

DESENVOLUPAMENT D'UN ANALITZADOR AUTOMÀTIC
PER A LA MONITORITZACIÓ D'IÓ FOSFAT
EN AIGÜES SUPERFICIALS

Memòria presentada per
MERITXELL RAMON GONZÀLEZ
Per optar al grau de doctor en Química



Universitat Autònoma
de Barcelona

Bellaterra, octubre de 2003

Aquesta tesi doctoral, que porta per títol “Desenvolupament d’un analitzador automàtic per a la monitorització d’ió fosfat en aigües superficials”, ha estat realitzada als laboratoris del Grup de Sensors i Biosensors del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per Na Meritxell Ramon Gonzàlez, sota la direcció del Dr. Julián Alonso Chamarro.

Bellaterra, octubre de 2003

Julián Alonso Chamarro
Professor Titular UAB

Grup de Sensors i Biosensors
Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona
Edifici Cn. 08193 Bellaterra
Telf: +34 93 581 21 18. Fax: +34 93 581 23 79

El treball descrit en la present Memòria s'ha pogut dur a terme gràcies a la col·laboració dels següents grups d'investigació i institucions:

Fundación Centro de Estudios y Investigación del Agua (CEIA) y ADASA SISTEMAS S.A. (grupo AGBAR).

Proyecto: Desarrollo de analizadores automatizados de parámetros de interés medioambiental.

Generalitat de Catalunya, Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació, Direcció General de Recerca

Per la concessió d'una beca predoctoral per a l'acabament de tesis de rellevant interès industrial, social o empresarial.

2001TDOC00033

ABREVIATURES I SÍMBOLS

ABREVIATURES I SÍMBOLS

§	Apartat.	ACA	Agència Catalana de l'Aigua.
a	Terme de l'equació de Debye-Hückel definit com el radi iònic efectiu de l'ió.	ADN	Àcid Desoxiribonucleic.
A	Constant de l'equació de la teoria de Debye-Hückel (4.5) dependent de la temperatura i de la constant dielèctrica del dissolvent (per a l'aigua a 20°C és 0.507).	ADP	Adenosin Difosfat.
a_x	Activitat de l'ió <i>X</i> .	AMP	Adenosin Monofosfat.
A₁	Terme independent en la regressió lineal (4.8), equació de Nernst.	aq.	Medi aquòs.
A₂	Terme independent en la regressió no lineal tipus (4.9), equació de Nickolskii-Eisenman per a un únic anió interferent.	ATP	Adenosin Trifosfat.
A₃	Terme independent en la regressió no lineal tipus (4.10).	B	Constant de l'equació de la teoria de Debye-Hückel (4.5) dependent de la temperatura i de la constant dielèctrica del dissolvent (per a l'aigua a 20°C és 0.3282).
A⁻	Anió principal.		

B'	Terme addicional a la fórmula de Debye-Hückel estesa i que correspon al producte del terme a pel terme B .	E_a^{eq}	Potencial d'equilibri d'oxidació.
B₁	Pendent lineal a l'ajust tipus (4.8).	ε_r	Constant dielèctrica relativa.
B₂	Pendent del sensor en tot l'interval de calibració segons l'expressió (4.9), equació de Nickolskii-Eisenman per un únic anió interferent.	ECA	Estació de Control Automàtic, programa XACQA.
B₃	Pendent del sensor en tot l'interval de calibració segons l'expressió (4.10).	EAA	Estació Automàtica d'Alerta, programa SAICA.
c	Paràmetre de l'equació (4.10) que engloba la interferència del medi i el límit de detecció inherent a l'elèctrode.	EMO	Estació de Mostreig Ocasional.
C	Terme addicional de la fórmula de Debye-Hückel estesa.	EMP	Estació de Mostreig Periòdic.
C_x	Concentració de l'ió X .	EPPS	Àcid 4-(hidroxietil-piperacina-1-propan)-sulfònic (tampó).
CE	Eficiència de Preconcentració.	EPROM	<i>Erasable programmable read-only memory</i> (memòria de només lectura programable i borrrable).
COT	Carboni orgànic total.	ESI	Elèctrode selectiu d'ions.
CPC	<i>Centro de Proceso de Cuenca</i> .	F	Constant de Faraday, $9.6486 \cdot 10^4$ C·mol ⁻¹ .
CV	Coefficient de variació.	FE	Factor d'Enriquiment.
DBO	Demanda bioquímica d'oxigen.	FIA	<i>Flow Injection Analysis</i> (anàlisi per injecció en flux).
DBS	Sebacat de dibutil (plastificant).	FIP	<i>Flow Injection Potentiometric</i> (sistema d'anàlisi per injecció en flux amb detecció potenciomètrica).
dèc.	Dècada logarítmica.	ΔG⁰	Energia lliure.
DEAE	Dietil-aminoetil.	GMP	<i>Guanadin Monophosphate</i> (guanadinmonofosfat).
DMF	Dimetilformamida (dissolvent).	GSB	Grup de Sensors i Biosensors.
DMSO	Dimetilsulfòxid (dissolvent).	γ_x	Coefficient d'activitat de l'ió X .
DOS	Sebacat de dioctil (plastificant).	γ_±	Coefficient d'activitat mig.
E⁰	Potencial estàndard expressat en mV a temps 0 ($t = 0$ s).		

I	Força iònica (4.4).	LMC	Laboratori de Medicina Computacional.
I⁺	Contraió de l'anió principal (<i>A⁻</i>).	μl	Microlitre.
i_a	Intensitat de corrent corresponent a les reaccions anòdiques.	μTAC	<i>Micro-Total Analysis Systems</i> (microsistema d'anàlisi total).
i_c	Intensitat de corrent corresponent a les reaccions catòdiques.	MPM	<i>Matched Potential Method</i> (mètode dels potencials igualats).
IAS	<i>Integrated Analytical Systems</i> (sistemes analítics integrats).	o-NPOE	<i>o</i> -nitrofenil octil èter (plastificant).
ICA	<i>Red Integrada de Calidad de las Aguas</i> .	P1	Patró n° 1 dels analitzadors.
ICP-AES	Espectrometria d'emissió atòmica amb plasma d'acoblament inductiu.	P2	Patró n° 2 dels analitzadors.
ICP-MS	Espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu.	P3	Patró n° 3 dels analitzadors.
ISFET	<i>Ion-selective field effect transistor</i> (element sensor que utilitza com a transductor del senyal un transistor d'efecte de camp).	PAC	<i>Process Analytical Chemistry</i> (química analítica de procés).
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> .	PLC	<i>Programmable logic controller</i> (controlador de lògica programable).
KHP	<i>Kalium Hydrogenphatalate</i> (hidrogenftalat potàssic).	PSA	<i>Primary-Secondary Amine</i> (amina primària/secundària).
K^{pot}_{x,y}	Coeficient de selectivitat potenciomètrica de l'espècie <i>Y</i> (ió interferent) sobre <i>X</i> (ió principal) (4.7 i 4.9).	PTFE	Politetrafluoroetilè, tefló.
K^{pot}_{ap}	Coeficient de selectivitat potenciomètrica aparent. Calculada en diferents condicions a les definides per la IUPAC.	PVC	<i>Polyvinylchloride</i> (Clorur de polivinil).
L	Ionòfor emprat (l·ligand).	R	Solució de regeneració, en l'analitzador.
LB	Línia Base, en els analitzadors.	R⁺	Catió de l'additiu emprat.
LD	Límit de Detecció definit per la IUPAC.	r'	Radi de l'ió solvatat.
LD_{ap}	Límit de Detecció aparent, diferent al definit per la IUPAC.	RMN	Ressonància Magnètica Nuclear.
LIRL	Límit Inferior de Resposta Lineal.	RSD	<i>Relative standard deviation</i> (desviació estàndard relativa).

s	Estat sòlid.	TDABr	Bromur de tetradodecilamoni (additiu catiònic).
s	Pendent del sensor en l'equació de Nernst (4.2) i en l'equació general de Nickolskii-Eisenman (4.7).	THF	Tetrahidrofuran.
SAICA	<i>Sistema Automàtic de Informació de la Calidad de las Aguas.</i>	TOABr	Bromur de tetraoctilamoni (additiu catiònic).
SAX	<i>Strong Anion Exchange</i> (resina forta de bescanvi aniònic).	V	Vàlvula de pinçament, en l'analitzador.
SGBA	Societat General Aigües de Barcelona.	V_{inj}	Volum d'injecció.
SICA	<i>Sistema de Informació de la Calidad de las Aguas.</i>	WAX	<i>Weak Anion Exchange</i> (resina feble de bescanvi aniònic).
SP	Espectrofotometria.	X^{nX}	Nomenclatura general referent a l'ió principal.
s_i	Desviació típica de la mitjana.	XACQA	Xarxa Automàtica de Control de la qualitat de l'Aigua.
σ_i	Desviació típica de la mitjana.	XRFA	<i>X-Ray Fluorescence Analysis</i> (Anàlisi de Fluorescència de Raig X).
SPE	<i>Solid-Phase Extraction</i> (extracció en fase sòlida).	Y^{nY}	Nomenclatura general referent a l'ió interferent.
T	Temperatura absoluta.	Z_X	Càrrega de l'ió X.
TAC	<i>Total Alcalin Compounds</i> (compostos alcalins totals).	Z_Y	Càrrega de l'ió Y.

ÍNDEX

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ GENERAL	3
1.1 EL SISTEMA NATURAL	4
1.1.1 ELS RECURSOS HÍDRICS	8
1.1.1.1 Contaminació de les aigües superficials.....	9
1.1.1.2 Indicadors de la qualitat de l'aigua	11
1.1.1.3 Gestió de la qualitat de l'aigua.....	18
1.2 ELS FOSFATS.....	20
1.2.1 IMPACTE AMBIENTAL DEL FÒSFOR EN EL MEDI HÍDRIC: EUTROFITZACIÓ	20
1.2.2 MÈTODES PER A LA DETERMINACIÓ DE FÒSFOR.....	23
1.3 LA QUÍMICA ANALÍTICA	29
1.3.1 ELS SENSORS QUÍMICS	30
1.3.2 ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS	35
1.3.2.1 Elèctrodes selectius d'ions de portador mòbil.....	36
1.3.3 EVOLUCIÓ HISTÒRICA DELS ESIS	39
1.3.4 IONÒFORS PER A ANIONS	40
1.3.5 EVOLUCIÓ HISTÒRICA DELS ELÈCTRODES SELECTIUS D'ÍO FOSFAT	42
1.4 SISTEMES AUTOMÀTICS D'ANÀLISI.....	45
1.4.1 ANÀLISI PER INJECCIÓ EN FLUX (FIA).....	46
1.4.1.1 Potenciometria per injecció en flux (FIP)	48
1.4.1.2 Determinació d'ió fosfat en sistemes de flux	50
1.4.1.3 Tècniques de pretractament de mostres complementàries als sistemes FIA: extracció en fase sòlida	51
I. BIBLIOGRAFIA	59
2. OBJECTIUS	71

3. MATERIALS I MÈTODES.....	77
3.1 REACTIUS.....	77
3.1.1 DISSOLUCIONS CONDICIONADORES.....	79
3.2 PREPARACIÓ DE LES MEMBRANES SELECTIVES DE PORTADOR MÒBIL.....	79
3.3 CONSTRUCCIÓ DELS ELÈCTRODES.....	80
3.3.1 CONFIGURACIÓ CONVENCIONAL.....	80
3.3.1.1 Elèctrode de membrana polimèrica.....	80
3.3.1.2 Elèctrode basat en una placa metàl·lica de cobalt.....	82
3.3.2 CONFIGURACIÓ TUBULAR.....	83
3.3.2.1 Elèctrode de membrana polimèrica.....	83
3.3.2.2 Elèctrode basat en una placa metàl·lica de cobalt.....	83
3.4 COLUMNA DE PRECONCENTRACIÓ.....	85
3.4.1 DISSENY DE LA COLUMNA DE PRECONCENTRACIÓ.....	85
3.5 INSTRUMENTACIÓ.....	86
3.5.1 MESURES EN DISCONTINU (<i>BATCH</i>).....	86
3.5.2 MESURES EN FLUX.....	87
3.5.2.1 Sistema FIA.....	87
3.5.2.2 Sistema FIA amb preconcentració on-line.....	88
3.5.2.3 Prototipus d'anàlitzador AQUAFOS amb etapa de preconcentració on-line.....	89
III. BIBLIOGRAFIA.....	93
4. METODOLOGIA D'AVAUACIÓ.....	95
4.1 CÀLCUL DE L'ACTIVITAT.....	95
4.2 EQUACIÓ DE NIKOLSKII-EISENMAN.....	97
4.3 CORBES DE CALIBRATGE.....	98
4.4 TRACTAMENT MATEMÀTIC DE LA CORBA DE CALIBRATGE.....	99
4.4.1 AJUST LINEAL.....	100
4.4.2 AJUST NO LINEAL.....	101
4.5 LÍMIT DE DETECCIÓ (LD).....	102

4.6 COEFICIENT DE SELECTIVITAT POTENCIOMETRICA	103
4.7 TEMPS DE RESPOSTA.....	105
4.8 TEMPS DE VIDA	105
IV. BIBLIOGRAFIA	107
5. IONÒFORS SELECTIUS D'IO FOSFAT.....	111
5.1 INTRODUCCIÓ.....	112
5.2 DISSENY I AVALUACIÓ D'ELÈCTRODES SELECTIUS D'IONS BASATS EN MEMBRANES DE PORTADOR MÒBIL	116
5.3 ELÈCTRODE BASAT EN UNA PLACA METÀL·LICA DE COBALT	124
5.3.1 MECANISME DE RESPOSTA	124
5.3.2 CARACTERÍSTIQUES DE RESPOSTA DE L'ELÈCTRODE DE COBALT EN UN SISTEMA EN DISCONTINU	127
5.3.2.1 Elecció del medi amortidor	129
5.3.2.2 Determinació dels paràmetres de resposta	131
5.3.2.3 Temps de resposta	133
5.3.2.4 Estudi d'interferències	134
5.3.3 CONCLUSIONS	137
V. BIBLIOGRAFIA.....	139
6. SISTEMA DE FLUX CONTINU	141
6.1 OPTIMITZACIÓ DEL SISTEMA DE FLUX.....	142
6.1.1. SISTEMA DE FLUX EN CONFIGURACIÓ MONOCANAL	142
6.1.1.1 Volum d'injecció.....	142
6.1.1.2 Efecte de la força iònica	143
6.1.2 SISTEMA DE FLUX EN CONFIGURACIÓ BICANAL	146
6.2 EFECTE DE LA CONCENTRACIÓ DE LA DISSOLUCIÓ CONDICIONADORA	149
6.3 EFECTE DEL PH.....	156
6.4 EFECTE DE L'OXIGEN DE LA MOSTRA	158
6.5 ESTUDI D'INTERFERÈNCIES	160

6.6 CARACTERÍSTIQUES DE RESPOSTA DE L'ELÈCTRODE	163
6.6.1 AJUST NO LINEAL.....	163
6.7 VALIDACIÓ AMB MOSTRES REALS.....	165
VI- BIBLIOGRAFIA	169
7. SISTEMA DE FLUX CONTINU AMB ETAPA DE PRECONCENTRACIÓ.....	171
7.1 INTRODUCCIÓ.....	171
7.2 ASPECTES PRÀCTICS SOBRE L'OPTIMITZACIÓ DE L'ETAPA DE PRECONCENTRACIÓ	173
7.3 SELECCIÓ DEL MATERIAL ADSORBENT	175
7.3.1 RESINA DE BSCANVI ANIÒNICA FORTA.....	177
7.3.2 RESINA QUELATANT DE COURE.....	182
7.3.3 RESINA DE BSCANVI ANIÒNICA FEBLE.....	184
7.4 OPTIMITZACIÓ DE L'ETAPA DE PRECONCENTRACIÓ.....	187
7.4.1 SISTEMA DE MESURA	187
7.4.1.1 Sentit del flux d'elució	188
7.4.2 ESTUDI DEL SENYAL OBTINGUT.....	189
7.4.3 EFECTE DELS IONS POTENCIALMENT INTERFERENTS EN EL PROCÉS DE PRECONCENTRACIÓ I DETECCIÓ.....	192
7.4.4 OPTIMITZACIÓ DE L'ETAPA D'ELUCIÓ	200
7.4.5 OPTIMITZACIÓ DE LES DIMENSIONS DE LA COLUMNA I DEL TEMPS DE PRECONCENTRACIÓ	204
7.5 OPTIMITZACIÓ DELS PATRONS DE CALIBRATGE	207
7.6 AVALUACIÓ DELS PARÀMETRES DE RESPOSTA DEL SISTEMA	210
VII. BIBLIOGRAFIA	213
8. ANALITZADOR MEDIAMBIENTAL PER A LA MONITORITZACIÓ D'IÓ FOSFAT (AQUAFOS).....	215
8.1 VALIDACIÓ DE L'ANALITZADOR	215
8.1.1 VALIDACIÓ DE L'ANALITZADOR AL LABORATORI.....	216
8.1.2 VALIDACIÓ A LA PLANTA DE SANT JOAN DESPÍ.....	227

8.2 APLICACIÓ DE L'ANALITZADOR EN CAMP. PROJECTE XACQA	231
8.2.1 DESCRIPCIÓ DE L'EQUIP	232
8.2.2 INSTAL·LACIÓ EN EL RIU.....	233
VIII BIBLIOGRAFIA.....	239
9 CONCLUSIONS GENERALS.....	243

Introducció
general



1. INTRODUCCIÓ GENERAL

La història de l'home es pot entendre com una recerca de formes d'establir relacions amb la natura i, a través d'aquest procés històric, i mitjançant les eines de que s'ha dotat, l'ha utilitzat i adaptat a les seves necessitats.

Com a instruments, la ciència i la tecnologia han ofert a la societat una immensa capacitat d'intervenir en els sistemes ecològics naturals del nostre planeta i transformar-los, a través del seu ús i de la conversió d'energia, de la manipulació de materials i del control dels cicles biogeofísics. Malauradament, aquestes capacitats han estat utilitzades principalment amb el propòsit d'assolir objectius materials a curt termini, sense considerar sovint el seu impacte a sobre els sistemes naturals i socioeconòmics. D'aquesta manera, la despietada lògica del limitat anàlisi cost-benefici pot produir avantatges materials per un sector de la societat, mentre imposa seriosos costos socials i mediambientals a llarg termini sobre la societat en el seu conjunt.

En resum, podríem dir que els aspectes interrelacionats de desenvolupament i medi ambient són avui dia el tema prioritari de les polítiques nacionals i internacionals enfrontades al desafiant desenvolupament. L'home modern ha d'ésser capaç d'assumir el control del seu propi destí i utilitzar el poder que la ciència i la tecnologia ha posat al seu abast per aconseguir un futur sostenible al qual tots hauríem d'aspirar.

1.1 EL SISTEMA NATURAL

El sistema natural no és estàtic ni immutable. Té una dinàmica que fa possible recuperar els elements que són extrets per l'home en la seva activitat productiva i, al mateix temps, garantir la preservació de les condicions naturals. Aquesta dinàmica descansa en alguns processos bàsics que són:

- La captació, conversió, acumulació i transport d'energies;
- Els cicles biogeoquímics i hidrològics, que possibiliten la recirculació de minerals i nutrients essencials per a la vida;
- Els processos mitjançant els quals els organismes vius compleixen el seu cicle vital, multiplicant-se, adaptant-se i evolucionant, i
- Els processos de percepció, comunicació i transmissió d'informació que possibiliten la interacció dels elements constituents del sistema.

