline oxidase-based biosensors for measurement of anticholinesterase activity*, *Mikrochim. Acta*, 121 (1995) 155-166.
- 78 J. Wang, V. B. Nascimento, S. A. Kane, K. Rogers, M. R. Smyth y L. Angnes, *Screen-printed tyrosinase-containing electrodes for biosensing of enzyme inhibitors*, *Talanta*, 43 (1996) 1903-1907.
- 79 H. Kotte, B. Gründig, K. Vorlop, B. Strehlitz y U. Stottmeister, *Methylphenazonium-modified enzyme sensor based on polymer thick films for subnanomolar detection of phenols*, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 65-70.
- 80 T. Kaláb y P. Skládal, *A disposable amperometric immunosensor for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*, *Anal. Chim. Acta*, 304 (1995) 361-368.
- 81 M. A. T. Gilmartin y J. P. Hart, *Fabrication and characterization of a screen-printed, disposable, amperometric cholesterol biosensor*, *Analyst*, 119 (1994) 2331-2336.
- 82 C. G. Neuhold, J. Wang, X. Cai y K. Kalcher, *Screen-printed electrodes for nitrite based on anion-exchanger-doped carbon inks*, *Analyst*, 120 (1995) 2377-2380.
- 83 J. Wang, V. B. Nascimento, J. Lu, D. S. Park y L. Angnes, *Disposable nickel screen-printed sensor based on dimethylglyoxime-containing carbon ink*, *Electroanalysis*, 7 (1996) 635-638.
- 84 S. D. Sprules, I. C. Hartley, R. Wedge, J. P. Hart y R. Pittson, *A disposable reagentless screen-printed amperometric biosensor for the measurement of alcohol in beverages*, *Anal. Chim. Acta*, 329 (1996) 215-221.
- 85 M. B. M \ddot{u} dra \ddot{O} , I. C. Popescu, S. Ufer y R. P. Buck, *Microfabricated amperometric*

creatine and creatinine biosensors, Anal. Chim. Acta, 319 (1996) 335-345.

G. ESTUDI DELS ELÈCTRODES COMERCIALS

G.1. Caracterització i evaluació del ISE de nitrats comercial (ORION)

Per avaluar l'electrode comercial es va procedir de la següent forma:

Es van realitzar dues calibracions; la primera va incloure l'interval de concentracions comprès entre 10 i 1000 ppm de NO_3 , la segona el comprès entre 100 i 1.000 ppm de NO_3 . Amb el primer tipus de calibració es va comprovar tant la sensibilitat del ISE com la seva resposta linial. Amb la segona es va procedir a l'estudi de la influència de la força iònica en la resposta del ISE així com la influència de l'anió clorur, com possible interferència.

Les característiques de la casa Orion per aquest tipus de sensor són:

- Intervalo de linealidad (aproximado): 10-1000 ppm
- Sensibilidad: -56 mV

G.1.1. Interval de linealitat i sensibilitat

Per a efectuar la calibració és necessitaven solucions patró, que s'efectuaven a partir de nitrat potàsic (KNO_3). Per això, es va preparar una dissolució patró de 5000 ppm. A partir d'aquesta es van anar preparant altres dissolucions, en que la seva concentració estigues dintre de l'interval especificat. Amb aquestes dissolucions es va procedir a comprovar experimentalment la resposta del ISE comercial.

Un cop comprovada la resposta de l'elèctrode comercial de nitrats es va procedir a realitzar calibracions. Els resultat són els que es mostren en la següent figura:

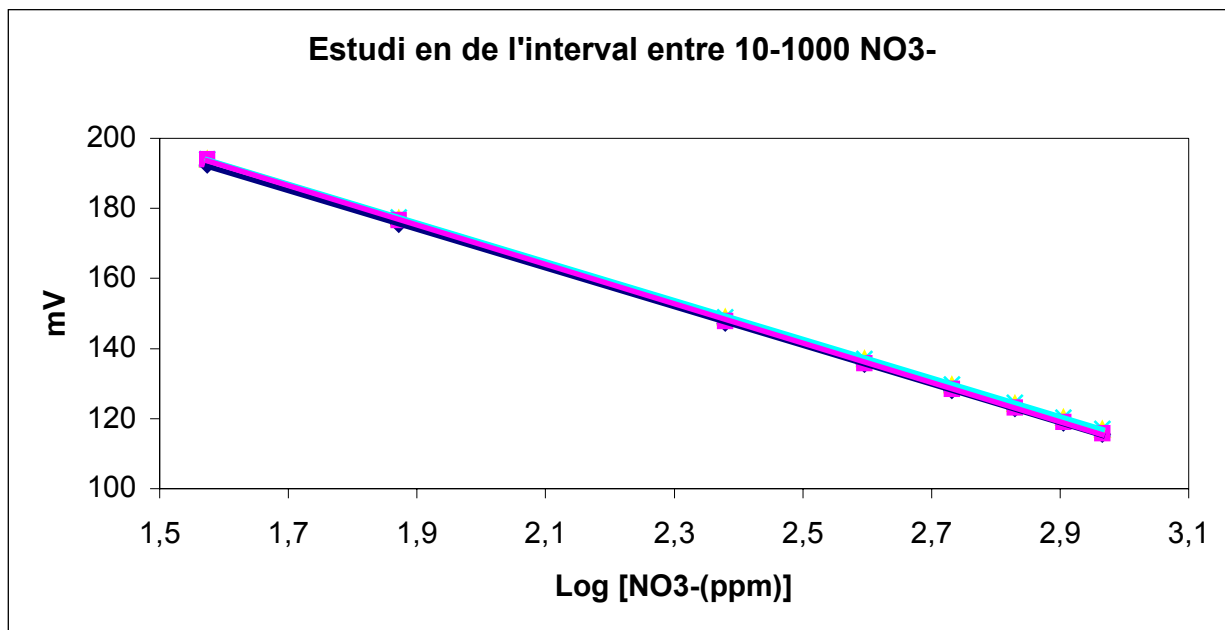


Fig. G-1 Interval de linealitat entre 10-1000 ppm de nitrats

Taula G-1 Resultats obtinguts

| | Pendent | Regressió |
|------------|---------|-----------|
| Calibrat 1 | -55,384 | 1 |
| Calibrat 2 | -55,342 | 1 |
| Calibrat 3 | -55,129 | 0,9999 |
| Calibrat 4 | -56,112 | 0,9998 |

S'obté un coeficient de regressió de 1 o molt pròxim a la unitat, per tant es pot afirmar que la resposta lineal de l'elèctrode comercial del ISE es bona.

Els valors de sensibilitat mostren un gran repetitivitat entre els diferents calibrats, i que coincideixen amb el valor esperat. Per tant és un elèctrode amb bona exactitud i precisió.

G.1.2. Influència de la força iònica

Per a realitzar mesures potenciomètriques és útil l'ajustador de la força iònica (ISA -Iònic Strength Adjustor). L'ús d'aquest composts, permet que sempre hi hagi una força iònica constant en la dissolució.

Per comprobar la influència de la força iònica en la resposta del ISE, es va procedir a comparar calibracions efectuades sense ISA, amb altres en las que hi havia la seva presència. La ISA utilitzada va ser el sulfat amònic $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, ja que és el que recomana la casa Orion. En la figura 3.2. es detallen les calibracions obtingudes:

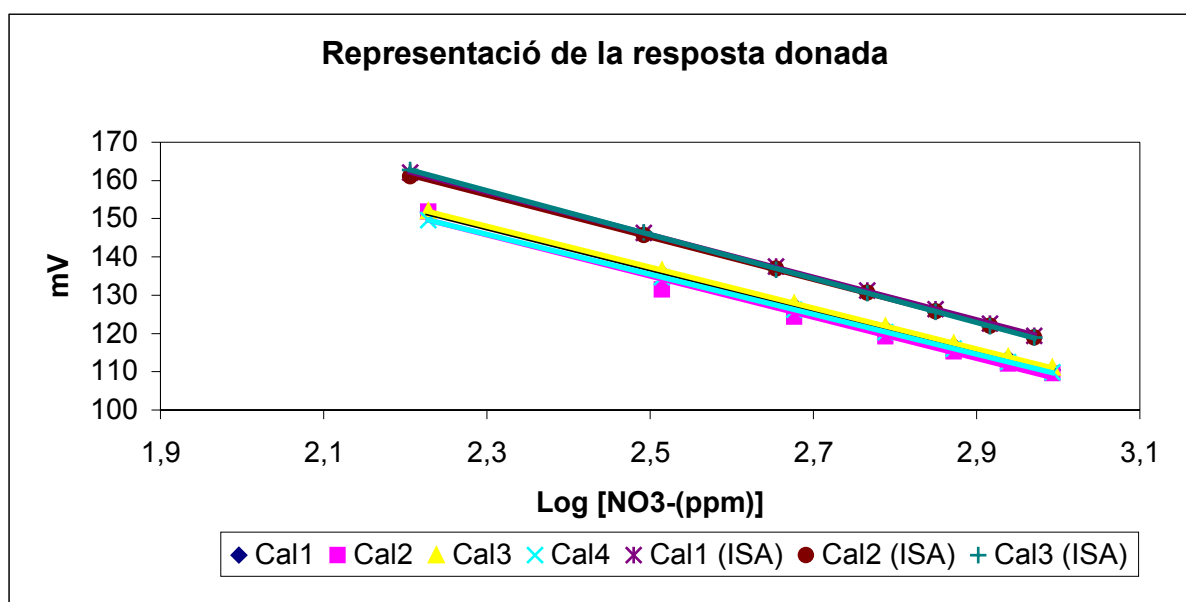


Fig. 2 Estudi de la força iònica en l'interval de concentració comprès entre 100-1000 ppm de nitrats, amb 0.1 M de ISA, per a comprovar quina afectació tindria sobre la sensibilitat de l'electrode

Taula G-2 Resultats obtinguts.

| | Pendent | Regressió | Força iònicaC |
|------------|---------|-----------|---------------|
| Calibrat 1 | -55,619 | 0,9998 | ISA 0,1 M |
| Calibrat 2 | -55,71 | 1 | Sense ISA |
| Calibrat 3 | -55,207 | 0,9999 | ISA 0,1 M |
| Calibrat 4 | -53,817 | 0,9877 | Sense ISA |
| Calibrat 5 | -57,531 | 0,9999 | ISA 0,1 M |
| Calibrat 6 | -53,424 | 1 | Sense ISA |

Com es demostra en la figura i la taula, la sensibilitat millora amb la presència de ISA, hi ha més mobilitat en iònica en el medi. Per tant es millor la utilització de la solució d'ajust.

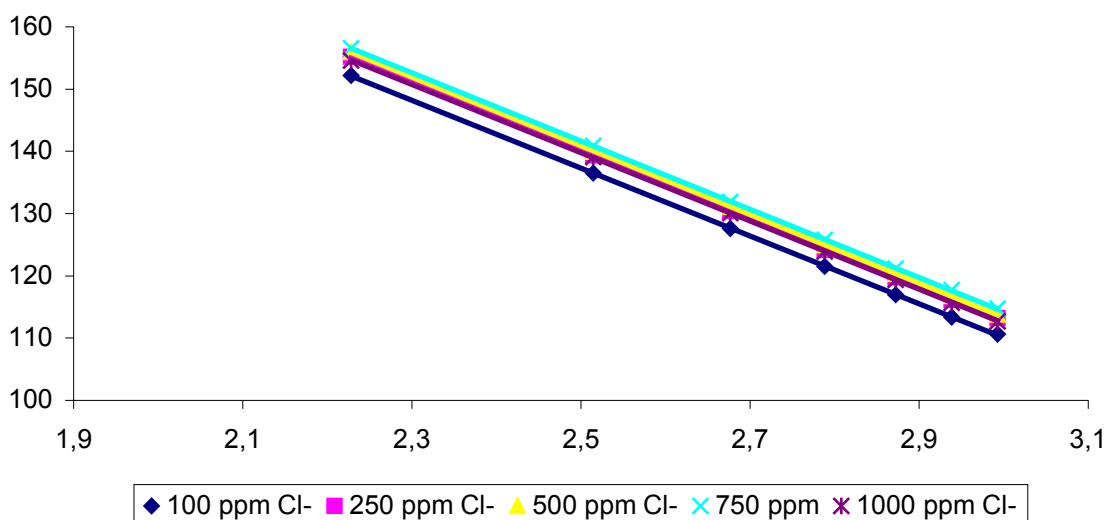
G.1.3. Interferències

Per a l'estudi de les interferències, es va procedir a utilitzar el mètode de les dissolucions barrejades, descrites en l'apartat anterior.

L'anió estudiat per saber si interferia o no va ser l'anió Clorur. Es va procedir a efectuar calibracions en l'interval de 100 - 1000 ppm de l'anió de nitrat amb dissolucions que, simultàniament, contenien una concentració coneguda de anió de clorur.