Les funcions assenyalades són possibles gràcies als fluxos d'energia i matèria que determinen la conducta dels sistemes i subsistemes, així com les interaccions entre el medi físico-químic i el conjunt biòtic en un procés dinàmic permanent.

La força motriu, tant per als processos biològics com físico-químics, prové d'una sola font: el sol. És l'energia radiant la que, transformada en energia química a través de la fotosíntesi, inicia tot el procés. L'energia química és a la vegada convertida en energia mecànica i tèrmica mitjançant el metabolisme cel·lular.

El flux energètic es complementa així amb un cicle biogeoquímic que, utilitzant part de l'energia solar rebuda, permet la recuperació i circulació dels elements essencials per a la vida, dins d'un cicle ecològic de nutrients. Dins d'aquests es poden assenyalar tres cicles principals: el primer l'hidrològic, que és bàsicament un cicle de compostos, i els altres dos que són cicles d'elements biogeoquímics de nutrients gasosos i sedimentaris^[1]. La velocitat d'aquests cicles és variable, depenent de múltiples factors, entre ells, i de forma cada vegada més important, l'activitat humana, que altera el seu funcionament normal.

Abans de "particularitzar" entre els cicles geoquímics amb més rellevància és important descriure l'anomenat cicle hidrològic o variació de l'estat físic i ubicació de l'aigua en el planeta. Les diferències d'escalfament i temperatures locals motivades per la diferent latitud de les diferents parts del planeta propicien fenòmens de convecció tant en l'atmosfera com en les grans masses d'aigües (especialment oceans) que regeixen la distribució de les fonts d'aigua dolça a la Terra.

En la Figura 1.1 s'esquematitza el cicle hidrològic on s'observa que els principals fluxos d'aigua tenen lloc per fenòmens de precipitació, evaporació, escorrenteria, percolació, etc.

El total de l'aigua en la Terra s'estima en uns 1400 milions de Km³, dels quals un 2.5% del total correspon a aigua dolça. El contingut global d'aigua en la Terra és invariant des de fa milers de milions d'anys, al llarg dels quals ha estat sotmesa al cicle hidrològic. Aquest consisteix en una sèrie de canvis de fase, canvis de característiques físiques, químiques i microbiològiques, fins i tot, de posició física (mars, núvols, glacials, rius, aigües subterrànies). L'últim efecte d'aquest cicle hidrològic és la renovació periòdica de la dotació d'aigua en les grans acumulacions existents en el planeta: oceans, rius i llacs, atmosfera i litosfera.

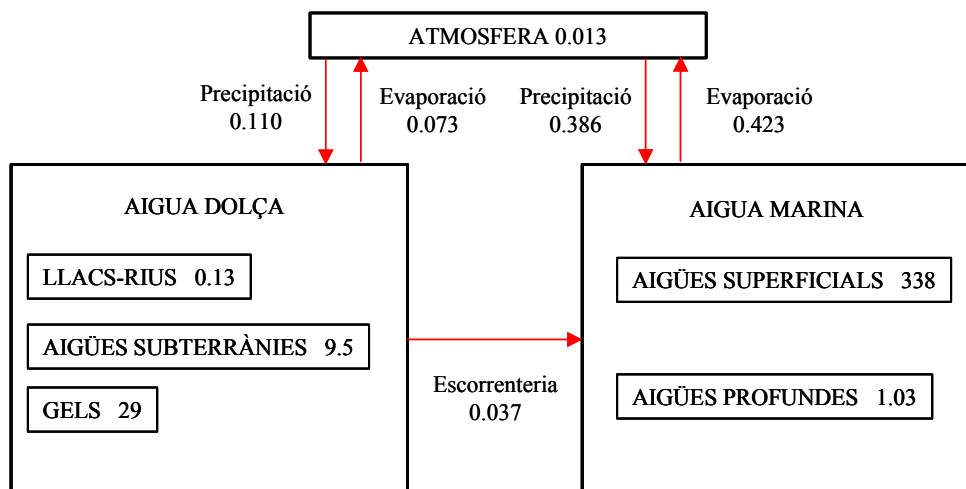


Figura 1.1: Cicle hidrològic: distribució de l'aigua entre els diferents nínxols ecològics i fluxos entre ells en milions de m³ per any. Els continguts en nínxols geològics s'expressen en milions de m³.

Bàsicament, el cicle de l'aigua consisteix en el bescanvi que s'efectua entre la terra i l'atmosfera per mitjà de l'evaporació-precipitació i el pas a través de la matèria viva^[2] (Figura 1.1).

Dels cicles bioquímics el més important és el del carboni, que comença amb la fixació del diòxid de carboni de l'atmosfera, mitjançant el procés de fotosíntesi. En aquest procés, el CO₂ i l'aigua reaccionen per formar hidrats de carboni, alliberant oxigen. Part del carboni es consumeix directament per proporcionar energia a la planta, i el CO₂ format s'allibera a través de l'arrel i les fulles.

De forma genèrica, el nitrogen pot aparèixer en el medi de diferents formes, donant lloc al cicle del nitrogen. Des del punt de vista quantitatiu, l'atmosfera constitueix el dipòsit més important (amb una quantitat de l'ordre de 3.8·10⁹ Kg) ja que el 79% de l'atmosfera correspon a nitrogen, en la forma N₂ gas.

El nitrogen gasós atmosfèric, però, no pot ser utilitzat directament per les formes superiors de vida vegetal i animal, sinó que ha de ser fixat (transformat) prèviament per certs microorganismes (diversos bacteris) i determinades plantes. El cicle del nitrogen requereix la fixació inorgànica, i acte seguit, la fixació biològica, que consisteix, en termes simples, en la combinació amb hidrogen o oxigen, el que permet l'assimilació per les plantes que posteriorment serveixen d'aliment als animals. Malgrat això, la gran majoria dels compostos nitrogenats presents a les aigües provenen, en general, de la contaminació antropogènica. Les aigües residuals domèstiques contenen urea i amoni, fonts habituals de nitrogen per al creixement de vegetals i plantes. Mitjançant el concurs microbià, aquests compostos són oxidats fins a nitrats i nitrats. Els ions amoni i nitrat són les formes que poden ser assimilades per les plantes.

El cicle es completa amb el procés de desnitrificació per les bacteries denitrificants presents en el sòl que degraden el nitrogen fixat, generant nitrogen molecular o gasós i òxid nítric o nítric que retorna a l'atmosfera.

La intervenció humana ha jugat, a través de dos mecanismes, un paper important en l'alteració del cicle del nitrogen. D'una banda, els processos industrials de fixació de nitrogen, que combina aquest amb l'hidrogen per formar amoníac, element base d'una important indústria com és la dels fertilitzants, i d'altra, mitjançant el cultiu intensiu de plantes lleguminoses fixadores del nitrogen. S'estima que la quantitat de nitrogen fixada anualment per aquests dos mecanismes excedeix en més d'un 10% la quantitat de nitrogen fixada per l'ecosistema abans de l'aparició de l'agricultura.

Els cicles anteriors es complementen i interactuen amb els que alguns autors anomenen cicles de nutrients sedimentaris^[1]. Tots els organismes requereixen, en major o menor mesura, sofre, fòsfor, sodi, potassi, calci, magnesi, etc. D'aquests processos cíclics els que més preocupen als científics són els de sofre i fòsfor.

La funció bàsica del sofre és la de constituir un vincle entre les cadenes de polipèptids en una molècula de proteïna. Amb aquests vincles la proteïna manté la forma i compleix la seva funció. El problema és que existeix un delicat equilibri: excessos de sofre són causa de mort de certes formes de vida, mentre que quantitats deficientes causen insuficiència funcional.

El **fòsfor** és un altre dels elements fonamentals del sistema natural que s'ha vist afectat, en grau creixent, per l'activitat humana. Malauradament, el seu cicle encara no es coneix amb el detall que voldrien els científics. Del que d'ell es coneix, ens permet constatar la seva importància i la necessitat de consideració explícita en la gestió del medi ambient.

En general, l'atmosfera serveix de conducte de transferència entre els compartiments més grans dels cicles geoquímics del sofre i del nitrogen, però no succeeix el mateix en el cas del

fòsfor. Respecte a aquest últim, l'existència de P en l'atmosfera es redueix a fòsfor en forma de partícula. Així mateix, el cicle del fòsfor també és una excepció als altres tres cicles comentats anteriorment, ja que no està afectat per la crema de combustibles fòssils. No obstant això, l'activitat humana influeix significativament en el flux de P des de la litosfera a la hidrosfera en funció de l'ús dels fertilitzants fosfatats en agricultura i dels detergents d'ús domèstic.

En la Figura 1.2 s'ha representat el cicle del fòsfor, indicant els fluxos d'aquest entre litosfera, hidrosfera, biosfera i atmosfera, així com, els dipòsits de fòsfor en els diferents reservoris^[3].

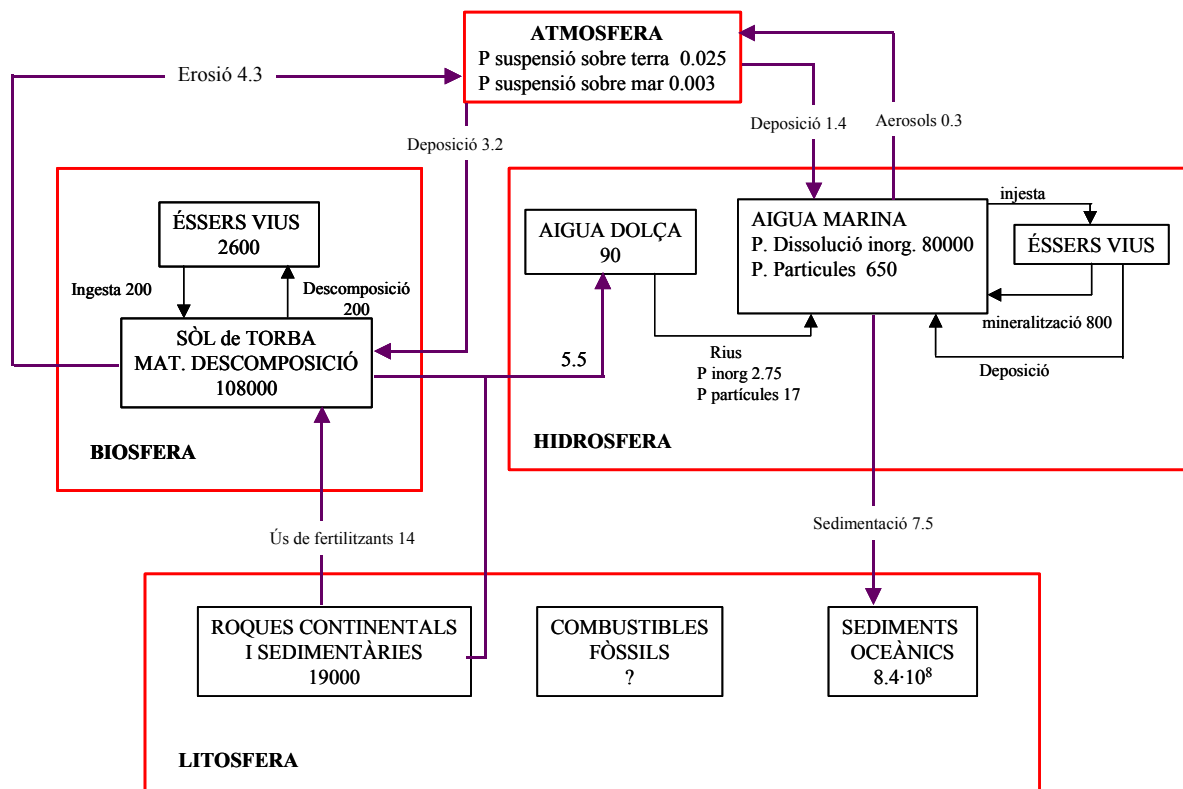


Figura 1.2: Cicle global del fòsfor. Els dipòsits es donen en milions de tones de fòsfor, i els fluxos, en aquesta unitat per any.

La part atmosfèrica del cicle del fòsfor és poc coneguda. No existeixen compostos gasosos estables de fòsfor i aquest sols existeix adsorbit en partícules.

El fòsfor en el sòl pot estar immobilitzat formant sals de ferro, alumini o calci essent aquest no assimilable per les plantes. El bescanvi de fosfat entre l'aigua i el sediment ve determinat per l'oxigenació de l'aigua. En medis aerobis, el fòsfor es diposita en forma de fosfats de ferro, alumini i calci; mentre que en aigua desoxigenada, el Fe^{3+} es redueix a Fe^{2+} afavorint la dissolució del fosfat prèviament dipositat^[4].

1.1.1 Els recursos hídrics

Sens dubte l'aigua és un compost molt familiar per a l'ésser humà i molt important per a la vida sobre la Terra, ja que constitueix entre el 70% i el 90% del pes de la major part dels éssers vius. I gran part de la seva rellevància radica en el fet de què és una substància que, si bé es troba majoritàriament en forma líquida, també pot trobar-se com a sòlid o com a gas en les condicions climatològiques *naturals*.

Lligat amb l'anterior es troba la gran importància de l'aigua des del punt de vista fisicoquímic, ja que quasi la totalitat dels processos químics que es donen en la natura, i en els propis éssers vius, es desenvolupen entre substàncies dissoltes en aigua, és a dir, en dissolució aquosa. El mateix podria dir-se respecte a una gran part dels processos industrials derivats de l'activitat humana. Això indueix a pensar, com així succeeix, que l'aigua posseeix una gran reactivitat fisicoquímica.

Fent un breu resum podríem fixar-nos en la sèrie d'aspectes més o menys generals que justifiquen la importància de l'aigua com espècie química en la vida sobre la Terra:

- Es troba de forma natural en els tres estats físics d'agregació de la matèria.
- És el medi idoni per al desenvolupament de les reaccions bioquímiques bàsiques per a la vida.
- És un component majoritari en els éssers vius.
- És un factor determinant en la dinàmica geoquímica planetària.
- La seva disponibilitat condiciona el desenvolupament de la civilització humana.

L'aigua és un recurs finit, que es recicla permanentment amb el que denominem cicle hidrològic o cicle de l'aigua. Aquesta constant renovació que realitza el cicle hidrològic condueix a dos supòsits que a la llarga s'han mostrat negatius. Per una part l'aigua ha estat sempre considerada un bé públic, o d'accés lliure; per una altra, fins avui en dia no s'ha pres consciència de què és un bé escàs, essent actualment un dels factors limitants en certes activitats, en particular per a l'agricultura.

La major part del planeta està recoberta per aigua d'oceans, mars, casquets polars, llacs i rius, el que en total suma al voltant de 1400 milions de Km³. Però, tant sols una petita part d'aquest volum és apte per a ús humà. El 97.5% de l'aigua del planeta és salada i es troba en oceans, la resta, tan sols un 2.5% és aigua dolça. D'aquesta, el 79% està congelada en els casquets polars, mentre que el 20% són aigües subterrànies. Això deixaria un 1% del 2.5% de l'aigua del planeta per a ús humà (aigua superficial). Aquesta xifra pot portar a engany, ja que d'aquest 1%, el 38% està incorporada com a humitat en els sòls, el 8% és vapor d'aigua atmosfèric i el 1% és part dels organismes vius, el 52% es troba en llacs i el 1% en rius. En

síntesi, podem dir que tan sols una centèsima part del 1% de l'aigua del planeta és assequible per al consum humà.

Si bé és cert que aquesta quantitat seria suficient per a satisfer les necessitats humanes, existeixen dos inconvenients: l'aigua no està distribuïda uniformement en tot el planeta, trobem àrees en les quals abunda i altres en les que escasseja; l'altre inconvenient prové del mal ús que s'ha fet d'aquesta, i en especial en els últims 150 anys, el deteriorament de la seva qualitat degut a diversos fenòmens de contaminació.

1.1.1.1 Contaminació de les aigües superficials

Les aigües superficials comprenen l'aigua de pluja, esorrenties, cabal freàtic que aflora (fonts, manantials), etc. Cadascuna d'aquestes entrades i sortides pot contribuir amb diferents compostos en la qualitat de l'aigua superficial. Per tant, és important reconèixer la qualitat natural (en origen) de les aigües superficials i els impactes produïts per les activitats humanes sobre aquesta qualitat.

Les aigües naturals són solucions diluïdes que contenen compostos químics, matèria en suspensió i partícules col·loïdals. Són aquests compostos químics els que determinen les propietats de l'aigua i se'ls considera contaminants quan suposen una interferència en la seva utilització.

La Taula 1.1 presenta una llista de la composició de l'aigua dolça comú^[5].

Taula 1.1: Components de les aigües naturals.

Font	Estat en què es troben		Solució
	En suspensió	Dispersió col·loïdal	
Litosfera	Sorra	Argila	CO ₂ de carbonats
Minerals i roques	Argila	Sòls	Na ⁺ Cl ⁻
	Sòls		K ⁺ SO ₄ ²⁻
			Ca ⁺ HCO ₃ ⁻
			Mg ²⁺ NO ₃ ⁻
		Fe ²⁺ PO ₄ ³⁻	
Atmosfera	Pols	Pols	O ₂ F ⁻
	Macropartícules	Macropartícules	N ₂ H ₃ O ⁺
			CO ₂ HCO ₃ ⁻

Per tant, la composició química d'una aigua de riu pot ser molt variable, essent el resultat de la interacció entre l'aigua de precipitació, el sòl i les roques, i a la qual cal afegir les aportacions antropogèniques.

També cal esmentar que la composició química pot variar segons l'època de l'any^[4]. Així, per exemple, durant la tardor i l'hivern, es produeix un augment en la concentració de compostos orgànics com a resultat de la degradació de la biomassa acumulada en el sòl i de l'arrossegament de material húmic. A l'estiu, en canvi, la disminució de les pluges comporta una reducció del cabal del riu i, en conseqüència, un augment de la concentració de les espècies dissoltes.

La contaminació de l'aigua comença essent un problema local, amb fonts identificables de residus líquids contaminants. Així, fins fa poques dècades, quasi tots els residus abocats en l'aigua procedien d'excrecions animals i humanes i de components orgànics industrials. En nuclis de baixa densitat de població sense xarxes de clavegueram, aquests problemes es reduïen en gran mesura per la capacitat d'autodepuració de les aigües receptores. Però amb l'extensió de la urbanització en els segles XIX i XX i amb l'expansió de les xarxes de clavegueram sense tractament o amb tractament insuficient, les càrregues de residus líquids han augmentat fins a tal punt que la capacitat d'autodepuració de les aigües situades corrent avall de les grans poblacions ja no pot impedir els efectes adversos sobre els recursos hídrics. Els abocaments tenen com a conseqüència la mort de peixos, la mala olor i el risc d'infeccions. A més, les nombroses obres de canalització de rius han contribuït de forma substancial a reduir la capacitat d'autodepuració dels rius.

A més, d'aquests impactes deguts a fonts puntuals, cada cop més, adquireixen major importància les fonts no puntuals o difuses, com la lixiviació i la escorrentia de zones agrícoles i, els contaminants transportats per l'aire a grans distàncies. Per tant, els problemes ja no són locals o regionals, sinó que esdevenen també continentals.

Així, la contaminació de les aigües continentals pot classificar-se segons el seu origen en natural o antropogènica, segons la font d'on provingui en puntual o difusa, i segons la naturalesa dels contaminants es pot diferenciar entre contaminació física, energètica, química i biològica^[6].

Les alteracions físiques impliquen un canvi en les característiques organolèptiques de l'aigua, formació d'escuma o un augment de la terbolesa. Les alteracions biològiques comporten un augment dels microorganismes patògens transmissors de malalties. Respecte als **contaminants químics**, aquests engloben compostos orgànics i inorgànics, en forma dissolta o bé en suspensió. Els abocaments domèstics, agrícoles i industrials, contenen diverses substàncies dissoltes que suposen una font de contaminants inorgànics. Alguns d'aquests

contaminants són sals solubles (clorurs, sulfats, nitrats, fosfats, carbonats, etc.)^[5], residus àcids i bàsics, i gasos tòxics dissolts (diòxid de sofre, amoníac, àcid sulfhídric, clor i altres).

Així, la “qualitat de l’aigua” pot definir-se en base a la seva caracterització física, química i biològica. Els paràmetres físics inclouen color, olor, temperatura, sòlids, terbolesa i contingut en olis i grasses. Els paràmetres químics associats amb el contingut de matèria orgànica de l’aigua inclouen la demanda bioquímica d’oxigen (DBO), el carboni orgànic total (COT) i la demanda total d’oxigen (DTO). Els paràmetres químics inorgànics, inclouen la salinitat, duresa, pH i presència de substàncies com el ferro, el manganès, clorur, sulfat, sulfur, metalls pesants (mercuri, plom, crom, coure i zinc), nitrogen (orgànic, amoníac, nitrit i nitrat) i fòsfor. Les propietats biològiques inclouen paràmetres bacteriològics com la presència de coliforms, coliforms fecals, patògens específics i virus^[7].

1.1.1.2 Indicadors de la qualitat de l’aigua

La qualitat de l’aigua és un terme variable en funció de l’ús concret que es vagi a fer d’ella, per tant, definir la qualitat de l’aigua no és un tema senzill. D’una banda, el propi cicle de l’aigua implica modificacions del que seria una aigua “pura”, quan l’aigua és utilitzada com a element de transport de nutrients i com a xarxa de drenatge per la pròpia conca. Si a tot això, s’afegeix que cada conca presenta característiques geològiques, climàtiques i hidrològiques pròpies, tenint així diferents qualitats d’aigua. En la majoria dels casos, però, aquestes diferències són petites comparades amb les provocades per l’activitat humana.

Aquests diferents aspectes fan que l’aproximació a l’estudi de la qualitat de l’aigua sigui necessàriament pluridisciplinar, com tants altres problemes ambientals. La resultant dependrà de diferents factors com la geologia del terreny, el règim hidrològic i l’ecosistema desenvolupat en el medi aquàtic, però sobretot de les característiques de la intervenció humana pel que fa a abocaments i detraccions.

Amb el temps, la percepció dels problemes de contaminació de les aigües superficials ha anat evolucionant. Aquesta evolució ha condicionat els indicadors que s’han escollit en cada moment que han estat marcats per tres fets. El primer, l’ús que s’ha volgut fer de l’aigua, ja que en funció d’aquest s’han necessitat diferents indicadors. El segon ha estat la seva pròpia qualitat, ja que a mesura que han aparegut nous contaminants s’han inclòs nous indicadors que els poguessin preveure. Finalment, un tercer aspecte ha estat tècnic, corresponent a la disponibilitat d’equips i metodiques que permetessin fer anàlisis o caracteritzacions necessàries. No s’hauria d’oblidar que, fins recentment, no s’ha disposat d’equips adequats per conèixer concentracions de contaminants de l’ordre de nanograms (10^{-9} g), o la identificació d’organismes a partir del seu RNA.

El primer dels problemes abordats ha estat tradicionalment el de la contaminació fecal, pel seu impacte directe en els aspectes sanitaris del consum d'aigua per beure. El següent dels problemes ha estat el de la contaminació per matèria orgànica, associat a les aigües residuals urbanes, i l'impacte que aquestes tenen en el medi, reflectit especialment en l'oxigen dissolt que actua com a indicador global d'aquests tipus de contaminació. El tercer dels aspectes és el que fa referència a la contaminació per nutrients, que afecta tant a l'estat ecològic del medi aquàtic per la seva incidència en els problemes d'eutrofització com a l'aigua de beguda degut a les concentracions de nitrat i amoni. A partir d'aquí, els problemes s'han anat centrant en contaminants derivats de l'activitat industrial (cas dels metalls pesants) o de productes de síntesi química, els anomenats *contaminants orgànics persistents* dels quals els pesticides en poden ser un bon i clar exemple.

En aquest marc, en el nostre entorn, i tenint en compte fonamentalment els usos (que les aigües tinguin un bon estat ecològic, que puguin ser utilitzades per al bany, o que puguin ser potabilitzades sense necessitat de tractaments molt rigorosos), hi ha diferents indicadors que poden ser considerats. En la Taula 1.2 s'indiquen els més usuals.

Taula 1.2: Diferents indicadors per avaluar la qualitat de l'aigua.

	Estat ecològic	Pesqueries	Font d'aigua potable	Bany	Reg
<i>Variables generals</i>					
Temperatura	***	***		*	
Color	**		**	**	
Olor			**	**	
Sòlids en suspensió	***	***	***	***	
Terbolesa/transparència	*	**	**	**	
Conductivitat	**	*	*		*
Sòlids dissolts totals		*	*		***
pH	***	**	*	*	**
Oxigen dissolt	***	***	*		*
Duresa		*	**		
Clorofil·la	*	**	**	**	
<i>Nutrients</i>					
Amoni	*	***	*		
Nitrat/nitrit	**	*	***		
Fòsfor/fosfat	**				
<i>Matèria orgànica</i>					
Carboni orgànic total (COT)	**		*	*	
DQO	**	**			
DBO	***	***	**		

<i>Ions principals</i>					
Sodi	*		*		***
Potassi	*				
Calci	*				*
Magnesi	**		*		
Clor	**		*		***
Sulfat	*		*		
<i>Elements traça</i>					
Metalls pesants		**	***		*
Arsènic i seleni		**	**		*
<i>Contaminants orgànics</i>					
Oli i hidrocarburs		*	**	**	*
Pesticides		**	**		
Tensioactius		*	*	*	
<i>Indicadors microbiològics</i>					
Coliforms fecals			***	***	***
Coliforms totals			***	***	*
Patògens			***	***	*

*_**_***: importància (de menys a més) dels indicadors per als diferents usos de l'aigua.

D'una banda estan els indicadors que poden definir un estat global de la qualitat de l'aigua: pH, temperatura, conductivitat i oxigen dissolt. Aquests indicadors presenten, a més, la característica de què són ràpids i fàcils de mesurar mitjançant sondes, tot facilitant el treball de camp.

Els primers indicadors utilitzats per definir la qualitat de l'aigua feien referència al caràcter organolèptic d'aquesta: color, olor, gust, és a dir, a característiques que es poden determinar fàcilment sense necessitat de cap tipus d'instrumentació sofisticada. Com a indicadors físics, és important determinar la temperatura de l'aigua, en el sentit que la majoria dels processos biològics que tenen lloc en un ecosistema com el fluvial en depenen. Així, és prou conegut que un augment de la temperatura accelera la velocitat amb què tenen lloc les reaccions químiques i bioquímiques característiques de l'ecosistema.

La conductivitat, és un paràmetre general relacionat amb la mesura del conjunt d'ions de l'aigua que ens dóna una idea de la quantitat de sals dissoltes que conté. Entre els ions més habituals trobem: sodi, calci, magnesi, hidrogenarbonat, sulfat i clorur. La quantitat d'aquestes sals ve condicionada, en primer lloc, per les característiques dels sòls per on circula el curs de l'aigua. I en segon lloc, per la presència d'abocaments d'aigües residuals. Les aigües residuals es caracteritzen per una elevada salinitat procedent d'ions que no són eliminats en els processos de depuració habituals. En aquest context, la conductivitat és utilitzada com a paràmetre indicador de l'existència d'alguns abocaments, i per avaluar, també de forma ràpida, la possibilitat de (re)utilització d'una aigua per regar.

L'oxigen dissolt ha estat tradicionalment un dels indicadors de qualitat d'aigua més emprats a nivell de medi fluvial. La raó d'aquesta elecció rau en la seva participació en molts dels processos que tenen lloc en el si del medi aquàtic, i per tant, en la seva capacitat d'oferir una mesura global de l'estat de l'ecosistema.

L'oxigen és aportat fonamentalment per dos mecanismes, un de físic associat al procés de bescanvi d'oxigen amb l'atmosfera, i un de biològic degut a l'acció fotosintètica dels productors primaris. Per contra és consumit pels microorganismes en els processos d'oxidació de la matèria orgànica o inorgànica, i en els processos de respiració dels organismes.

L'equilibri que s'estableix entre tots aquests processos és important ja que si el consum augmenta per sobre de les aportacions, la concentració d'oxigen disminueix el qual afecta les comunitats d'organismes presents. Així, la vida de determinades comunitats per sota de 5 ml/l es veu prou afectat, i valors per sota de 2 ml/l provoquen la mort dels peixos.

Un altre conjunt d'indicadors que es troben a qualsevol proposta són els relacionats amb la matèria orgànica (DBO, DQO, oxidabilitat i COT), els nutrients (amoni, nitrats, nitrats, nitrogen orgànic i fosfats) i els sòlids en suspensió.

Un dels indicadors més importants és la presència de matèries en suspensió, argila, llims, col·loides orgànics, plàncton i altres microorganismes que alteren l'apreciació visual que tenim de l'aigua. Els paràmetres que avaluen aquesta presència són: torbesa, sòlids en suspensió i color. Un altre aspecte important a considerar sobretot per a l'aigua de consum urbà, és l'olor i el gust, ja que un aigua amb olor i gust indesitjables normalment s'associa amb una aigua perjudicial per a la salut.

La matèria orgànica és un dels components característics de l'aigua en condicions naturals alhora que és un dels indicadors clars d'abocaments urbans. Aquests compostos presenten una característica comuna: la seva capacitat per reaccionar amb l'oxigen en un procés d'oxidació. És aquesta característica la que s'utilitza per procedir a la seva anàlisi i caracterització. Aquest procés d'oxidació, però, es pot dur a terme en diferents condicions, el que donarà lloc a diferents tipus d'anàlisi. Així, si l'oxidació es duu a terme amb un oxidant químic estandarditzat com el dicromat potàssic, s'obté la demanda química d'oxigen (DQO), o si l'oxidant químic és el permanganat potàssic, donarà lloc a la determinació coneguda com oxidabilitat.

La contaminació amb nutrients, i, en particular amb nitrat i fòsfor, té efectes dramàtics en llacs i embassaments que, en conjunt, és designen amb el terme d'eutrofització. Aquest fet justifica la seva necessitat de mesurament per a un control ecològic de la qualitat de l'aigua.

En el cas de llacs o d'embassaments, els nivells de nitrats deuen ser especialment controlats per evitar el creixement excessiu d'algues, amb el corresponent problema d'eutròfia, que

segons alguns autors pot començar a aparèixer a concentracions superiors als 0.8 mg/ml de nitrats.

A diferència del nitrogen que presenta un cicle on té importància la seva concentració a nivell de terra, aigua o aire, el fòsfor presenta un nombre de compostos solubles i volàtils més baix, el que fa que tingui una mobilitat inferior.

Pel que fa al cicle de l'aigua, el fòsfor es pot trobar en forma orgànica (habitualment particulada formant part de les algues, o en menor quantitat en organismes superiors) o inorgànica, principalment en forma d'anió ortofosfat, que és utilitzat com a nutrient pels productors primaris.

Com en el cas del nitrogen, aportacions excessives poden provocar fenòmens d'eutròfia. Que sigui limitant un o altre element dependrà de la seva concentració relativa. Així, es considera que per a valors de la relació N/P superiors a 16, el fòsfor és l'element potencialment limitant, mentre que valors inferiors indiquen que ho és el nitrogen^[8].

La concentració màxima de nitrogen i fòsfor que es permet en els abocaments d'aigües residuals és de 20 mg/l per ambdós elements. Si l'abocament es produeix a llacs o embassaments, els límits es redueixen fins a 10 mg/l i 0.5 mg/l respectivament, en previsió de brots d'eutrofització^[6].

Com a dada informativa, una aigua residual domèstica fortament carregada pot contenir fins a 15 mg/l de fòsfor total. Si es tracta d'abocaments d'indústries cerveseres i escorxadors es poden superar els 50 mg/l.

En la potabilització d'aigües, el nivell basal de fosfats és de 0.4 mg/l, mentre que el màxim permès és de 5 mg/l. El nivell basal suposaria una aigua potable de qualitat excel·lent^[9].

Un tercer grup d'indicadors són els metalls pesants, la relació dels quals pot variar, però és habitual la presència de vuit que s'han de considerar de màxima prioritat (arsènic, cadmi, coure, crom, plom, mercuri, níquel i zinc). A aquests es pot afegir el ferro i el manganès pels problemes que porten associats al gust i color de l'aigua, especialment quan procedeix de fonts subterrànies.

El nombre de compostos orgànics de síntesi és variable i la seva consideració va canviant a mesura que es té més coneixement dels seus impactes. Sol incloure pesticides, de forma genèrica, o bé, compostos específics (DDT, aldrin). Finalment, es poden incloure altres compostos químics de composició coneguda (fenols, hidrocarburs) o que presentin propietats cancerígenes o mutagèniques (com especifica la directiva comunitària). La caracterització, però, d'aquestes darreres substàncies és molt complexa fins al punt que encara s'estiguin desenvolupant estudis per estimar l'efecte que poden provocar.

Els bacteris, quant a components de la xarxa tròfica, poden ser utilitzats com a indicadors de la qualitat de l'aigua, però el seu ús com a indicadors es centra en la detecció d'un tipus de contaminació específica com és la *contaminació fecal*. Per simplificar la detecció, s'ha treballat en el disseny de mètodes que siguin indicadors de la presència de matèria fecal de forma genèrica. Aquest fet implica la selecció d'un tipus de microorganisme que estigui present en la matèria fecal, que sigui prou resistent i fàcil d'identificar. Sobre la base d'aquestes característiques, els organismes seleccionats són els bacteris coliforms i més específicament *Escherichia coli*.

Aquest ràpid repàs dels paràmetres de caracterització de l'aigua dóna peu a definir diferents categories de qualitat de l'aigua, per a diferents usos. En aquest cas, cada categoria preveurà els indicadors, o els seus límits, que seran més exigents per a les categories que preveuen usos més amplis. A la Taula 1.3 s'inclouen valors que poden assolir els indicadors presentats per definir categories i usos. S'ha de remarcar que la taula no és exhaustiva, ja que també es podrien considerar d'altres indicadors.

Taula 1.3: Categories i usos.

Paràmetre	Unitats	Categories			
		1	2	3	4
pH		6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-9
Temperatura	°C	21.5	25	25	30
Conductivitat a 20°C	µS/cm	1000	1000	1000	2500
DBO	mg/l	3	5	7	15
DQO (dicromat)	mg/l	30	30	30	60
Oxidabilitat (permanganat)	mg/l	3	7	10	20
Matèria en suspensió	mg/l	25	25	50	100
Oxigen dissolt	mg/l	7.1	6.7	3	2
Nitrogen total	mg/l	1	2	3	10
Nitrats	mg/l	25	50	50	100
Nitrits	mg/l	0.01	0.03	1	2
Amoni	mg/l	0.05	1	4	20
Fosfats (P ₂ O ₅)	mg/l	0.4	0.7	0.7	20
Clorofil·la	mg/l	30	60	120	300
Clorurs	mg/l	200	200	200	700

Sulfats	mg/l	250	250	250	1000
Ferro dissolt	mg/l	0.3	2	2	5
Manganès	mg/l	0.05	0.1	1	5
Coure	mg/l	0.04	0.04	0.2	0.5
Zinc	mg/l	0.3	1	5	5
Níquel	mg/l	0.02	0.05	0.05	0.2
Crom total	mg/l	0.02	0.05	0.05	0.2
Plom	mg/l	0.02	0.05	0.05	0.2
Cadmi	mg/l	0.002	0.005	0.005	0.002
Mercuri	mg/l	0.0005	0.001	0.001	0.1
Arsènic	mg/l	0.02	0.05	0.1	0.5
Detergents	mg/l	0.1	0.2	0.5	1
Fenols	mg/l	0.001	0.005	0.1	0.5
Cianurs	mg/l	0.02	0.05	0.05	0.05
Hidrocarburs dissolts o emulsionats	mg/l	0.05	0.2	1	2
Plaguicides totals	mg/l	0.02	0.05	0.05	0.5
Coliforms fecals	u/100 ml	20	200	2000	10000
Coliforms totals	u/100 ml	50	2000	20000	50000
Estreptococs fecals	u/100 ml	20	100	10000	20000
DDT	µg/l	10	25	25	25
Aldrin	µg/l	0.03	0.03	0.03	0.03
Dieldrin	µg/l	0.03	0.03	0.03	0.03
Endrin	µg/l	0.03	0.03	0.03	0.03
Isodrin	µg/l	0.03	0.03	0.03	0.03

Categoria 1. *Tots els usos exigents:* fàcil potabilització (A1); vida piscícola exigent; possibles zones de bany; regadius exigents; especial interès ecològic.

Categoria 2. *Amplis usos, amb precaucions:* potabilització amb tractaments intermedis (A2); vida piscícola no tan exigent; algunes zones de bany molt localitzades; regadius no tan exigents; usos industrials menys exigents.

Categoria 3. *Usos restringits:* potabilització però amb tractaments avançats; possible vida piscícola d'espècies molt resistents; regadius poc exigents; usos industrials poc exigents.

Categoria 4. *Usos mínims:* regadius molt poc exigents; usos industrials molt poc exigents.

1.1.1.3 Gestió de la qualitat de l'aigua

“L'aigua és un recurs natural escàs, indispensable per a la vida, fàcilment vulnerable i susceptible d'usos successius”. “Es tracta d'un recurs que ha d'estar disponible no sols en la quantitat necessària sinó també en la qualitat precisada”.

Així comença el Preàmbul de la *Ley de Aguas* de 1985 com a contraposició a l'antiga llei de 1879 que, tot i essent un model en el seu temps, no podia donar resposta, en l'últim terç del segle XX, als nous reptes derivats de les transformacions experimentades per la societat, la creixent consciència ecològica i la millora de la qualitat de vida. A més, la incorporació d'Espanya a la Unió Europea obliga a observar i complir amb la política que, en matèria de qualitat de les aigües, promulga la Comissió Europea en forma generalment de Directives.

Les activitats humanes venen exercint un significatiu impacte sobre els recursos hídrics i els rius són particularment vulnerables a la contaminació industrial, el que provoca la degradació de la qualitat de l'aigua, la desaparició dels hàbitats, etc. És per això, que l'article 130 R de la Comunitat Europea defineix com objectius a assolir en matèria de millora del medi ambient: el control, la reducció i la prevenció de la contaminació.

El nostre país, però, ha estat tradicionalment més preocupat per disposar de la quantitat d'aigua necessària que per assolir una adequada qualitat d'aquesta. Així, ja des del segle anterior es desenvoluparen grans obres hidràuliques que impulsaren el transport fluvial de mercaderies, i més tard, obres que permetessin posar en marxa importants àrees de regadiu.

Ara bé, les cada vegada majors concentracions urbanes i el desenvolupament industrial de la dècada del seixanta i setanta han provocat un fenomen que ha incidit negativament en els recursos hidràulics, ja que els abocaments, tant urbans com industrials, han degradat la seva qualitat i han esgotat la capacitat d'autodepuració de les conques receptors.