Les concentracions de clorurs que es van utilitzar en aquets estido van esser: 100; 250; 500; 750 i 1.000 ppm de Clorurs

S'ha d'indicar que, mentres es feia l'estudi dels interferents es van fer també calibratges sense presència de clorurs, a l'objecte de comprovar fins quin punt la presència de la interfència havia afectat a la capacitat de resposta del ISE.



| Pendent | Regressió | Força iònica C |
|---------|-----------|----------------|
|---------|-----------|----------------|

Fig. 3 Rectes obtingudes en l'estudi de les interferències mitjançant el método de les dissolucions barrejades

Taula 1 Es detalla la pendent i la regressió resultant de l'estudi de les interferències dels clorurs

| | | | |
|------------|---------|--------|-----------------------|
| Calibrat 1 | -54,193 | 0,9985 | Sense Cl ⁻ |
| Calibrat 2 | -54,508 | 1 | 100 ppm |
| Calibrat 3 | -54,963 | 0,9999 | 250 ppm |
| Calibrat 4 | -55,128 | 1 | 500 ppm |
| Calibrat 5 | -53,908 | 0,9986 | Sense Cl ⁻ |
| Calibrat 6 | -54,829 | 1 | 750 ppm |
| Calibrat 6 | -54,851 | 1 | 1000 ppm |
| Calibrat 6 | -52,112 | 1 | Sense Cl ⁻ |

L'anió clorur dona una resposta que es manté dintre dels valors esperats. , i dona bona linealitat. El clorur sodic podria acatua com a ISA.

G.2. Caracterització i avaluació del ISE de potassi comercial (ORION)

Les característiques de la casa Orion per aquest tipus de sensor són:

- Intervalo de linealidad (aproximado): 10-1000 ppm
- Sensibilidad: -56 mV

Per l'avaluació d'aquest elèctrode s'ha fet igual que amb l'elèctrode de nitrat.

G.2.1. Intervalo de linealidad y sensibilidad

L'interval òptim de linealitat per aquest elèctrodes és el que esta comprés entre 10-1000 ppm. S'ha realitzat l'estudi mesurant entre aquest dos valors.

Per efectuar la calibració es necesiten solucions patró, que es van realitzar a partir de nitrat potàssic (KNO_3). Es va fer una mare de 1000 ppm, i a partir d'aquesta es van anara fent les altres.

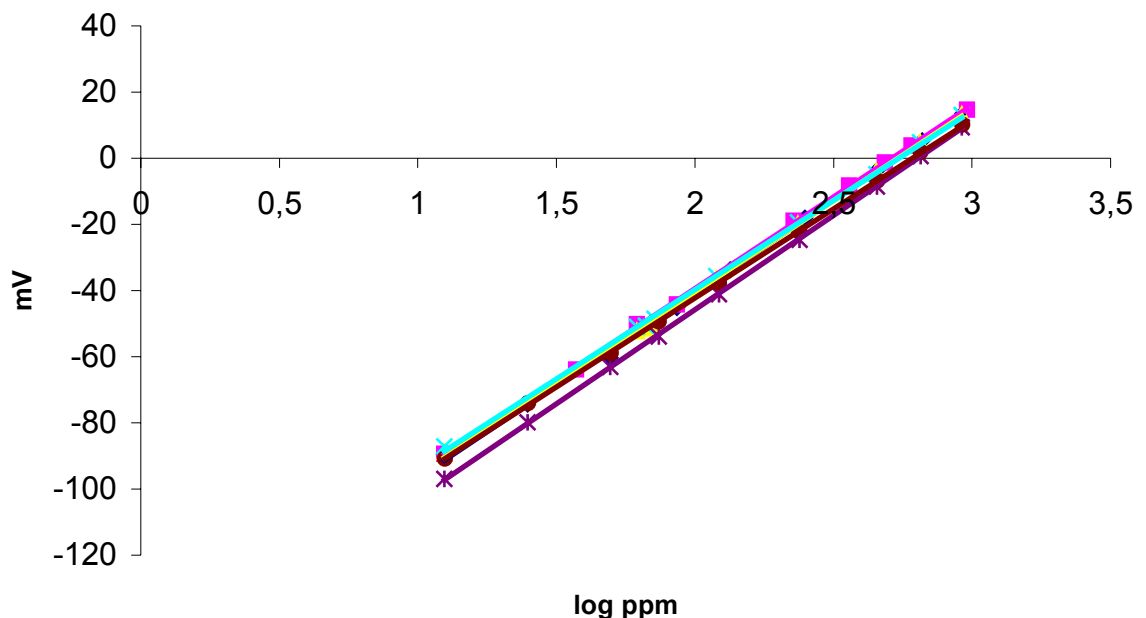


Fig. 4 Interval de linealitat entre 10-1000 ppm de potassi, realitzant addició de 5000 ppm de potassi