Per tant, el nou enfoc de la *Ley de Aguas* de 1985 havia de contemplar la necessitat de considerar el concepte de qualitat. És per tant, necessari un canvi de mentalitat que promogui noves pràctiques agràries que limitin la contaminació difusa, noves pràctiques industrials, ja que la política comunitària defensa els principis d'acció preventiva i correcció de la font, i noves pràctiques socials que, mitjançant una política d'informació, conscienciació i de formació, adverteixin de la necessitat de complir les normes. Això permetrà assentar les bases per un futur millor (desenvolupament sostenible).

La política de la qualitat de les aigües a Europa és relativament recent. Als anys setanta i com a conseqüència d'episodis i problemes de contaminació del medi aquàtic, principalment originats en el Mar del Nord i el riu Rin es promulguen normes que donen lloc a una primera generació de Directives Comunitàries en matèria de protecció de la qualitat.

Des del seu primer Programa d'Acció sobre el Medi Ambient (1973-1976) un dels seus objectius ha estat la millora de la qualitat de les aigües superficials, objectiu que es repeteix en els successius programes. Els aspectes prioritaris d'aquests programes són la definició i control dels paràmetres que determinen la qualitat de l'aigua, control dels abocaments de substàncies perilloses en el medi aquàtic mitjançant mesures específiques per a les indústries i, finalment, la investigació i el desenvolupament^[10].

Una altra de les assignatures pendents ha estat la posta a punt d'un eina que permeti un major coneixement de la realitat, i permeti establir les estratègies per una més adequada gestió de la qualitat de l'aigua. En aquest sentit, en els últims anys s'ha avançat de forma notable en les actuacions de control i seguiment de la qualitat de l'aigua.

Tant la *Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas* (del *Ministerio de Medio Ambiente*), com les Confederacions Hidrogràfiques que depenen d'ella, compten amb tecnologies avançades de mostreig per avaluar tant la qualitat de l'aigua com altres situacions hidrològiques de les nostres aigües continentals^[11]. A nivell nacional, el seguiment de les característiques de l'aigua es du a terme mitjançant la xarxa denominada *Sistema Automático de Información de la Calidad de las Aguas*, SAICA i la xarxa *Integrada de Calidad de las Aguas*, ICA, que integra més de mil estacions de mostreig periòdic (EMP) i dues-centes de mostreig ocasional (EMO). La vigilància i el control es realitzen mitjançant la ubicació d'aproximadament dues-centes estacions automàtiques d'alerta (EAA) que permeten, a l'analitzar de forma automàtica un nombre limitat de paràmetres, detectar episodis de contaminació, així com la seva evolució al llarg del riu. Les dades subministrades per les EAA són enviades als *Centros de Proceso de Cuenca* (CPC) instal·lats a les diferents Confederacions Hidrogràfiques mitjançant el satèl·lit Hispasat (programa SAICA).

Actualment s'està definint un sistema que coordini les diferents xarxes de control existents, així com les bases de dades que siguin capaces de subministrar informació sobre la qualitat de l'aigua, comparant la situació real amb la definida o esperada, d'acord amb els Plans Hidrològics o les Directives comunitàries.

Per últim, s'està desenvolupant un model de gestió basat en un sistema d'informació i comunicació (*Sistema de Información de la Calidad del Agua*, SICA) que ens permetria conèixer l'evolució dels paràmetres de qualitat, tant en el temps com en l'espai, i determinar les conseqüències i influències dels abocaments. Aquest model facilitarà la gestió de la qualitat de les aigües d'una conca, al determinar de forma més rigorosa les necessitats de depuració, mesures correctores, actuacions sobre determinats abocaments, etc. En definitiva, permetrà prendre decisions en l'àmbit de la protecció dels recursos hídrics amb una major precisió.

De forma paral·lela al programa SAICA d'àmbit estatal, s'inicià, l'any 1993 la implementació a Catalunya de la Xarxa Automàtica per al Control de la Qualitat de l'Aigua (XACQA). En una primera fase s'implantà a la conca del riu Llobregat i posteriorment, s'ha estès a d'altres conques internes catalanes. Això implicà la posada en marxa d'un total de 30 estacions de control automàtic (ECA), classificades segons les categories en bàsica, ampliada i especial en funció dels paràmetres que es controlen. En un primer moment, la gestió de certes estacions era privada, i corria a càrrec de la Societat General d'Aigües de Barcelona (SGAB). Actualment, però, és l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) d'àmbit públic qui controla totes les estacions.

1.2 ELS FOSFATS

1.2.1 Impacte ambiental del fòsfor en el medi hídric: eutrofització

El fòsfor és un element essencial per a la vida com també ho són el carboni, el nitrogen i el sofre. Està involucrat en un complex cicle biogeoquímic que implica la seva transformació per acció microbiana en diferents estats inorgànics i orgànics^[12-13].

La major part del fòsfor es troba en l'escorça terrestre en forma de mineral (amb uns dipòsits estimats al voltant de 10^4 - 10^5 Kg) i en els sòls (10^5 Kg), mentre que la seva quantitat relativa en altres medis és menor. No té pràcticament presència a l'atmosfera, excepte a nivell de partícules sòlides. Així doncs, el seu cicle global es troba limitat a les interaccions matèria particulada/soluble en el procés que va des de la seva extracció (sent utilitzat fonamentalment per part de la indústria dels fertilitzats) al seu ús en els conreus, i a la percolació dels compostos solubles a través dels cursos fluvials^[14].

Des del punt de vista químic es considera que el seu cicle és senzill ja que el fòsfor es troba en els organismes vius únicament amb valència +5, bé com a ions fosfat lliures o com a constituents orgànics amb fosfats presents a les cèl·lules. La major part dels components orgànics fosfatats no poden passar a l'interior de les cèl·lules, cobrint-se les necessitats amb l'ió fosfat. Els compostos orgànics fosfatats es sintetitzen després dins la cèl·lula, i en morir l'organisme l'ió fosfat és ràpidament alliberat per un procés d'hidròlisi.

Si ens centrem en el medi hídric, el cicle del fòsfor es pot esquematitzar tal i com es mostra en la Figura 1.3.

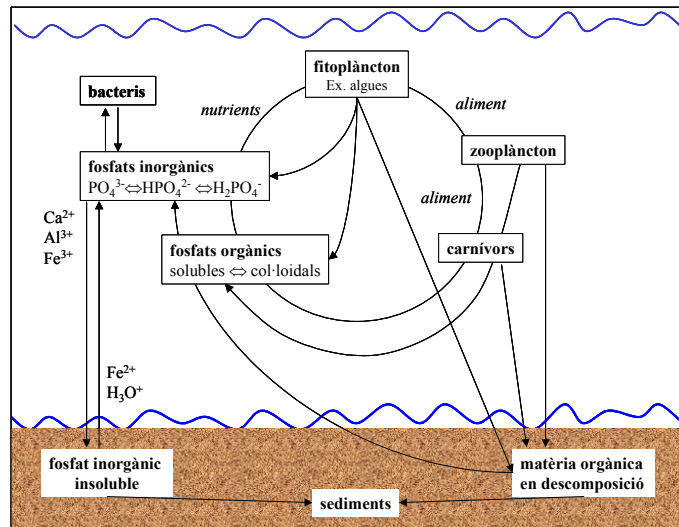


Figura 1.3: Biocicle del fòsfor en el medi hídic.

El cicle del fòsfor^[15] és molt simple: les plantes utilitzen fòsfor, després de la seva mort, els compostos orgànics de fòsfor via microbiana es transformen en PO_4^{3-} que de nou entrarà en la dinàmica indicada. A aquest procés natural podem sumar-li la dinàmica de solubilització-insolubilització de fosfats des del fang a la llera del riu.

El fòsfor present en aigües naturals es pot trobar de diverses formes, en funció de la seva procedència i, sobretot, de les característiques físicoquímiques de l'aigua on es troba (pH, temperatura, altres espècies químiques...)^[16]. La forma inorgànica predominant del fòsfor són els ortofosfats, particularment les formes protonades H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} . La concentració en què s'acostuma a trobar en aigües naturals és molt baixa (al voltant de 0.1 ppm) i això és degut a la formació de sals de ferro (FePO_4), alumini (AlPO_4), magnesi ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) i, sobretot, d'hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), les quals tenen una solubilitat molt baixa^[4].

Les fonts de fòsfor, poden ser d'origen puntual, quan es tracta d'abocaments de zones urbanes (excrements humans, residus domèstics i alimentaris) i abocaments industrials. O bé poden tenir una font de més difícil localització, com és el cas d'abocaments rurals de procedència agrícola (erosió del sòl, aigües de regadiu, solubilització del fertilitzant...), reserves inherents a llacs (sediments, flora i fauna, éssers vius aquàtics) i els que procedeixen de l'atmosfera en forma de precipitacions^[17].

De forma simplificada, les fonts més influents de fòsfor són bàsicament:

- Els fosfats naturals provinents de la dissolució de roques i minerals que el contenen.
- El fòsfor acumulat en aigües de rentat resultant d'activitats ramaderes i/o agrícoles. El fòsfor aplicat al sòl com a fertilitzant, que no pot ser absorbit per les plantes, acaba incorporant-se a la hidrosfera a través de les aigües superficials i

subterrànies. Aquest no presenta en les aigües subterrànies els riscos observats en el cas del nitrogen^[4], ja que en general, el fòsfor té una mobilitat inferior i queda retingut majoritàriament en el terreny; en canvi, pot ser arrossegat cap a aigües superficials per processos d'erosió.

- El fòsfor d'aigües residuals domèstiques abocades a les aigües naturals. Aquí contribueixen essencialment detergents d'ús domèstic, que suposen el 50% del fòsfor present en aigües contaminades per abocaments urbans^[9]. Els detergents inclouen en la seva formulació els *formadors*^[5], encarregats d'augmentar l'acció del tensioactiu, aquests segresten els cations divalents i són els responsables de l'augment del pH del medi. L'efecte complexant dels polifosfats impedeix la precipitació del tensioactiu amb els cations Ca^{2+} i Mg^{2+} disminuint la duresa de l'aigua. Els compostos formadors més utilitzats són els polifosfats de sodi que en medi aquós experimenten hidròlisi, obtenint-se com a producte final el fosfat monoàcid.

El paper fonamental del fòsfor és regular la productivitat, juga un paper estratègic en la producció d'aliments i matèries primeres agrícoles. El desenvolupament tecnològic ha permès la utilització del fòsfor que contenen les roques fosfòriques per a la producció de fertilitzants. Així, la major part d'extracció de roca fosfòrica es destina a la producció de fertilitzants. Al 1974, aquesta indústria va absorbir 94.4 milions de tones de roca fosfòrica amb un contingut de 13.3% de fòsfor. El consum de fertilitzant fosfatats arriba al 1978-1979 a 30.5 milions de tones, amb una taxa de creixement del 4.5% entre 1973-1974 i 1978-1979, actualment, el consum de fertilitzants fosfatats en el món és troba en 32.44 milions de tones/any (2000-2001)^[18]. A l'Europa de l'Est, però, hi ha un descens important en el consum de fertilitzants fosfatats, si bé entre 1973-1974 el consum va ser de 6.69 milions de tones i entre 1994-1995 de 3.74, ja en el 2000-2001 la xifra va descendir a 3.12 milions de tones l'any.

L'augment de la utilització de fòsfor per l'activitat humana ha afectat als ecosistemes aquàtics, que han rebut descàrregues addicionals i creixents d'aquest element, amb el qual l'activitat biològica ha augmentat, contribuint així als fenòmens d'eutrofització.

S'entén per **eutrofització**, paraula que prové del grec "eutros" i que significa ben alimentat, l'enriquiment amb nutrients, en particular amb nitrogen i fòsfor, de les aigües de riu, llacs, embassaments, etc. El resultat és el creixement ràpid i excessiu de la vegetació, algues i plantes aquàtiques. Aquesta proliferació de plantes, tendeix a esgotar els nivells d'oxigen dissolt, a mesura que la matèria orgànica es descompon, el que també afecta al pas de llum, i per tant, al procés de fotosíntesi, desplaçant i eliminant poblacions piscícoles.

Una de les principals causes de l'eutrofització és la creixent descàrrega de residus orgànics i fertilitzants utilitzats en l'agricultura. Així l'eutrofització tendeix a coincidir amb sistemes de

regadiu, grans obres hidràuliques i formes d'agricultura moderna en la qual s'utilitzen grans quantitats de fertilitzants, sovint excessives. No és d'estranyar per tant, que en els rius europeus es detectin nivells molt elevats de nutrients. El contingut de nitrat és, en alguns casos, 45 vegades superior al nivell de concentració natural, i un 10% dels rius presenten concentracions de fòsfor entre un 20 i un 200 superiors al promig en aigües no contaminades.

S'estima que entre 30 i 40% dels llacs i embassaments del món són eutròfics i la tendència és a augmentar. Segons el programa de les Nacions Unides per al Medi Ambient, un terç dels 800 llacs espanyols són eutròfics^[19].

Les implicacions mediambientals d'aquest fenomen han impulsat el desenvolupament d'una nova generació d'analitzadors que realitzin la determinació de nutrients de forma ràpida, fiable i automàtica.

1.2.2 Mètodes per a la determinació de fòsfor

A fi de realitzar una anàlisi acurada del fòsfor present en aigües, el primer problema a abordar és l'especiació d'aquest en un medi aquós. La problemàtica associada a l'especiació del fòsfor ha estat abordada en un complet estudi per part de *Spivakov et al.*^[20].

El fòsfor total d'una aigua natural, comprèn tant espècies dissoltes com partícules sòlides en suspensió, que poden canviar de la seva forma dissolta a particulada d'acord amb un equilibri dinàmic ($P_{dissolt} \leftrightarrow P_{particulat}$) en funció de les condicions físiques i químiques de l'aigua on es troba.

La fracció de fòsfor total dissolt pot ser, alhora, subdividida en compostos inorgànics i orgànics tal com es mostra en la Figura 1.4^[21].

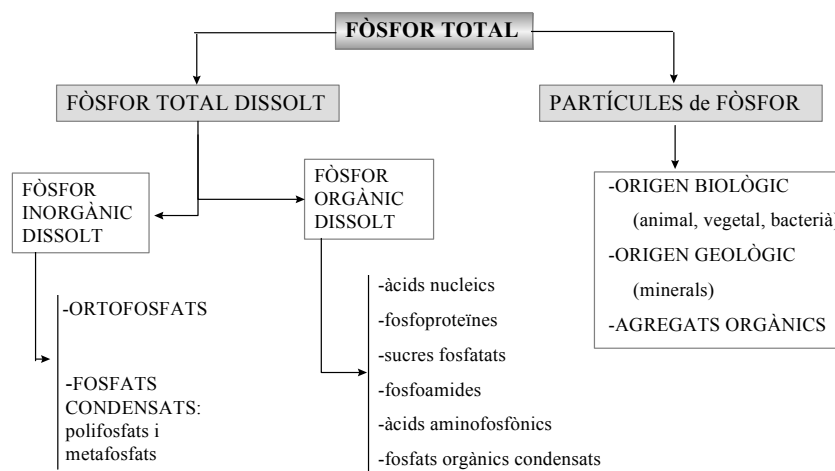


Figura 1.4: Espècies de fòsfor presents en aigües.

Als valors de pH habituals en aigües naturals, l'espècie predominant serà el fosfat monoàcid, HPO_4^{2-} , mentre que en aigües anòxiques d'ambient reductor predominarà el fosfat diàcid, H_2PO_4^- . Els ortofosfats, espècies de fòsfor biodisponibles, però, poden precipitar en presència de Al^{3+} , Fe^{3+} i Ca^{2+} .

D'acord amb *Stumm i Baccini*^[22] les formes insolubles més estables sota condicions aeròbies, pH entre 6-9 i una concentració normal de calci de $1 \cdot 10^{-3}$ M, són la hidroxiapatita i la fluoroapatita.

Els complexos de Fe(III), amb capacitat d'absorbir fòsfor, juguen un paper decisiu en el cicle del fòsfor. Això és degut al fet de què, sota condicions anaeròbiques (reducció) causades per una producció massiva d'algues com a conseqüència d'un excés de nutrients, el fòsfor pot redissoldre's dels sediments, adsorbint-se a complexos de ferro. Un model acceptat^[23-27] explica que el fòsfor s'associa amb òxids amorfs hidratats de ferro i que la reducció d'aquests òxids i l'augment de fòsfor dissolt acceleren els processos d'eutrofització.

La majoria del fòsfor que entra en el sistema hídric, és en forma de partícula com a conseqüència de l'erosió de roques silicatades que contenen gran quantitat d'hidroxiapatita. L'erosió d'aquestes roques origina diferents minerals amb gran capacitat d'absorció^[28], i els ortofosfats, així com els compostos orgànics de fòsfor poden absorbir-se i enriquir els sediments d'un llac o riu.

De forma general podem dir que:

- El contingut de fòsfor inorgànic en sediments i aigua és considerablement major que el contingut de fòsfor orgànic.
- La fracció inorgànica consisteix en fòsfor no apatític, però en sediments calcaris la quantitat de fòsfor apatític és la dominant.

S'han desenvolupat nombrosos mètodes de preconcentració, separació i determinació de fòsfor inorgànic. No obstant això, poques tècniques han estat aplicades en l'estudi del fòsfor en aigües naturals^{[21][29]} i sediments^[30-31].

L'anàlisi de la forma dissolta i particulada de fòsfor es realitza de forma separada. La mostra es filtra en un filtre absolut de 0.45 micres a fi de separar de la mostra el fòsfor particulat. En la Figura 1.5 s'han esquematitzat els passos a seguir en funció de les espècies a determinar: fòsfor reactiu dissolt, fòsfor hidrolitzable dissolt o fòsfor total dissolt.

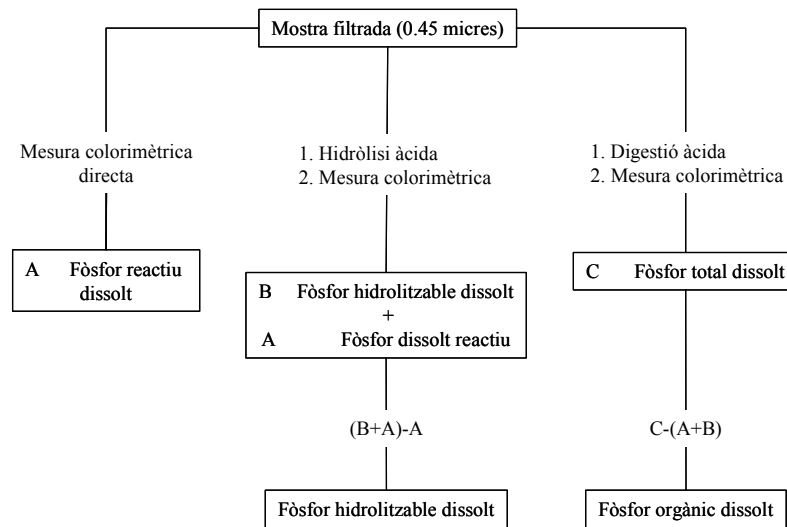


Figura 1.5: Esquema de la determinació de les diferents espècies de fòsfor dissoltes.

La metodologia més freqüent de determinar fòsfor inclou les espècies ortofosfat (fòsfor reactiu), quan es realitza l'anàlisi directa de la mostra sense hidròlisi prèvia, o bé, els fosfats condensats (Taula 1.4) i el fòsfor orgànic quan la mostra ha estat tractada prèviament. Així, el pas més crític en la determinació és la separació de les diferents espècies. Després de la conversió en ortofosfats la determinació pot realitzar-se mitjançant diferents tècniques.

 Taula 1.4: Oxoàcids de fòsfor ^[32-34].

Fórmula	Abreviatura	Nom de l'anió
H_3PO_4	P_1	Ortofosfats
<i>Polifosfats (fosfats condensats lineals) $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$</i>		
$H_4P_2O_7$	P_2	Difosfat
$H_5P_3O_{10}$	P_3	Trifosfat
$H_6P_4O_{13}$	P_4	Tetrafosfat
<i>Metafosfats (fosfats condensats cíclics) $(HPO_3)_n$</i>		
$H_3P_3O_9$	P_{3m}	Trimetafosfat
$H_4P_4O_{12}$	P_{4m}	Tetrametafosfat
<i>Estats d'oxidació baixos</i>		
H_3PO_2	P^1	Hipofosfit
H_3PO_3	P^3	Fosfit
$H_4P_2O_6$	P^4-P^4	Hipofosfonat
$H_4P_2O_7$	P^3-O-P^3	Difosfonat
$H_4P_2O_6$	P^3-O-P^5	Isohipofosfonat

La conversió en ortofosfat dels diferents fosfats condensats (Taula 1.4), inclús de les espècies amb elevat pes molecular com els hexametafosfats, té lloc mitjançant una hidròlisi àcida a 100°C. La fracció de fòsfor total obtinguda després de la hidròlisi és anomenada fòsfor hidrolitzable^[35-36].

La determinació del fòsfor total dissolt^{[16][21][37]} present en aigües, implica tradicionalment una digestió tèrmica de la mostra, abans de la detecció. Normalment, s'utilitza persulfat amònic com a agent oxidant, que transforma la majoria dels compostos orgànics de fòsfor, polifosfats i fosfats inorgànics en ortofosfats solubles. El factor limitant d'aquest procediment és que la conversió en ortofosfats no és completa. S'ha modificat el procés treballant a temperatures més elevades i utilitzant com agents oxidants mescles d'àcid nítric-sulfúric o mescles nítric-sulfúric-perclòric obtenint una conversió pràcticament del 100% dels fosfats orgànics i un 70-80% pels fosfats condensats.

De forma general i per a la majoria de mostres, es recomana una barreja d'àcid nítric i sulfúric concentrat (5:1, v/v). Però, quan la mostra és rica en matèria orgànica es recomana la utilització de l'àcid perclòric.

La determinació final dels ortofosfats, amb o sense digestió prèvia de la mostra, té lloc mitjançant diferents tècniques (Taula 1.5). Els mètodes espectrofotomètrics són els més àmpliament emprats en anàlisis rutinàries^[21].

Taula 1.5: Límits de detecció i tècniques emprades en la determinació de fòsfor en mostres aquoses^[20].

Tècnica	Límit de detecció (µg/l)	Mostra	Referències
Espectrofotometria (SP)	1-100	Aigua de riu	(38,39, 40)
	2-5	Aigua de l'aixeta	(39, 40, 41)
	0.005*	Aigua de mar i llacs	(39)
	0.1-400	Aigües naturals i aigua de l'aixeta	(42-45)
Anàlisi de Fluorescència de Raig X (XRFA)	0.03*	Aigua de riu	(46)
	0.006*	Aigua natural	(47)
Fotometria de Flama	30	Aigua de l'aixeta, aigua de riu i llacs	(48)
Voltamperometria	1-3	Aigües naturals i residuals	(39, 48)
Valoracions amperomètriques	2000	Aigües naturals	(49)
Valoracions potenciomètriques	40	Aigües naturals	(50)
Espectrometria d'emissió atòmica amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-AES)	1-20	Aigües naturals	(40, 51, 52)
	0.5-0.005*	Aigua de riu i mar	(39, 53)

Espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS)	40	Aigües naturals	(54)
Vaporització electrotèrmica ICP-MS	0.3	Aigües naturals	(54, 55)
Fluorescència Molecular	2-20	Aigües naturals i aigua de l'aixeta	(56, 57)
Cromatografia iònica	10	Aigües naturals i aigua de l'aixeta	(52)
Cromatografia líquida-SP	10	Aigües naturals	(58)
Anàlisi per injecció en flux (FIA)-Espectrofotometria (SP)	0.1-12	Aigües naturals	(39, 59-63)

*Després de preconcentrar la mostra.

De les diferents tècniques citades a la Taula 1.5, la tècnica espectrofotomètrica amb el mètode del fosfomolibdat és la més habitual. De forma molt minoritària, i a nivell d'investigació, s'han aplicat altres tècniques de detecció per aquesta determinació.

Dins l'espectrofotometria, el mètode colorimètric de l'àcid vanadomolibdofosfòric, el mètode del clorur d'estany (II) i el de l'àcid ascòrbic, són els mètodes estàndard per a la determinació de fòsfor en mostres aquoses^[64].

Els tres mètodes passen per la formació d'heteropoliespècies de l'àcid fosfòric amb el molibdat amònic en presència de tartrat de potassi i antimoni. El color apareix a l'afegir vanadat, o al reduir l'àcid fosfomolibdic amb clorur d'estany o àcid ascòrbic per formar el que es coneix com a blau de molibdè.

La selecció d'un o altre mètode dependrà de l'interval de concentracions a determinar (Taula 1.6) i de les interferències de la mostra.

Taula 1.6: Interval de concentració dels mètodes espectrofotomètrics.

Mètode	Interval de concentració (µg/L)
Àcid vanadomolibdofosfòric	0.1-20
Clorur d'estany	0.007-2.0
Àcid ascòrbic	0.01-2.0

S'han proposat modificacions d'aquest mètode a on a fi d'aconseguir una major selectivitat i estabilitat del cromòfor generat es varia l'agent reductor utilitzat en l'últim pas. Així, s'ha estudiat diferents reductors com: clorur d'estany (II), sulfit de sodi, àcid 1-amino-2-naftol-4-sulfònic, sulfat d'hidrazina o una combinació d'aquests^[65].

No obstant això, el més utilitzat en mètodes automàtics d'anàlisi és l'àcid ascòrbic, en presència de tartrat de potassi i antimoni com a catalitzador. En anàlisis en discontinu, l'àcid

ascòrbic fa que la reacció sigui menys sensible a la temperatura. Així mateix, el cromòfor obtingut presenta major estabilitat que quan s'utilitza clorur d'estany (II) com a agent reductor.

Durant l'última dècada, i degut a les exigències de les anàlisis mediambientals d'avui en dia, s'han desenvolupat diversos mètodes automàtics d'anàlisi per a la separació i determinació de fosfat. La majoria d'aquests mètodes estan basats en tècniques de flux continu (FIA), amb detecció espectrofotomètrica.

La limitació d'aquestes tècniques és la interferència causada per anions d'estructura similar (dicromat, silicat, arsenat, etc.) que poden formar heteropoliespècies mixtes^[34]. Aquest problema pot solucionar-se de diverses formes^[66-67]. Una alternativa passa per la utilització d'una fase cromatogràfica que permet la separació prèvia de les espècies a determinar de la resta d'interferències. Aquesta fase cromatogràfica pot estar activada amb compostos organometàl·lics d'estany (ex. diclorur de dioctilestany o de dinonilestany). Aquests compostos mostren una gran selectivitat vers els anions de fòsfor. La separació d'espècies P₁ i P₂ (Taula 1.4) en un suport inert modificat amb extractants organoestànics han estat emprats per a la posterior determinació en sistemes de flux continu^[63]. El mètode proposat ha estat avaluat amb mostres sintètiques que contenen una mescla de Cu(II), Fe(III), Si(IV), As(V), Cr(VI) i emprat en la determinació de mostres reals d'aigua de riu. Els mateixos materials extractants han estat emprats en el disseny de mètodes cromatogràfics a contracorrent per a la determinació d'ions fosfat mitjançant tècniques de flux^[68].

Una altra limitació d'aquestes tècniques és que la hidròlisi de fosfats condensats i orgànics que pot tenir lloc sota les condicions de mesura (medi fortament àcid) fa que s'obtingui un valor de concentració d'ortofosfat superior a l'esperat^[69]. Per tant, les espècies de fòsfor que es determinen mitjançant aquest procediment es coneixen amb el nom de fòsfor dissolt reactiu. S'han estudiat diferents alternatives a fi de minimitzar aquest problema i obtenir informació més precisa de les espècies biodisponibles responsables de la problemàtica mediambiental. Així, abans de l'etapa de reducció s'han introduït etapes d'extracció amb solvents com: benzè, n-butanol, etc. obtenint-se millores notables en el límit de detecció. No obstant això, són tècniques lentes i que involucren solvents tòxics.

També s'han emprat tècniques cromatogràfiques per separar ortofosfats en funció de la relació càrrega/grandària i s'ha obtingut una bona resolució. Però, com en el cas anterior, el procés és lent i no es poden analitzar mostres d'elevada força iònica. Aquest fet es pot solucionar mitjançant HPLC que permet la separació d'ortofosfats d'altres ions àcids, però la lentitud de la tècnica continua condicionant l'anàlisi^[70].

Per tant, la impossibilitat de conèixer de manera precisa la concentració de les diverses espècies de fòsfor biodisponibles és un factor limitant en l'anàlisi mediambiental.

La necessitat creixent de monitoritzar paràmetres ambientals i de determinar analits i contaminants a baixes concentracions, fa que la instrumentació en química analítica convergeixi cap a l'obtenció de metodologies que permetin millorar els límits de detecció i la precisió en la determinació d'aquests. Addicionalment, l'obtenció d'informació de paràmetres mediambientals que permetin prendre mesures correctores adequades exigeix el desenvolupament de mètodes automatitzats, de tecnologia robusta i precisa, que permeti la determinació *in situ* i en temps quasi real del paràmetre d'interès.

1.3 LA QUÍMICA ANALÍTICA

Actualment l'objectiu de la química analítica és l'obtenció de més i millor informació (qualitativa, quantitativa i estructural) sobre substàncies o sistemes materials, tot utilitzant el mínim possible de temps i recursos.

És acceptat per tothom que la informació és una de les parets mestres del que s'anomena "societat del benestar". Ens cal informació per actuar d'una manera ràpida i amb profit, en activitats d'ordre econòmic, social, polític, cultural, i sobretot, de tipus científic i tecnològic.

La química analítica ha esdevingut amb el temps una ciència de la caracterització i de la mesura dels sistemes materials, i inclou en la caracterització qualsevol tipus d'informació de l'ordre que sigui sobre la forma química, la teoria de la mesura i el domini dels instruments de mesurament.

En els més diversos camps (biomèdics, ambientals, industrials, etc.), hi ha una demanda social d'informació analítica, cada vegada més estricta: apareixen nous objectes d'anàlisi, hi ha necessitat d'atènyer concentracions cada cop més baixes, amb una millor exactitud i precisió en els resultats, i aquests es volen en un temps cada vegada més breu i a un cost més baix.

La química analítica actual per donar resposta a aquesta demanda social ha de disposar d'instrumentació que permeti dur a terme mesures *in situ*, que elimini els efectes de matriu, que presenti una elevada selectivitat, que sigui de fàcil manipulació, que es pugui aplicar a més d'un tipus de mostra i que permeti de forma simple la modificació i l'adaptació dels mètodes analítics. Amb aquesta finalitat, es disposa de reaccions analítiques clàssiques generadores d'informació, quantitativa i/o qualitativa, amb una limitada selectivitat. A fi de poder efectuar una determinació lliure d'interferències, s'han hagut de desenvolupar uns procediments analítics més complexos que, sovint incorporen processos previs de separació. Les tècniques instrumentals d'anàlisi (bàsicament espectroscòpiques o electroquímiques) orientades, en principi, cap a l'etapa final de detecció, han augmentat llur selectivitat a costa

de mesurar propietats físiques d'interès analític més selectives basades en instruments complexos i de realitzar separacions (cromatografies, electroforesi capil·lar).

La recerca en les darreres dècades ha incidit simultàniament en dues línies tecnològiques, aparentment oposades: el disseny de grans equips, molt versàtils en quan a treball analític però que requereixen un elevat manteniment i mà d'obra especialitzada, i, han de treballar, necessàriament, confinats en ambients controlats; i per altra banda, en oposició a aquests grans equips d'anàlisi, unes vegades, i en complementarietat en altres, sorgeixen els sensors químics. Els sensors químics, considerats actualment com un tipus especial de sistemes analítics integrats (IAS, *Integrated Analytical Systems*)^[71], ofereixen certs avantatges potencials en quant a la simplificació, miniaturització, automatització, etc. del procediment analític, ja que les etapes de reconeixement i transducció tenen lloc de forma contínua.

1.3.1 Els sensors químics

El concepte de sensor químic constitueix una estratègia autònoma en el desenvolupament de la instrumentació analítica i aporta solucions originals en la realització del procés analític fora del laboratori. Un sensor és concebut com un petit dispositiu, robust, portàtil, fàcil d'utilitzar, que subministra informació analítica fiable, d'una manera contínua.

Un sensor químic està format per dues parts perfectament integrades (Figura 1.6). Un element de reconeixement (anomenat també receptor) que al interaccionar selectivament amb un determinat component de la mostra genera un senyal primari (elèctric, òptic, tèrmic o màssic) i un component instrumental, format bàsicament, per un transductor que converteix el senyal primari, produït en l'etapa de reconeixement, en un senyal secundari normalment del domini elèctric^[72].

Ambdues parts poden trobar-se físicament separades o integrades en el transductor pròpiament dit. Finalment, el senyal és amplificat, processat i presentat en forma de dada analítica.

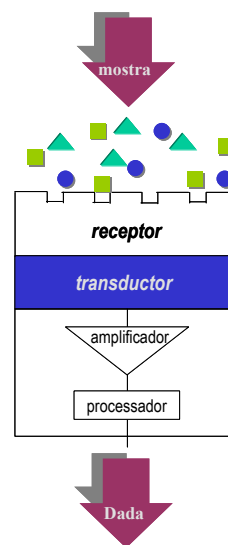


Figura 1.6: Diagrama esquemàtic del funcionament d'un sensor químic. Un component de la mostra és reconegut pel *receptor*. El senyal primari generat pel procés de reconeixement és convertit en un senyal elèctric pel *transductor*; aquest senyal és amplificat, processat i interpretat per obtenir finalment el resultat analític.

A més a més, aquests dispositius compleixen les exigències actuals pel que fa al confinament del procés analític en una petita porció d'espai. És a dir, els sensors químics simplifiquen, compacten, redueixen, i en definitiva, integren, les etapes experimentals del procés analític

clàssic. Tal i com mostra la Figura 1.7, les etapes queden reduïdes a dues: la de reconeixement i la de transducció.

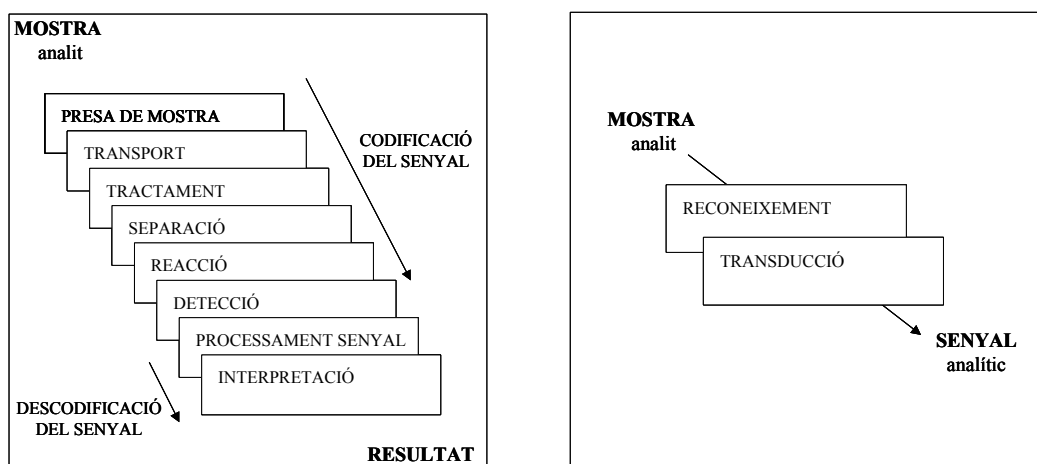


Figura 1.7: Integració del procés analític que té lloc quan s'utilitza un sensor com a dispositiu de mesura. (A) Etapes del procés analític quan s'empren procediments tradicionals; (B) Etapes del mateix procés quan s'usen sensors químics.

Deixant de banda la part receptora, que pot ser de naturalesa física, química o biològica, els sensors químics i biosensors acostumen a ésser classificats segons el principi de funcionament dels transductors. De vegades, el transductor, per la seva selectivitat intrínseca, és considerat de fet com un sensor químic, malgrat que no incorpori cap part receptora diferenciada. D'altres vegades, el transductor i receptor estan integrats en un únic component. Sovint, però, l'element transductor i el receptor es troben separats.

Recentment la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ha definit les pautes de classificació dels sensors químics segons el mecanisme de transducció, el que ha donat lloc a la seva agrupació en dispositius òptics, electroquímics, elèctrics, màssics, magnètics, termomètrics o d'altres (Taula 1.7)^[73].

Taula 1.7: Principis, sistemes i dispositius transductors utilitzats en la construcció de sensors químics i biosensors.

Dispositius òptics

Transformen alteracions de propietats òptiques, les quals són el resultat d'una interacció de l'analit amb la part receptora.

Alhora es classifiquen segons el tipus de propietat mesurada, així existeixen els sensors òptics basats en la mesura de l'absorbància, la reflectància, la luminiscència, la fluorescència, l'índex de refracció, l'efecte optotèrmic i la dispersió de la llum (nefelometria).

Dispositius electroquímics

Transformen l'efecte de la interacció electroquímica entre l'analit i un elèctrode en un senyal útil. Aquests efectes poden ser estimulats elèctricament o poden ésser el resultat de la interacció espontània (en condicions de corrent nul). Aquests dispositius poden ser classificats alhora en:

- Sensors voltamperomètrics (p. ex. elèctrodes inerts químicament, elèctrodes actius químicament o elèctrodes modificats).
- **Sensors potenciomètrics** (p. ex. elèctrodes selectius d'ions, elèctrodes potenciomètrics de gasos, elèctrodes redox o elèctrodes metall/òxid de metall).
- CHEMFETS (sensors basats en transistors d'efecte de camp sensibilitzats químicament).
- Sensors potenciomètrics d'electròlit sòlid per a gasos.

Dispositius elèctrics

Es basen en mesuraments on tenen lloc processos electroquímics, i el senyal és produït com a conseqüència del canvi en les propietats elèctriques causat per la interacció entre l'analit i el dispositiu.

- Sensors de metall-òxid-semiconductor (MOS)
- Sensors de semiconductor orgànic.
- Sensors de conductivitat electrolítica.
- Sensors de permitivitat elèctrica.

Dispositius sensibles a la massa (màssics)

Transformen un canvi de massa sobre una superfície especialment modificada en un canvi en una propietat del material de suport. El canvi de massa és causat per l'acumulació de l'analit. Dins d'aquest grup es troben:

- Dispositius piezoelèctrics.
- Dispositius d'ona acústica superficial (SAW) (BAW).

Dispositius magnètics

Basats en el canvi de les propietats paramagnètiques del gas a analitzar.

Dispositius termomètrics

Es basen en el mesurament de variacions tèrmiques que es verifiquen en determinades reaccions químiques o processos d'adsorció en què intervé l'analit.

- Sensors catalítics.