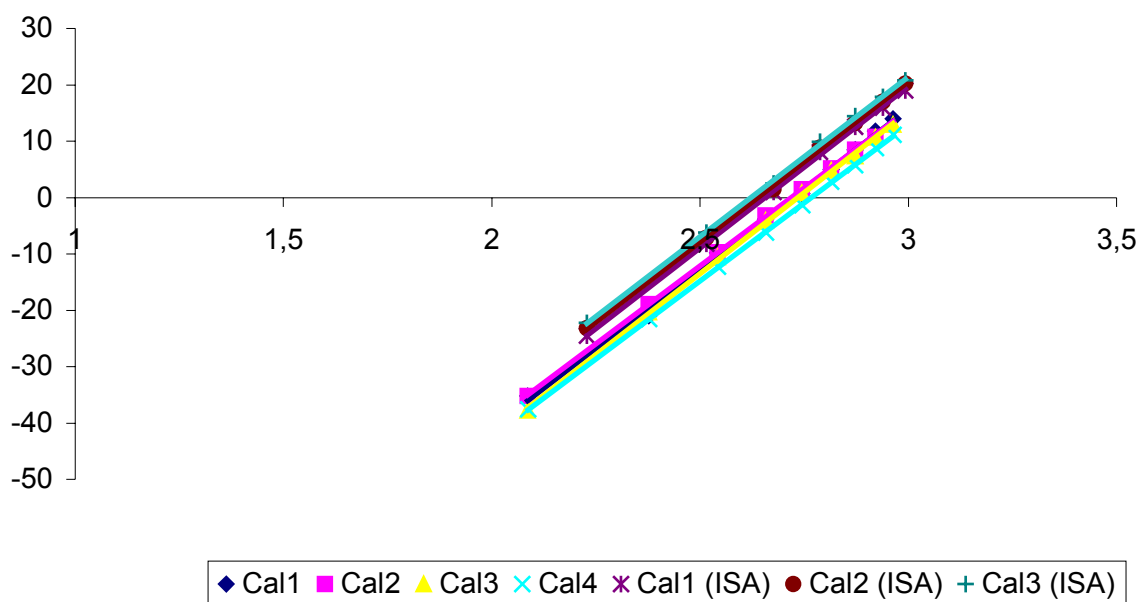
Taula 2 ..Pendents i regressió de les calibracions de la figura 5.1.a.

| | Pendent | Regressió |
|------------|---------|-----------|
| Calibrat 1 | 55,935 | 0,999 |
| Calibrat 2 | 55,409 | 0,9996 |
| Calibrat 3 | 55,346 | 0,9992 |
| Calibrat 4 | 54,043 | 0,9992 |
| Calibrat 5 | 56,851 | 0,9999 |
| Calibrat 6 | 53,85 | 0,9999 |

Com es pot observar les la linealitat es perfecta entre diferents proves hi ha una gran concordancia entre resultats.

G.2.2. Força iònica

Per realitzar aquesta prova es van comparar les rectes patrons sense ISA i amb ISA.



Taula 3 Estudi de la força iònica entre el rang de concentració comprés entre 100 – 1000 ppm K+, més 0,1 M de ISA.

Taula 4 Resposta obtinguda

| | Pendent | Regressió | Força iònica |
|------------|---------|-----------|--------------|
| Calibrat 1 | 56,222 | 0,9997 | 0,1 M ISA |
| Calibrat 2 | 55,719 | 0,9999 | Sense ISA |
| Calibrat 3 | 55,882 | 0,9995 | 0,1 M ISA |
| Calibrat 4 | 55,573 | 0,9999 | Sense ISA |
| Calibrat 5 | 56,184 | 0,9994 | 0,1 M ISA |
| Calibrat 6 | 55,4985 | 0,999 | Sense ISA |

Hi ha una millora amb la utilització de ISA. La utilització de la força iònica provoca unamés gran lectura en el potencial llegit i per tant una major resposta de tots el components.