Altres

- Sensors radiomètrics basats en el mesurament de les propietats de la radiació (normalment X, β , γ).

Centrant-nos ara en l'element de reconeixement, podem distingir entre sensors químics i biosensors. Aquests últims es caracteritzen per incorporar un element biològic actiu (enzims, quimioreceptors, anticossos, àcids nucleics, etc.), el qual ha d'establir una interacció específica i preferentment reversible amb l'analit. Aquests, degut al grau d'especialització de la reacció que té lloc, permeten augmentar la selectivitat respecte els sensors químics^[74].

En els darrers anys, en el Grup de Sensors i Biosensors s'ha dut a terme una important tasca de recerca que ha donat lloc a diverses publicacions en l'àmbit dels biosensors basats en

enzims^[75-79], anticossos^[80-81] i àcids nucleics^[82-84], així com d'estratègies de recuperació de la bioactivitat en el cas d'interaccions irreversibles^[85-89].

Així doncs, la recerca i el desenvolupament en el camp dels sensors químics estan dirigits per una banda, cap a l'obtenció de sistemes de transducció més sensibles i, per altra banda, cap al desenvolupament de receptors d'ions cada vegada més selectius (l·ligands macrocíclics, ionòfors, polímers, ceràmiques, compòsits, etc.) que permetin mesuraments sense la necessitat d'una etapa prèvia de separació. A més, també calen nous mètodes per immobilitzar els receptors sobre els transductors, sense que ambdós perdin les seves característiques de funcionament.

1.3.1.1 Futur i tendència

És ben coneguda la selectivitat limitada de la majoria de les reaccions utilitzades en anàlisi química, la qual cosa obliga a fer uns tractaments previs de la mostra a fi d'eliminar interferències. Aquest fet ha originat que només un nombre reduït de reaccions químiques siguin aprofitables com a sistemes de reconeixement en sensors químics, ja que aquests són dissenyats per funcionar en mesures directes, sense tractament de la mostra. A la dècada dels vuitanta, al darrera dels treballs que van justificar l'otorgació del Nobel a Pedersen, Cram i Lehn (1988), s'obriren unes grans expectatives a la química analítica en reconsiderar-se el reconeixement iònic i molecular per mètodes químics. D'una forma molt elegant, amb uns procediments sintètics d'arquitectura molecular, s'ha anat obtenint uns reactius molt innovadors, formadors de complexos receptor-substrat (*host-guest*) quan les espècies implicades es complementen alhora en forma i dimensions (geometria) i en grups enllaçants (energia). Des d'aleshores s'ha sintetitzat un gran nombre de molècules receptores de cations (ions metàl·lics, amoni, etc.) i, en menor extensió, d'anions (ions halur, sulfat, fosfat, carboxilat, etc.) o de molècules neutres (diòxid de sofre o de carboni, halometans, hidrocarburs aromàtics, etc.). Aquest camp inclou molècules receptores amb tipologies especials, com ara cavitats hidrofíliques bidimensionals (polièters macrocíclics) o tridimensionals (l·ligands macrocíclics com els criptands o els esferands), o amb cavitats lipofíliques (com els ciclofans, els calixarens, els cavitands, els criptofans o les ciclodextrines)^[90].

Les propietats d'aquests nous materials, tant sintètics com naturals, especialment per al reconeixement molecular, en conjunció amb les noves tecnologies, han permès el desenvolupament d'eines d'anàlisi química cada vegada més selectives, el que es tradueix en metodologies més fiables, més simples, més ràpides i/o més barates.

Actualment, la implementació de la microelectrònica i la microinformàtica junt amb els avenços en la indústria de les telecomunicacions han tingut una gran repercussió en

l'automatització i en la robotització de les anàlisis químiques així com en l'accessibilitat i la disponibilitat de la informació analítica.

La utilització d'una matriu de sensors (*array sensors*) no gaire selectius, junt amb els tractaments matemàtics adequats obre una nova àrea d'investigació cap al que s'anomena nassos o llengües electròniques. Amb aquest objectiu s'empren els anomenats *sensors multidimensionals*, que es caracteritzen per presentar sensibilitats entrecreuades entre ells^[91]. Amb tècniques de processament de senyals i mètodes de reconeixement de models és possible reduir o aprofitar positivament els entrecreuaments de sensibilitats entre els sensors, arribant a fer possible identificar qualitativament i quantitativa, i d'una manera simultània, un nombre d'analits superior al nombre de sensors que forma la matriu^[92]. Aquesta situació és similar a la que s'esdevé en els sentits de l'olfacte i del gust d'aquí el nom de nassos^[93-95] i llengües electròniques^[96-98].

Una de les tendències de la tecnologia moderna és la *miniaturització*. Un exemple és la indústria microelectrònica, on la reducció i la integració dels components electrònics és un fet ben conegut i en evolució constant. Existeixen microsensors d'unes dimensions inferiors als mil·límetre quadrat. I també hi ha una certa analogia amb la moderna tecnologia de les comunicacions, on els avenços en la transmissió de senyals per guies òptiques de diferent geometria han proporcionat materials i uns conceptes innovadors en la construcció de microsensors. En definitiva, microenginyeries com les acabades d'esmentar són capaces de fabricar microsensors químics, amb l'avantatge addicional que el tractament del senyal pot ser també integrat en el mateix xip sensor.

La *microfabricació* s'estén actualment cap a la construcció de microactuadors, com vàlvules, rotors, bombes, etc., i de microestructures, com conduccions, columnes cromatogràfiques, guies òptiques, etc., amb la qual cosa la microinstrumentació analítica amb un alt grau d'integració permet, per exemple, confinar en un espai de pocs mil·límetres quadrats un procés analític convencional de tipus cromatogràfic (transport de la mostra + separació cromatogràfica + detecció + tractament de dades). Les possibilitats analítiques que es deriven de la integració de les etapes de preparació de la mostra, separació i detecció en una senzilla unitat miniaturitzada, ha conduït al concepte dels μ TAS (*micro-total analysis systems*), mòduls dissenyats com a microdispositius que no requereixen d'assistència externa (programari, bombes o controls), excepte una font d'energia. Aquesta és una àrea de la química analítica amb importants perspectives de creixement^[99].

També tindrà un paper important la indústria de telecomunicacions posant a l'abast els sistemes de transmissió de dades i, especialment, nous tipus de fibres òptiques i xips optoelectrònics per al desenvolupament de sensors optoquímics de baix preu.

1.3.2 Elèctrodes selectius d'ions

Com s'ha descrit en la Taula 1.7, els elèctrodes selectius d'ions (ESIs) presenten un principi de transducció electroquímica classificant-se, concretament, dins dels sensors potenciomètrics.

Les tècniques potenciomètriques permeten extreure informació (qualitativa i quantitativa) sobre la composició d'una dissolució aprofitant l'establiment d'una diferència de potencial entre un elèctrode indicador i un altre de referència. L'equació teòrica que descriu aquest procés és l'equació de Nernst, que relaciona directament el potencial mesurat amb l'activitat de l'ió a determinar (vegeu capítol 4: Metodologia d'avaluació).

Així doncs, els elèctrodes selectius d'ions (ESI) generen un potencial interfacial mesurable quan la superfície sensora entra en contacte amb l'analít d'interès. La superfície de l'ESI conté l'element de reconeixement que establirà un equilibri dinàmic i reversible amb l'ió a determinar. Així, el potencial generat dependrà de l'activitat de l'ió i es mesurarà en front d'un potencial constant de referència, obtingut a partir d'un segon elèctrode, l'elèctrode de referència^[100].

La classificació recomanada per la IUPAC dels elèctrodes selectius d'ions en funció del disseny de la membrana és la que es mostra a continuació^[101] (Taula 1.8):

Taula 1.8: Classificació dels ESIs en funció del disseny de membrana d'acord a les recomanacions de la IUPAC^[102].

ESIs primaris		
Cristal·lins	Membrana homogènia (p. ex. AgCl; AgI; Ag ₂ S)	
	Membrana heterogènia (p. ex. PbS/AgS)	
No cristal·lins	Matriu rígida	Matriu vidre (p.ex. Elèctrode de pH)
	Portador mòbil	Portador carregat positivament: cations voluminosos lipofílics
		Portador carregat negativament: anions voluminosos lipofílics
		Portadors neutres: compostos macrocíclics i antibiòtics, parell iònic lipofílic
ESIs modificats		
Sensibles a gasos	Membranes semipermeables (p.ex. Elèctrode de CO ₂)	
De substrat enzimàtic	El portador és un enzim o substrat (p.ex. Elèctrode de glucosa)	

Per als elèctrodes de membrana, el conductor que transporta les càrregues (setis), és la pròpia membrana. Aquests setis, com mostra la Taula 1.8 poden trobar-se en posició fixa, com en els vidres, cristalls simples o policristalls; o bé, poden ser mòbils, com en els bescanviadors iònics o els portadors neutres, substàncies que reben el nom genèric de ionòfors.

En membranes en què els seus dos costats estan en contacte amb solucions, sorgeixen dos potencials d'interfície. No obstant això, l'elèctrode presenta una dissolució interna de composició constant i un elèctrode de referència interna. Com que el potencial d'interfície intern i el potencial de referència interna són constants, el potencial mesurat per l'elèctrode de membrana només és funció del potencial d'interfície extern que està relacionat amb l'activitat de l'espècie iònica en la dissolució externa. L'origen d'aquest potencial d'interfície depèn de la naturalesa de la membrana i, generalment mostra selectivitat per unes certes espècies iòniques, fet que ha donat nom als sensors potenciomètrics més àmpliament utilitzats, els elèctrodes selectius d'ions (ESIs).

En els ESIs, la membrana és responsable tant del reconeixement selectiu com de transduir el potencial de membrana generat com a senyal elèctric. És a dir, com s'ha comentat anteriorment, en aquest cas el transductor i el receptor formarien part d'un mateix element que seria la membrana de l'elèctrode. La selectivitat de la membrana ve determinada per la seva estructura, per la classe, localització i mobilitat d'aquests setis, és a dir, per les seves propietats fisico-químiques.

1.3.2.1 Elèctrodes selectius d'ions de portador mòbil

Dins dels elèctrodes selectius d'ions, trobem els elèctrodes selectius d'ions de membrana polimèrica. Una membrana sensora d'aquest tipus consta, essencialment, de tres components: el material electroactiu o ionòfor, el dissolvent mediador o plastificant i una matriu polimèrica encarregada de proporcionar el suport físic. En alguns casos és necessari introduir l'element que coneixem com additiu (sals lipofíliques) que presenta diverses funcions^[103], les quals es comentaran més endavant.

Aquestes membranes han de ser immiscibles en aigua, els seus components han de presentar baixa volatilitat, han d'interaccionar reversiblement amb l'analit i han de presentar un grau mínim de conductivitat. Es classifiquen en permeables, semipermeables o permselectives en funció de la naturalesa de l'agent penetrant, i segons la seva composició, en homogènies o heterogènies.

En el cas dels ESI de membrana polimèrica, on el polímer més àmpliament emprat és el clorur de polivinil, s'estableix un flux difós de les espècies des del sinus de la dissolució cap a la membrana^[104].

Aquest fenomen de difusió es veurà influenciat pels diversos components de la membrana. Així és necessari, en una primera etapa, optimitzar la composició del còctel sensor a fi d'aconseguir els millors paràmetres de resposta del dispositiu, seleccionar el dissolvent mediador, avaluar la necessitat d'introduir additius i determinar quina és la seva influència en la selectivitat envers l'analit d'interès.

La quantitat de polímer no és opcional i l'elecció del solvent ve determinada per la matriu polimèrica escollida. Han estat estudiats diversos polímers però pocs han obtingut importància pràctica. Principalment s'utilitza PVC i goma de silicona ja que presenten bona estabilitat mecànica i excel·lents propietats electromotrius. Variant la composició de la membrana, podem modular certs paràmetres de la resposta com la selectivitat, la resistència mecànica, el temps de vida i el temps de resposta de l'elèctrode.

El **solvent mediador** o **plastificant**^[103] ha d'aportar en primer lloc, les propietats plastificants de la matriu polimèrica. Generalment, està en una proporció del 60% en pes i la seva concentració en la membrana afecta a nombrosos paràmetres relacionats amb les propietats de resposta de l'elèctrode.

L'elecció depèn de la seva estabilitat i inèrcia química, viscositat, capacitat per solubilitzar el ionòfor i l'additiu utilitzats, i per la seva constant dielèctrica (ϵ).

La constant dielèctrica de la fase membrana ha estat un paràmetre força estudiat, especialment el seu efecte sobre la selectivitat del dispositiu. S'ha utilitzat solvents de baixa constant dielèctrica com adipats, sebacats i ftalats ($\epsilon_r \cong 4$) i solvents de constant dielèctrica relativa elevada com nitroaromàtics ($\epsilon_r \cong 24$) i carbonats ($\epsilon_r \cong 65$).

La influència de la constant dielèctrica en l'energia lliure de transferència fa que aquesta constant afecti a la selectivitat de la membrana com descriu en una primera aproximació el model de Born:

$$\Delta G_B \text{ (KJ/mol)} = - [Bz^2/r'] (1-1/\epsilon) \quad (1.2)$$

B: constant igual a 69.47 KJmmol⁻¹ (independent de la temperatura)

z: càrrega de l'ió d'interès

r' = r + Δr (radi iònic + capa de solvatació)

Si la polaritat de la membrana és elevada s'espera una major selectivitat envers ions divalents que per ions monovalents. La selectivitat monovalent/divalent d'un ionòfor pot canviar diversos ordres de magnitud modificant simplement la polaritat del plastificant. Estudis relativament recents mostren que el nitrofenilòctilèter (o-NPOE) presenta bones característiques com a solvent mediador per a membranes selectives d'ions^[105]. També es treballa habitualment amb sebacat de dioctil (DOS) i adipats.

Així la influència del plastificant sobre la selectivitat tindrà dues vessants: una primera mitjançant la interacció directa amb l'analit; ja que aquest exerceix una influència important sobre els coeficients de distribució, entre la fase aquosa i la fase membrana, dels parells iònics neutres, dels complexos carregats i del material electroactiu lliure. I en una segona, deguda a la constant dielèctrica, a major valor d'aquesta s'afavoreix la selectivitat vers als anions divalents enfront dels monovalents^[106].

La **matriu polimèrica** s'escull en funció també de la seva inèrcia química i estabilitat tant química com mecànica. S'han utilitzat com a polímers goma de silicona, copolímers com: poli(bisfenol-carbonat) i poli(dimetil)siloxà, poli(metilmetacrilat), poliuretà i poliestirè. En qualsevol cas, el més utilitzat actualment és el clorur de polivinil (PVC)^[107-110].

Tot i que inicialment es va escollir el PVC per la seva estabilitat i inèrcia química, estudis posteriors han demostrat que aquest polímer presenta de forma inherent impureses aniòniques que generen permselectivitat vers cations en membranes que no contenen cap tipus de ionòfor^[111-112].

A fi d'obtenir una membrana de PVC amb unes bones característiques, la proporció de plastificant i polímer òptima ha de ser 70:30 en pes, aproximadament. Si el contingut de plastificant decreix fins el 20% en pes de la membrana s'observa un empitjorament del funcionament del sensor.

A part dels components bàsics de la membrana descrits anteriorment, en alguns casos, es necessari incorporar en la composició del còctel sensor el que es coneix com a **additius**^[103]. Aquests són compostos aniònics (tetraarilborat d'alquil) o bé catiònics (sals altament lipofíliques de tetraalquilamoni).

En la majoria de casos, la utilització d'aquests additius és indispensable quan es treballa amb ionòfors neutres. La incorporació de sals altament lipofíliques introdueix llocs iònics permanents en la membrana, els quals tenen un efecte decisiu en l'extracció de l'analit de la fase aquosa a la fase de la membrana.

A més la incorporació de llocs mòbils de bescanvi iònic (additius) en la fase de la membrana comporta altres avantatges: redueix o elimina la interferència de contraions lipofílics de la mostra^[113], canvia la selectivitat de manera significativa (augmenta la selectivitat divalent /monovalent)^[114-115], redueix el temps de resposta de l'elèctrode^[116], incrementa la sensibilitat en els casos on el ionòfor té poca capacitat extractant, i disminueix la resistència elèctrica de la membrana.

1.3.3 Evolució històrica dels ESIs

Com a resultat dels primers estudis realitzats sobre membranes^[117] sorgeix, l'any 1909, l'elèctrode de vidre selectiu de protons amb membrana de vidre^[118]. Aquest serà el primer elèctrode selectiu d'ions (ESI) desenvolupat i curiosament és, encara en els nostres dies, el que presenta millors característiques de resposta i el més àmpliament utilitzat. A partir d'aquí, les investigacions s'encaminaren a aconseguir membranes més primes i models que expliquessin els seus mecanismes de resposta^[119-120]. *Nikolskii i Tolmacheva*^[121] van desenvolupar la teoria del bescanvi d'ions en l'elèctrode de vidre que va permetre explicar la interferència deguda a l'ió sodi, especialment en membranes de vidre de certes composicions^[122]. Després de molts intents i amb la finalitat d'obtenir elèctrodes de membrana basats en diferents materials cristal·lins, *Pungor i Hallós-Rokosinyi*^[123] van construir l'any 1961 el primer elèctrode selectiu d'ions (ESI) amb membrana heterogènia que contenia un precipitat d'halur de plata.

Les membranes líquides amb bescanviadors d'ions (ionòfors) dissolts van ser utilitzats per primera vegada per *Sollner i Shean*^[124]. Però no va ser fins el 1967 que *Ross*^[125] va construir un elèctrode selectiu d'ions tal com ho entenem a l'actualitat. Aquests dispositius es basen en membranes polimèriques que separen dues solucions d'electròlits i són les responsables de la resposta de potencial i de la selectivitat d'aquests transductors. La selectivitat de la membrana ve donada per la seva estructura i per les propietats físico-químiques dels seus grups bescanviadors d'ions. Això ha impulsat un gran nombre d'investigacions a fi d'obtenir ionòfors selectius per a diferents analits.

Els treballs posteriors de *Simon i Stefanec*^[126] i *Moore i Pressman*^[127] van donar lloc al desenvolupament d'un nou grup de lligands electroactius anomenats portadors neutres. Aquests estan basats en compostos ionofòrics (antibiòtics com la nonactina i la valinomicina), dels quals es sabia que facilitaven el transport d'ions alcalins a través de membranes cel·lulars lipídiques. L'elèctrode de potassi basat en la valinomicina^[128] és el sensor més selectiu descobert fins al moment i és àmpliament emprat en analitzadors clínics.

Habitualment, aquests elèctrodes presenten una referència interna líquida. Modificacions dels ESI en aquest aspecte han conduït a la construcció d'elèctrodes amb contacte intern sòlid (*all-solid-state*) amb el que es dota de major robustesa i estabilitat mecànica al dispositiu. El 1971, *Cattrall i Freiser*^[129] van construir un ESI basat en un fil de platí que, recobert amb una membrana de PVC (coated-wire electrodes), substituïa la referència interna líquida. El sòlid conductor actua com a suport físic i contacte intern, mentre que el recobriment de PVC, que conté el ionòfor, realitza la funció de membrana polimèrica que genera un senyal selectiu.

Més recentment, *Lima i Machado*^[130] utilitzen una resina conductora d'epoxi i plata com a suport físic i conductor elèctric de la membrana sensora. És a partir d'una col·laboració amb

aquests autors, que neix en el Grup de Sensors i Biosensors, el primer treball de desenvolupament d'ESIs amb referència interna sòlida constituïda per una resina epoxi-grafit^[131].

L'aplicació de membranes selectives d'ions amb configuracions especials va ser molt important per al desenvolupament d'altres tipus de sensors. Així l'any 1969 Guibault proposa un nou elèctrode selectiu enzimàtic. Aquests dispositius van inspirar tota una futura generació de biosensors enzimàtics. *Thomas*^[132] presenta una interessant revisió sobre aquests sensors.

Un altre avenç en el camp dels ESIs fou resultat de la recerca encaminada al desenvolupament de dispositius miniaturitzats, que permetessin una producció massiva mitjançant tècniques de microfabricació. Amb aquesta finalitat apareixen els transistors d'efecte de camp sensibles a ions (ISFETs)^[133].

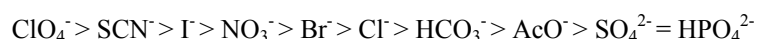
Actualment, doncs, part de la recerca en el camp dels elèctrodes selectius d'ions està dirigida bàsicament al desenvolupament de nous ionòfors selectius a diferents analits, que tinguin unes especificacions prou bones en quan a estabilitat i temps de vida a fi de poder ser emprats en noves aplicacions.

1.3.4 Ionòfors per a anions

Els ionòfors utilitzats en ESIs de membrana polimèrica es poden classificar com hem vist anteriorment, en carregats o neutres. Aquesta classificació es basa en la càrrega d'aquest i en la seva interacció enfront de l'espècie d'interès.

Primerament, es van desenvolupar ionòfors carregats, en alguns casos anomenats ionòfors clàssics^[134], basats en equilibris d'extracció simples. La primera família de ionòfors que es va estudiar va ser les sals d'amoni quaternàries a les quals se'ls va variar l'estructura modificant el nombre de carbonis de la cadena lipofílica així com la simetria. Una altra família estudiada van ser les sals organofosforades, més difícils de sintetitzar però que presenten selectivitat i estabilitat similar a les corresponents sals d'amoni quaternàries.

En aquests casos, la partició relativa d'un compost químic entre dos solvents de diferent polaritat ve determinada per la lipofília del compost (equivalent al potencial químic). L'escala de lipofília per anions ve donada per la sèrie liotròpica:



Contra més lipofílic és el compost, més fàcil és la seva extracció cap a la fase orgànica. Així que la selectivitat del dispositiu segueix el que es coneix com a sèrie de Hofmeister. Aquesta descriu la relació entre la selectivitat de les membranes líquides per a anions i alguns paràmetres iònics fonamentals com radi i energia lliure d'hidratació.

L'elèctrode té més selectivitat per als anions més hidrofòbics que presenten energies d'hidratació més petites.

S'ha comprovat que les molècules de solvent mediador poden interaccionar específicament amb alguns ions i modificar la seva energia lliure de transferència des d'una fase a una altra. Sembla probable que escollint un bon solvent mediador, es poden desenvolupar elèctrodes selectius per a certs anions que es troben en posicions desfavorables a la sèrie de Hofmeister. Fins el moment, només les membranes basades en ionòfors neutres provoquen grans desviacions en la selectivitat descrita per la sèrie de Hofmeister, doncs en aquests casos s'estableix una interacció específica entre el ionòfor i l'analit^[103].

Durant els últims 30 anys s'ha desenvolupat una gran quantitat de **ionòfors neutres** que reconeixen ions en una membrana polimèrica.

El potencial químic i la interacció molecular compensen l'energia lliure d'hidratació, fet que dona lloc a una $\Delta G^{\circ}_{\text{transferència}}$ típica del procés de reconeixement. La transferència, mitjançant solubilització i deshidratació, té lloc a l'interfase entre la dissolució aquosa i la fase orgànica de la membrana, ambdues fases amb diferent permitivitat ($\epsilon_{r(\text{aq})}$, $\epsilon_{r(\text{solvent})}$ respectivament). Així:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{transferència}} = \Delta G^{\circ}_{\text{interacció}} + \Delta G^{\circ}_{\text{solvatació}} - \Delta G^{\circ}_{\text{hidratació}} \quad (1.3)$$

A fi d'alterar l'ordre dels bescanviadors clàssics, s'estudien ionòfors neutres capaços d'establir interaccions específiques amb els ions. Són aquests ionòfors els que s'utilitzaran en aquest treball per dissenyar elèctrodes selectius d'ortofosfats (anió que ocupa les últimes posicions en la sèrie de Hofmeister).

Amb l'objectiu de què els ionòfors neutres puguin ser aplicats a les membranes selectives d'ions cal que indueixin permselectivitat, presentin una elevada lipofilia i un bescanvi iònic ràpid, és a dir, una elevada velocitat de transferència. Els requeriments en el temps de resposta d'un elèctrode de membrana polimèrica venen determinats per les velocitats dels processos que tenen lloc entre les dues fases. Complexacions i descomplexacions, així com diversos processos de difusió, contribueixen en les característiques dinàmiques. L'elecció d'un ionòfor i una composició de membrana adequats permetrà optimitzar la cinètica de les diferents etapes.

Si el ionòfor és poc lipofílic no pot ser utilitzat com a element de reconeixement en un elèctrode selectiu d'ions. Això és degut a la seva ràpida pèrdua de la fase de la membrana cap a la dissolució i per tant, la conseqüent disminució del senyal. Per altra banda, els ionòfors molt lipofílics tenen una cinètica de transferència lenta. El ionòfor escollit serà aquell que presenti millors característiques de resposta, havent establert un compromís entre les dues situacions mencionades i en dependència amb les nostres necessitats.

Recentment, s'han fet importants avanços en el desenvolupament d'ESI selectius d'anions que es troben en una posició desfavorable en la sèrie de Hofmeister. Per exemple, a la bibliografia es descriuen elèctrodes selectius a iodat utilitzant bases de Shiff de Co(II)^[135] i derivats lipofílics de la vitamina B₁₂^[136-137]. S'han emprat metal·loporfirines de Sn(IV), Mn(III), i Co(III) per al desenvolupament de sensors de tiocianat i de nitrat^[138-139]. Aquests són exemples de compostos on la coordinació de l'anió té lloc a través del centre metàl·lic, que és el responsable de la selectivitat. Trifluoroacetofenones^[140], poliamines macrocíclics i derivats de la citosina^[141] i guanadini són alguns exemples on el ionòfor no té un centre metàl·lic.

1.3.5 Evolució històrica dels elèctrodes selectius d'ió fosfat

La història dels elèctrodes potenciomètrics d'ió fosfat des del primer elèctrode desenvolupat per *Pungor et al.* (1966)^[142] fins a les publicacions de 1985 han estat revisades i publicades per *Migdley* (1986)^[143]. Fins al moment, els resultats no van ser gaire esperançadors fet que va repercutir en la investigació realitzada en aquest camp. No va ser fins la dècada dels vuitanta, quan s'estimula de nou la recerca de ionòfors neutres per a l'ió fosfat, al mostrar-se les bones propietats com a elements de reconeixement dels compostos organometàl·lics. Els resultats obtinguts durant la dècada de 1986 a 1997 són resumits per *S.O. Engblom* en el seu últim *review*^[144].

Al 1980, investigadors russos introdueixen salts catióniques organometàl·liques que mostren capacitat extractant vers l'anió fosfat i arseniat^[145-146] (*Zarinii et al.*, 1980; *Shkinev et al.*, 1985). Aquestes salts, basades en compostos dialquilestànics podien ser emprades en membranes líquides bescanviadores d'ions. S'avaluen membranes amb nitrat de dioctilestany, dinonilestany i dilaurilestany emprant com a solvent orgànic cloroform amb un 20% de decanol. Es mostra que l'elèctrode respon a les espècies H₂PO₄⁻ i HPO₄²⁻, en un interval lineal de concentracions de 5·10⁻⁵ a 1·10⁻¹ M de fosfat, i s'observa una dependència respecte el pH amb una pendent ascendent de 29 a 55 mV/dèc. en un interval de pH de 2 a 10. Oxoanions de l'arsènic (V) i del seleni (VI) mostren una important resposta potenciomètrica, pel que suposen una interferència important en la determinació de fosfats.

Posteriorment, *Glazier i Arnold* (1988)^[147-149] incorporen derivats organometàl·lics d'estany en membranes basades en PVC. Dels diversos compostos emprats, el clorur de bis(p-clorobenzil)estany fou el que mostra millor resposta obtenint-se un límit de detecció de 3.2·10⁻⁵ M i una sensibilitat de -33 mV/dèc. de concentració. Estudis posteriors (*DeMeulenaere* 1993)^[150] que avaluen l'efecte dels substituents de l'anell benzènic, permeten observar una forta resposta cap a l'anió citrat. La resposta i la selectivitat mostrada per l'elèctrode depèn del procés de condicionament. Aquests resultats obren una nova línia de

recerca cap al desenvolupament d'ESIs d'ió fosfat basats en aquests compostos que es veu reflectit en un augment en el nombre de publicacions durant aquesta dècada.

Furi et al.^[151] estudien les propietats dels compostos organometàl·lics d'estany en el medi membrana i la formació d'un complex amb l'anió fosfat mitjançant tècniques de RMN. Es mostra la formació d'un complex 1:2 (anió:ligand) entre l'anió HPO_4^{2-} i el clorur de dioctilestany.

Una alternativa als ionòfors ja avaluats és la introducció de lligands multidentats basats també amb compostos organoestànics. *Chaniotakis et al.*^[152] avaluen compostos amb aquestes característiques obtenint-se una bona selectivitat, però malauradament un temps de vida inferior a 24 hores.

Publicacions més recents (*Liu et al.* 1997)^[153] mostren el comportament d'un òxid organometàl·lic d'estany emprat com a receptor en membranes plàstiques de PVC. S'obtenen unes bones característiques de resposta i un temps de vida proper a un mes si els elèctrodes són conservats en una dissolució de fosfat.

Altres ionòfors com el benzoat de p-trifluoroacetil hexil^[154] han estat emprats com a lligands neutres en membranes plàstiques de PVC per al desenvolupament de sensors selectius d'ió fosfat. La falta de solubilitat del ionòfor en el medi membrana, dificulta però, l'optimització de la composició i la millora de la selectivitat mostrada pel dispositiu desenvolupat.

De forma paral·lela *Carey i Riggan* (1994)^[155] utilitzen diferents poliamines cícliques com a ionòfor de fosfat. Els cicles N_3 són els que mostren una millor selectivitat envers HPO_4^{2-} obtenint-se una sensibilitat de -28 mV/dèc. de concentració en un interval lineal de $1 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-1}$ M. No s'observen importants interferències aniòniques i el temps de vida és d'aproximadament nou mesos. L'elèctrode dissenyat s'ha emprat per a mesures de l'activitat de fosfat en saliva humana i per mesurar l'activitat de fosfat en solucions de fosfat de calci i de potassi^[156-158]. L'estudi d'interferències en funció del plastificant emprat també és avaluat^[159].

Han estat emprats elèctrodes selectius basats en membranes heterogènies. *Beg i Arshad* (1988)^[160] utilitzen una làmina de fosfat de níquel per construir un elèctrode de fosfat. I *Lee i Cheng* (1990)^[161] mostren la possibilitat d'utilitzar una mescla de precipitats que consisteix en un 34% PbMoO_4 , 33% PbWO_4 i 33% $\text{Pb}(\text{ReO}_4)$ en una dissolució de THF i PVC amb la finalitat de formar una membrana plàstica. Els elèctrodes es condicionen amb aigua bidestil·lada durant 24 hores i una hora en una dissolució de fosfat. En aquestes condicions s'obté una sensibilitat de -28 mV/dèc. en un interval lineal de $1 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-1}$ M. No obstant això, el dispositiu dissenyat respon també a molibdat, tungstè i fluorur.

Grabner et al. (1986)^[162] presenten un elèctrode d'estat sòlid basat en una capa de BiPO_4 sobre la superfície d'un elèctrode de carbó vitrificat. S'obtenen unes bones característiques de resposta però s'observa una important interferència d'anions clorur, sulfat i nitrat. *Gödiker i Cammann* (1989)^[163] construeixen una pastilla mesclant hidrogenfosfat de ceri (IV) i PVC en pols, però la selectivitat mostrada no és satisfactòria degut a la resposta potenciomètrica de l'ió hidrogencarbonat.

Recentment, s'han presentat elèctrodes d'ió fosfat basats en hidroxiapatita (*Petrucelli et al.*, 1996)^[164]. S'obté un pendent de -33.8 mV/dèc. en un interval lineal de $5 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-1}$ M. Altres elèctrodes basats en hidroxiapatita mesclada amb polimers epoxi s'han assajat obtenint-se resultats poc satisfactoris.

A la dècada dels 90, *Xiao et al.* (1995)^[165] introdueixen com a possible sensor selectiu d'ió fosfat un elèctrode metàl·lic basat en una placa de cobalt. Degut a les seves característiques de resposta, aquest tipus de sensor, ha estat seleccionat i àmpliament estudiat en la present memòria detallant el seu mecanisme de resposta (vegeu § 5.3).

Actualment, existeix una nova línia d'investigació en aquest àmbit que consisteix en mimetitzar les interaccions existents en els sistemes biològics entre l'ATP, ADP i AMP i diferents receptors. Així, a partir d'estudis de les interaccions específiques d'aquestes biomolècules^[166-168] s'han obert últimament diferents línies de recerca dirigides a la síntesi de nous ionòfors, que una vegada incorporats a la membrana polimèrica reconeixin selectivament el grup fosfat^[169-172]. Els nous ionòfors sintetitzats en aquesta direcció tractarien d'aprofitar les fortes interaccions per pont d'hidrogen de l'anió.

Així, els esforços dirigits cap al desenvolupament d'elements de reconeixement selectiu d'espècies iòniques es fonamenta en els principis de la química supramolecular. La química supramolecular proporciona supermolècules formades per un sistema *Host-Guest*, on el *Host* o receptor és una molècula que mitjançant interaccions no covalents forma un complex reversible d'alta estabilitat amb el *Guest* o substrat. En general, el terme *host* descriu l'habilitat d'una espècie molecular d'enllaçar-se preferentment a una altra determinada espècie, amb una força major a la comunament trobada com a resultat d'una interacció molecular inespecífica^[173].

Les diferències inherents entre cations i anions han fet que el desenvolupament de receptors selectius per a cadascun d'aquest dos grups d'ions hagi evolucionat de forma diferent. Els anions, degut principalment a la càrrega, el tamany, la geometria, la dependència respecte el pH i als efectes de solvatació, presenten una gran complexitat a l'hora d'obtenir sistemes *Host-Guest* funcionals. No obstant això, i degut a les seves importants aplicacions en camp químic, biològic, mèdic i mediambiental, s'ha convertit en una línia de recerca molt activa.

El reconeixement aniònic es pot realitzar a través d'interaccions electrostàtiques, mitjançant la formació de ponts d'hidrogen, amb receptors que incorporen àcids de Lewis o bé mitjançant la combinació d'aquestes interaccions. A la literatura estan descrits diversos processos de reconeixement d'anions^[174], on cal destacar els macrocicles basats en poliazes, grups guanidinis, ciclofans, porfirines, safirines, calixarens, amides funcionalitzades amb compostos metàl·lics, etc.

Així, el lent però constant progrés en el disseny de receptors (*host*) d'anions es troba en diverses revisions bibliogràfiques de caire general^[175-181] o en d'altres més especialitzades com els receptors basats en derivats del grup guanidini^[182], polipirrols^[183-184], receptors basats en complexos metàl·lics^[185-186], ciclodextrines^[187], àcids de Lewis^[188] i compostos basats en poliazes^[189-190].

1.4 SISTEMES AUTOMÀTICS D'ANÀLISI

Dins la química analítica i per cobrir la creixent demanda d'informació mediambiental, la monitorització, entesa com el conjunt de metodologies analítiques que permeten extreure informació de sistemes en evolució, està experimentant un creixement espectacular, on es reflecteix i aprofita l'enorme evolució que, a nivell tecnològic, s'ha produït en l'àrea de la instrumentació analítica^[191]. L'última frontera de la monitorització ambiental és l'obtenció de la informació dels sistemes naturals de forma continua, *in situ* i en temps real. El camí a recórrer per assolir aquest objectiu encara és llarg però ja es poden observar els primers desenvolupaments que confirmen aquesta tendència.

En la seva aplicació més clàssica, la monitorització ambiental, es duu a terme mitjançant el mostreig puntual i posterior mesura al laboratori. Quan es fa necessari realitzar de forma rutinària un gran nombre de mesures, l'automatització pot reduir dràsticament tant el temps d'anàlisi com el cost de personal. Així i fins ara, s'han pogut automatitzar en major o menor grau, varies etapes del procediment analític. Aquesta automatització, dirigida inicialment a resoldre els problemes de l'anàlisi rutinària, té una altra vessant com és la possibilitat de dissenyar equipaments dotats de funcionament autònom per obtenir informació sobre un determinat analit de forma contínua en temps real, o només amb un petit retard.

Alhora, s'han desenvolupat nous conceptes com el de sensor químic que mitjançant una millora de la selectivitat simplifiquen els procediments analítics clàssics i marquen el camí cap al disseny d'instruments portàtils capaços d'operar en camp i de proporcionar informació en temps real.

La conjunció dels avenços obtinguts fins ara, tant en la simplificació del procediment com en l'automatització d'aquest, ha permès dotar a la monitorització de les primeres eines per obtenir informació en temps quasi real. Aquest fet està contribuint a la implantació d'una altra

forma d'entendre la monitorització ambiental, més propera de l'objectiu últim desitjat, a on, es valora la importància de tenir informació de forma continuada de l'evolució dels sistemes naturals. Per a l'obtenció d'aquesta informació és necessari emprar dispositius de mesura robustos que treballin en camp de forma totalment automatitzada i amb llargs períodes de règim operacional autònom.

A fi d'aconseguir aquest objectiu s'han emprat procediments d'automatització molt diversos, però, els millors resultats han estat els basats en tècniques de flux continu no segmentat, en particular les d'anàlisi per injecció en flux (FIA). Aquestes tècniques permeten dissenyar analitzadors automatitzats robustos, simples, versàtils i capaços d'integrar quasi bé totes les etapes del procediment analític.

En aquests analitzadors, la mostra és inserida en un conducte per on viatge cap al detector impulsada per una dissolució portadora. Al llarg del trajecte, la mostra es dispersa de forma controlada i molt reproduïble en la dissolució portadora. Addicionalment, es pot introduir de forma molt simple diferents etapes de pretractament o reacció en funció de les necessitats del procediment analític. Tot aquest procés es verifica en un temps molt reduït. Si tenim en compte la seva versatilitat i robustesa, és evident que l'analista disposa d'una eina de gran valor per a l'automatització de determinacions rutinàries tant al laboratori com a peu del procés a controlar.

1.4.1 Anàlisi per Injecció en Flux (FIA)

L'Anàlisi per Injecció en flux constitueix una important innovació metodològica en la Química Analítica que es caracteritza per un fonament simple, una instrumentació barata, un maneig senzill i còmode i una gran capacitat, tenint en compte les seves característiques, per assolir amb rapidesa, exactitud i precisió els resultats desitjats. La seva extrema versatilitat la distingeix de la major part de les noves tècniques analítiques. Per una banda, pot adaptar-se a tot tipus de necessitats sense canvis tècnicament complexos i, per altra banda, s'ha de destacar la facilitat, per a l'investigador, d'intervenir directament en el seu funcionament, fet que permet assolir una optimització del propi sistema instrumental/tècnic, a canvi de controlar les variables químiques. I és aquesta vessant de simplicitat, l'aportació més destacada i apreciada per una comunitat científica que sovint es troba davant de grans equips amb una avançada tecnologia però mancats de versatilitat i/o adaptabilitat.