G.2.3. Interfèrencies

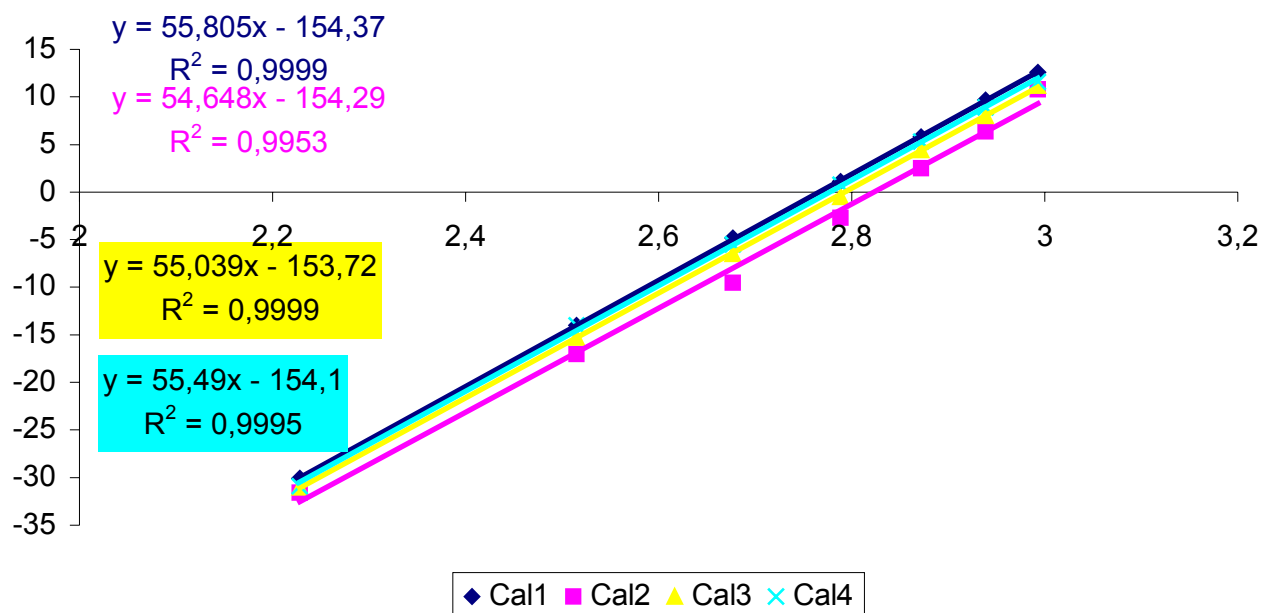


Fig. 5 Estudi de la interferència de catió sodi.

Taula 5 Pendents obtingudes amb les diferents solucions de l'interferent

| | Pendent | Regressió | Força iònica |
|------------|---------|-----------|--------------|
| Calibrat 1 | 55,805 | 0,9999 | Sense Na+ |
| Calibrat 2 | 55,611 | 1 | 100 ppm |
| Calibrat 3 | 55,426 | 0,9999 | 250 ppm |
| Calibrat 4 | 54,918 | 0,9998 | 500 ppm |
| Calibrat 5 | 54,648 | 0,9956 | Sense Na+ |
| Calibrat 6 | 55,405 | 0,9999 | 750 ppm |
| Calibrat 8 | 54,744 | 0,9999 | 1000 ppm |
| Calibrat 9 | 55,039 | 0,9999 | Sense Na+ |

En la gràfica anterior, s'observa que mentres es fan les proves de les interferències, la membrana no queda afectada pel sodi.

H. METODOLOGIES POTENCIOMÈTRIQUES

H.1. Les mesures potenciomètriques

La realització experimental de mesures de potencial requereix d'un sistema bàsic integrat per un elèctrode indicador, un elèctrode de referència, el potenciòmetre, la solució a mesurar i els cables que connecten els elèctrodes a l'instrument mesurador. Aquest muntatge és genèric per als sensors potenciomètrics i és utilitzat tant per dispositius tipus ISE o ISFET després d'adaptar alguns dels elements.

Es diu que aquesta tècnica potenciomètrica té lloc en condicions de corrent nul, però, en la pràctica, d'acord amb la llei d'ohm, una petita intensitat ha de fluir per poder establir les condicions de mesura.

En qualsevol cas, en submergir els dos elèctrodes a la solució problema s'estableix un flux momentani d'ions en la interfície existent entre la membrana selectiva i la solució, assolint-se seguidament una determinada diferència de potencial. La magnitud d'aquesta variable depèn de quant analític és detectat per la membrana sensora.

La determinació correcta del potencial experimental requereix que l'**elèctrode de referència** presenti certes característiques.

Ha de proporcionar un potencial estable i reproducible¹ sota una àmplia varietat de condicions de la mostra

Ha de contenir una solució de reblliment que no interfereixi amb l'elèctrode selectiu o la mostra

Ha de permetre un flux constant i lliure des de la solució de reblliment a la mostra.

Els requisits que ha de complir l'elèctrode indicador són més àmplis i és comú avaluar la seva eficàcia a partir de diversos paràmetres.

Ara destacarem algunes qüestions experimentals que incideixen en els mesuraments potenciomètrics:

H.2. Avantatges i inconvenients dels mesuraments potenciomètrics

Les tècniques potenciomètriques constitueixen tot un seguit de tècniques perfectament establertes i consolidades que competeixen amb avantatges sobre altres tècniques instrumentals, particularment dins del camp de l'anàlisi iònica.

En l'anàlisi dels compostos inorgànics en aigües, hi ha moltes metodologies desenvolupades per a espectroscòpia d'absorció atòmica i espectroscòpia d'absorció visible però en ambdós casos, el treball experimental pot resultar complicat, lent i difícil d'automatitzar.

Les tècniques potenciomètriques presenten tota una sèrie d'avantatges. Podríem destacar:

- Els límits de detecció assolits són comparables als aconseguits amb d'altres tècniques espectroscòpiques, situant-se sovint dins de l'escala dels ppm o ppb.
- El procediments analític no es veu afectat pel color o la tènboles de la mostra (circumstància crítica en altres metodologies).
- Els resultats són prou ràpids (de segons a minuts).
- Responen de manera lineal a la major part dels analits dins d'un ampli interval de concentracions (de 4 a 6 ordres de magnitud).
- Les mesures són independents del volum de la mostra.
- La quantitat de mostra necessària pot arribar a se molt petita (fins i tot de 300µL).
- Un tractament previ de la mostra és innecessari o resulta poc complex, podent-se efectuar mesuraments directes d'anions i cations molt habituals, tal com Na⁺, K⁺, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, així com de gasos dissolts com NH₃ o CO₂.
- No es destrueix la mostra, ni s'introdueix una contaminació apreciable.
- Mitjançant dissenys especials, poden efectuar-se mesuraments en medis habitualment inaccessibles (com ara l'interior de les cèl·lules vives).
- La manipulació de la instrumentació és relativament senzilla i, per a certs controls rutinaris, no requereix de personal tècnic especialitzat.
- Les tècniques presenten un cost relativament reduït.
- S'obtenen resultats fàcilment reproduïbles.
- Hi ha una gran varietat de mètodes analítics disponibles, amb la possibilitat de triar entre diferents metodologies de treball.
- En determinants casos, és possible el treball de camp amb els elèctrodes selectius, atès que la instrumentació pot ser portàtil, el que elimina possibles fonts

d'error degudes a la possible inestabilitat dels analits o al transport i posterior emmagatzematge de la mostra.

- L'estabilitat dels senyals i la rapidesa en la resposta permeten la mesura de certs paràmetres en continu (habitualment Ph).

Els principals problemes derivats de l'ús dels elèctrodes selectius es poden concretar en:

- La contaminació de la membrana amb proteïnes o d'altres substàncies orgàniques o inorgàniques
- La possibilitat que certes espècies iòniques interfereixin
- La fragilitat d'alguns elèctrodes
- La durada d'emmagatzematge limitada.

H.3. Classificació de les tècniques potenciomètriques

La següent figura mostra una classificació de les tècniques de mesuraments potenciomètrics

La potencimetria directa i les valoracions convencionals varen ser les primeres tècniques emprades. Ha estat, a partir dels anys 70, que han estat posades apunt altres metodologies. Els diferents mètodes difereixen, bàsicament, en el grau de precisió, exactitud i el temps requerit per l'anàlisi. Generalment, el temps esmerçat es compensa amb l'obtenció d'una millor precisió [255].

L'elecció d'una d'aquestes tècniques vindrà en funció de variables com el tipus de mostra analitzar, els requeriments de qualitat analítica exigits, la velocitat d'anàlisi o la possibilitat d'automatització de les mesures. Si hem de realitzar un gran nombre de determinacions de mostres de la mateixa espècie, el més convenient podria ser realitzar la mesura directa ja que, una vegada disposem de la corba de calibratge, la determinació de cada concentració serà molt ràpida. Si, en canvi, disposem només d'una mostra a analitzar o aquestes presenten una matriu complexa, la realització de la corba de calibratge no és adequada i els mètodes incrementals presenten clars avantatges. Finalment, si exigim una alta precisió, disposem de valoradors automàtics o bé no podem emprar un elèctrode selectiu a l'íio a determinar, les valoracions potenciomètriques són les ideals. [185]

Bibliografia

- [1] Alegret, S. "Els sensors químics: un nou concepte en instrumentació analítica". *Arxius de le Seccions de Ciències, I.E.C.*, 100, 385-397 (1995)
- [2] Alegret, S. "Els sensors químics: un nou concepte en instrumentació analítica". *Arxius de le Seccions de Ciències, I.E.C.*, 100, 385-397 (1995)
- [3] Antonisse, M. M. G., Reinhoudt, D. N. "Potentiometric anion selective sensors (review)". *Electroanal.*, 11 (4), 1035-1048 (1999)
- [4] Armstrong, R. D., Horvai, G. "Properties of PVC based membranes used in ion-selective electrodes. Review Article". *Electochim. Acta*, 35, 1-7 (1990)
- [5] Artigas i Pursals, Judit "Desenvolupament de sensors potenciomètrics d'estat solid per a usos mediambientals i agroalimentaris". *Tesi doctoral. UAB*, 2003.
- [6] Attiyat, A. S., Christian, G. D., Hallman, J. L., Barch, R. A. "A comparative study of the effect of o-nitrophenyl pentyl ether as plasticizers on the response and selectivity of carrier based liquid membrane ion-selective electrodes" *Talanta*, 35 (10), 789-794 (1988)
- [7] Bühlmann, P., Umezawa, Y., Rondinini, S., Vertova, A., Pigliucci, A., Bertesago L. "Lifetime of ion-selective electrodes based on charged ionophores". *Anal. Chem.*, 44, 856 (1972)
- [8] Diamond, D. "Principles of chemical and biological sensors". *J. Willey & Sons, Inc.*, Nex York (1998)
- [9] Horváth, L., Horvai, G., Tóth, K., Pungor, E. "Dielectric behaviour of PVC membranes plasticized with dioctyl sebacate or o-nitrophenyl-octyl ether". *Electroanal.*, 2, 533-537 (1990)
- [10] Fiedler, U., Ruzicka, J. "Selectrode. The universal ion-selective electrode. Part VII. A valinomycin-based potassium electrode with nonporous polymer membrane and solid-state inner reference system". *Anal. Chim. Acta*, 289, 1-13 (1994)
- [11] James, H., Carmack G., Freiser H. "Coated wire ion selective electrodes". *Anal. Chem.*, 44, 856 (1972)

- [12] Machado, A. A. S. C. "Conductive epoxy-based ion-selective electrodes". *Analyst*, 119, 2263-2274 (1994)
- [13] Mikhelson, K. M. "Ion-selective electrodes in PVC matrix". *Sens. Actuators B*, 18-19, 31-37 (1994)
- [14] Moddy, G. J., Oke, R. O., Thomas, J. D. R. "A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix". *Analyst*, 95, 910-918 (1970)
- [15] Moody, G. J., Thomas, J. D. R. "Poly(vinyl chloride) matrix membrane ion-selective electrodes", cap. 4, a H. Fresier. "Ion-Selective Electrode in Analytical Chemistry", vol. 1. Plenum Press, EEUU (1978)
- [16] Ross, J. W. "Calcium-selective electrode with liquid ion exchanger". *Science*, 156, 1378-1379 (1967)
- [17] Thomas, J. D. R. "Selective membrane electrodes for analysis". *Analyst*, 119, 203-208 (1994)
- [18] Thomas, J. D. R. "Solvent polymeric membrane ion-selective electrodes". *Anal. Chim. Acta*, 180, 289-297 (1986)
- [19] Ureta, E. "Estabilizadores térmicos y otros aditivos para PVC", 1ª ed. El. Limusa, Méjico (1989)