Aquesta tècnica fou definida i proposada per primera vegada per *Ruzicka* i *Hansen* l'any 1975^[192]. Aquest mateix anys apareixen dos patents simultànies per part de *Ruzicka* i *Hansen* a Dinamarca i la de *Stewart* als Estats Units, fet que va representar el començament d'una nova metodologia que ràpidament va tenir gran acceptació en el món científic.

La tècnica FIA és una tècnica analítica que es basa en el control i la reproductibilitat de la dispersió de la mostra quan és introduïda en una dissolució portadora contínua no segmentada. Les característiques principals que van facilitar l'entrada d'aquesta tecnologia al camp de la química analítica foren la facilitat d'implementació, la simplicitat i accessibilitat de la instrumentació necessària, l'elevada freqüència d'anàlisi i la possibilitat d'automatització de pràcticament tots els processos analítics manuals.

Aquests sistemes estan formats per una sèrie de blocs bàsics (Figura 1.8): presa de mostra (injecció), transport, reacció i detecció, que permeten dissenyar configuracions que s'adapten a cada procés en concret.

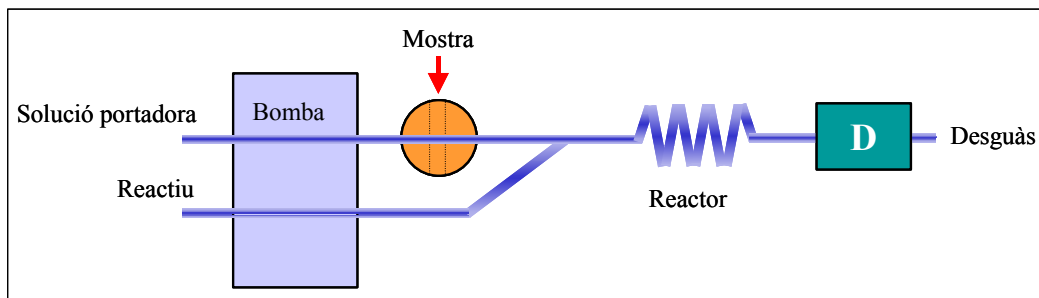


Figura 1.8: Components bàsics d'un sistema per injecció en flux.

Generalitzant, un sistema FIA típic està format per una bomba, una vàlvula d'injecció, un detector i un sistema de tubs per on circulen els líquids. La bomba s'utilitza per propulsar aquests líquids (reactius, solucions portadores o solvents) a través dels tubs fins al detector.

La vàlvula d'injecció s'usa per introduir, periòdicament, un petit volum de mostra al canal de dissolució portadora, de manera totalment reproducible. Quan la mostra arriba al detector, mostra i reactius s'han mesclat, permetent si és el cas, la reacció química que converteix a l'analit en una espècie detectable. El pas de la mostra pel detector genera un senyal transitori (Figura 1.9), l'alçada i l'àrea del qual són proporcionals a la concentració d'analit a la mostra. Aquests dos paràmetres s'utilitzen per a la quantificació de l'analit mitjançant la comparació amb mostres de concentració coneguda (corba de calibració).

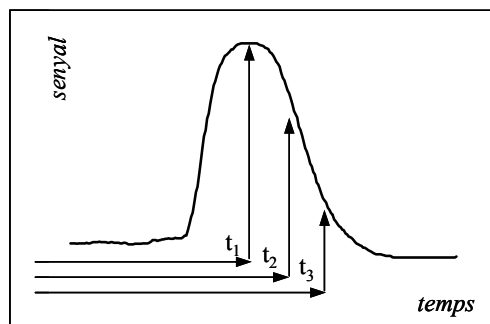


Figura 1.9: Senyal transitori típic d'un sistema FIA, originat per un gradient de concentració

La mostra és, per tant, dispersada en una dissolució portadora. Aquesta dispersió –entesa com sinònim de dilució- està controlada per les variables específiques del sistema, és a dir, volum d'injecció, longitud i diàmetre del tub, velocitat de flux, etc. Quan la mostra dispersada arriba al detector, ni la reacció química ni el procés de dispersió, o sia, ni l'equilibri químic ni l'equilibri físic (homogeneïtzació del flux), cal que hagin assolit l'estat estacionari. La quantificació es realitza mantenint constants les condicions experimentals tant per a les mostres com per als patrons de calibració.

És clar que el sistema descrit anteriorment és el cas més senzill, ja que posteriorment, amb la finalitat de poder realitzar l'anàlisi de la mostra de forma automatitzada, s'han hagut d'integrar diferents etapes de processament. Aquestes etapes inclouen la dilució, la concentració de l'analit, l'extracció, la modificació de la matriu, l'eliminació de les interferències i reaccions amb reactius immobilitzats, entre d'altres^[193].

Totes aquestes característiques fan de la metodologia FIA una eina essencial per a la realització d'anàlisi en temps real i per a la monitorització ambiental^[194]. Avui en dia, el FIA és àmpliament acceptat com a mitjà fiable en l'anàlisi de processos (PAC, *Process Analytical Chemistry*)^[195]. Més recentment, s'ha començat a explorar l'ús de tècniques FIA en analitzadors portàtils de camp.

1.4.1.1 Potenciometria per injecció en flux (FIP)

Tradicionalment, els detectors més emprats en sistemes d'anàlisi per injecció en flux han estat els espectrofotomètrics. No obstant això, i gràcies al desenvolupament de configuracions especialment dissenyades per a sistemes de flux, la utilització de sensors químics, principalment d'elèctrodes selectius d'ions, ha augmentat considerablement. La integració de sensors potenciomètrics en sistemes de flux continu ha estat àmpliament investigada donant lloc a la tècnica FIP (*Flow Injection Potentiometry*)^[196-200]. Aquesta nova tècnica ocupà un 5% de les publicacions científiques relacionades amb el FIA durant el període d'anys entre 1956-1998^[201-202].

Les primeres aplicacions d'aquests sensors en sistemes de flux (no FIA) es deuen a *Pungor et al.*^[203-204] mostrant ràpidament la seva potencialitat davant d'altres tècniques. Entre els primers problemes a resoldre sorgí la integració dels ESI al FIA, és a dir la configuració de la cel·la de mesura i del mateix sensor^{[196][205-208]}. *Couto i Montenegro* realitzen una extensa revisió sobre l'evolució i les aplicacions de detectors potenciomètrics integrats en sistemes per injecció en flux^[209].

En els sistemes de flux amb detecció potenciomètrica, amb l'objectiu d'assolir bons resultats analítics és necessari prestar màxima atenció a la configuració de la cambra detectora així com al seu procés de construcció, a l'àrea de contacte amb les solucions i al volum intern. La

integració d'elèctrodes de configuració convencional com a detectors en muntatges FIA va ocasionar nombrosos problemes que van ser resolts finalment amb la construcció d'elèctrodes específics per a aquest objectiu^{[131][210]}, essent els de configuració tubular els majoritàriament emprats, ja que aquests provoquen menys alteracions en les característiques hidrodinàmiques de flux^[211-216].

Els detectors potenciomètrics són de gran utilitat en sistemes dinàmics de flux continu degut a la seva selectivitat, sensibilitat i linealitat de resposta en un ampli interval de concentracions^[206]. I aporten una sèrie d'avantatges com: simplificació del procediment analític degut a la selectivitat del dispositiu de mesura, simplicitat instrumental, ja que es requereix d'uns aparells poc sofisticats, temps de resposta relativament ràpids, el que es tradueix a una major freqüència d'anàlisi. Així mateix, i degut a què són dispositius senzills i econòmics, permeten desenvolupar analitzadors multiparamètrics amb matrius de detectors sensibles a diversos analits.

La utilització d'elèctrodes selectius d'ions en combinació amb sistemes FIA presenten una sèrie d'avantatges respecte a l'anàlisi potenciomètric discret. El flux continu de dissolució transportadora que està en contacte amb el detector té un efecte condicionador i regenerador de la membrana sensora, el que provoca millores en l'estabilitat del potencial de l'elèctrode, major reproductibilitat del senyal i una reducció del temps de resposta degut a una disminució en el gruix de la capa de difusió. Addicionalment, s'evita la contaminació de la mostra amb la pròpia membrana sensora i amb les solucions internes de l'elèctrode de referència; i, els efectes de deriva del potencial en funció del temps, més o menys presents en tots els elèctrodes, es compensada, ja que les alçades de pic es mesuren en referència al valor de línia base enregistrada en cada anàlisi abans de la injecció de la mostra.

Un dels inconvenients però, de la tècnica FIP és l'aparició de potencials de corrent. Quan una dissolució flueix a través d'un tub, entre els dos extrems d'aquest tub sorgeix una diferència de potencial degut a un potencial electrocinètic. La magnitud d'aquest depèn de factors com: el cabal, el diàmetre del tub, la conductivitat de la dissolució, la distància entre els extrems, etc. Aquest potencial és més gran quant: més alta és la velocitat de flux, més petita és la secció transversal del tub, més llarg és el tub, i més baixa és la conductivitat. Quan desapareix el moviment de líquid, desapareix el potencial. Aquest fet, provoca l'aparició de fluctuacions periòdiques de potencial, que poden assolir valors de desenes de mil·livolts, com a conseqüència de les variacions de cabal inherents al principi de funcionament del sistema d'impulsió de líquids mitjançant bombes peristàltiques (flux polsant)^{[208][217]}.

Una manera de solucionar aquests problemes es afegir un electròlit inert a la mostra, abans de que arribi al detector. D'aquesta manera aconseguim incrementar la conductivitat de la dissolució i reduir així els potencials de corrent a un nivell acceptablement baix. A fi de

minimitzar el problema originat per la bomba peristàltica, la inserció d'un elèctrode de terra just abans del detector^[218] suprimeix substancialment les fluctuacions de potencials de corrent originades pel flux polsant d'aquesta.

Respecte la detecció colorimètrica, la detecció potenciomètrica amb ESIs presenta nombrosos avantatges. Caldria destacar la simplicitat metodològica, una elevada selectivitat, un ampli interval lineal i la no influència de mostres lleugerament colorades i/o tèrboles.

1.4.1.2 Determinació d'ió fosfat en sistemes de flux

La tècnica de determinació de fòsfor més habitual en sistemes FIA, és l'espectrofotomètrica amb el mètode del fosfomolibdat i formació del blau de molibdè^[219-221]. La determinació s'ha dut a terme en gran diversitat de mostres: rocs^[222-223], plantes^[224-225], aigües^[226-229], sèrum^[230], fertilitzants^[231], pinso per a animals^[232-233], i mostres biològiques^[234-235]. La tècnica espectrofotomètrica ha estat l'única tècnica emprada, fins al moment, en els analitzadors automàtics comercials existents^{[220][236]}. Entre d'altres, podríem citar el model 8242 de la companyia ABB Instrumentation Ltd.^[237] amb un interval de mesura de 0-60 ppm PO₄³⁻ i un temps de resposta de 11 minuts; el model PHOSPHAX de Dr Bruno Lange GmbH^[238] que empra el mètode del molibdat-vanadat amb intervals de mesura de 0.1-15 ppm PO₄-P o 0.05-15 ppm PO₄-P i un temps de mesura de 5-10 minuts. També disposen de la versió SIGMATAX (mètode del blau de molibdè) amb un temps de resposta de 10 minuts i un interval de 0.01-5 ppm PO₄-P; i el model SPECTRON (PO₄)^[239] disponible en dos metodologies en funció de l'interval de concentracions a determinar. Altres models de les companyies Zellweger Analytics^[240], Bran+Luebbe^[241] i Hach Company^[242] és troben també disponibles comercialment.

De forma molt minoritària, s'han aplicat altres tècniques de detecció per a aquesta determinació, entre les que podríem citar: les tècniques electroquímiques com la voltametria^[243-245], l'amperometria^[246-248], la detecció espectrofotomètrica a l'IR^[249], la fluorescència^[250], els sensors màssics (QCM)^[251] i els biosensors^[252-256]. També s'ha emprat la cromatografia^{[63][257-260]} i l'electroforesi^[261].

L'interès en la determinació de fòsfor ha crescut últimament degut a la demanda d'instruments automàtics capaços de complir els requeriments de sensibilitat, selectivitat i simplicitat, necessaris per obtenir informació de forma continua treballant a camp. En aquest aspecte, el desenvolupament d'elèctrodes selectius d'ió fosfat i la seva incorporació en sistemes de flux continu, obriria portes cap a la consecució d'aquest objectiu.

Fins al moment no existeix cap elèctrode selectiu comercial per a aquest anió que permeti realitzar mesures directes, i sí tècniques i metodologies indirectes amb ESIs. Com a referències on es descriu la utilització d'elèctrodes selectius per a la determinació de fosfat en

FIA podem citar: la utilització d'un elèctrode comercial de plom (Orion 94-82A) de membrana sòlida per a la mesura indirecta de dit anió^[262]; l'estudi de la utilització d'un ESI de calci per a l'anàlisi de diverses formes de fosfat i ions polivalents en detergents^[263]; la utilització d'un elèctrode de cadmi per a la determinació indirecta de fosfat en aigua^[264] i finalment, la utilització d'un fil de cobalt metàl·lic per a la determinació de fosfat en aigua residual i en fertilitzants^[265] i per a la mesura de fosfat en solucions nutritives de cultius hidropònics^[266].

1.4.1.3 Tècniques de pretractament de mostres complementàries als sistemes FIA: extracció en fase sòlida

Sovint, la baixa concentració d'analit i la complexitat de la matriu junt amb l'escassa sensibilitat i selectivitat de les tècniques emprades habitualment en l'anàlisi de mostres ambientals, obliga a incorporar un etapa prèvia de preparació de la mostra.

Una prova de la versatilitat que ofereixen els sistemes FIA la constitueix la gran varietat d'etapes de pretractament que poden integrar de forma simple. Entre d'altres trobem la incorporació d'etapes preconcentració/separació tant per a millorar el límit de detecció com per eliminar o separar potencials interferències de la mostra. Aquestes tècniques han tingut nombroses aplicacions puntuals en sistemes FIA^[267-269] encara que la diversitat de procediments emprats és elevada.

La incorporació de tècniques de preconcentració en sistemes FIA fa possible la utilització de sistemes de detecció menys sensibles, com és el cas d'alguns ESIs, però que aporten una elevada simplicitat, a més de reduir el preu per anàlisi. Així, aquesta combinació, ESI i preconcentració, es troba actualment en estudi en el GSB^[270-271].

Per l'ús que es farà en aquesta tesi es descriurà breument el procés de pretractament de la mostra basat en l'extracció en fase sòlida.

EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA (SPE)

La complexitat de les mostres i la necessitat d'analitzar compostos a concentracions cada vegada més petites ha impulsat la recerca de mètodes de preparació de mostres que siguin ràpids, fàcils d'usar, automatitzables, econòmics i que permetin obtenir resultats precisos amb límits de quantificació raonables. Aquesta necessitat ha impulsat el desenvolupament de la tècnica d'extracció en fase sòlida, també coneguda com a extracció sòlid-líquid. La SPE (acrònim corresponent al terme anglès *solid phase extraction*) ha esdevingut una clara alternativa a l'extracció líquid-líquid ja que ha permès processar mostres de forma ràpida, reduir el consum de solvents orgànics, sovint tòxics, evitar la utilització de recipients específics i proporcionar resultats més reproduïbles, degut a què s'eviten totalment les etapes manuals i la formació d'emulsions entre les diferents fases. També cal destacar que la

incorporació de columnes o cartutxos SPE, així com discs d'extracció en sistemes de flux continu és molt senzill, el que permet una fàcil automatització del procés de pretractament de la mostra.

L'extracció en fase sòlida es basa en els mateixos principis que la cromatografia líquida de baixa pressió, on els components d'una mostra es distribueixen segons la seva afinitat entre una fase mòbil i una fase estacionària. En aquest cas, la fase estacionària és un sòlid amb el qual els analits de la mostra poden interaccionar mitjançant diversos mecanismes: adsorció, bescanvi iònic, formació de complexos, efectes solvofòbics, etc. Concretament ens centrarem en els processos de bescanvi iònic, per ésser aquests els emprats en el present treball per a la preconcentració de l'anió ortofosfat (vegeu capítol 7).

CONCEPTES TEÒRICS SOBRE EL BESCANVI IÒNIC

Els bescanviadors d'ions són xarxes tridimensionals de macromolècules amb certes càrregues electrostàtiques fixes per unitat estructural i càrregues mòbils de signe contrari que neutralitzen la càrrega de les primeres. Quan aquestes substàncies són sòlides poden prendre ions d'una dissolució electrolítica i cedir altres ions del mateix signe a la dissolució en quantitat equivalent.

Aquest procés de bescanvi és un equilibri heterogeni entre fases el qual presenta com a característiques principals: que és un procés reversible, que les reaccions de bescanvi tenen lloc segons el principi d'equivalència i electroneutralitat, i que, en molts casos, l'equilibri s'assoleix amb lentitud, pel que la cinètica és un aspecte important a considerar. Per tant, tot i que és un procés governat per un equilibri termodinàmic, les consideracions cinètiques en el bescanvi iònic són transcendents per interpretar l'acció del bescanviador.

Existeixen gran quantitat de materials de bescanvi iònic: resines sintètiques, bescanviadors inorgànics naturals (zeolites, argiles, òxids, etc.) i sintètics (sals àcides d'heteropoliàcids, etc.), materials orgànics naturals com cel·lulosa, dextrà, agarosa, carbó i d'altres.

De tots ells, els sorbents més àmpliament usats són la sílice en pols i les resines sintètiques, concretament l'estiré-divinilbenzé, ja que aquestes últimes presenten com a avantatges principals, un tamany controlable i uniforme, resistència química i física, i una facilitat d'operació continua en columna, entre d'altres.

Una de les classificacions dels materials bescanviadors es realitza segons la naturalesa dels grups funcionals que aquests incorporen. Així trobem:

- *Bescanviadors catiónics* (grups fixes anions i bescanvia cations). Són un exemple els àcids sulfònics (bescanviadors fort), i els basats en àcids dèbils com l'àcid carboxílic, àcid acrílic, etc.

- *Bescanviadors aniònics* (grups fixes cations i bescanvien anions). Aquest grup es divideix, a l'igual que l'anterior, en bescanviadors aniònics de base forta i en bescanviadors aniònics de base feble. Els primers, que incorporen grups d'amoni quaternari, presenten capacitat d'adsorció en tot l'interval de pH; i els segons, que incorporen grups amina primària, secundària i terciària. En aquest últim cas, la dissociació del grup funcional depèn del pH, i per tant, actuaran com a bescanviadors en funció del seu grau de protonació.
- *Bescanviadors quelatants* que presenten un grup complexant que aporta una major selectivitat al procés d'interacció amb ions metàl·lics. Els principals inconvenients de les resines quelatants són una cinètica de bescanvi més lenta que la dels adsorbents convencionals i un procés de producció més car, el que dificulta la seva aplicació en processos a gran escala.

De forma general, la selectivitat d'un bescanviador iònic depèn de característiques pròpies dels ions (càrrega i radi iònic), de la resina (reticulació i propietats químiques del grup bescanviador), i de la dissolució externa. El pH determina l'existència o no d'anions procedents d'àcids dèbils i els ions de major càrrega presenten major retenció, fenomen que s'incrementa amb la dilució (fenomen d'electroselectivitat). Així, la selectivitat augmenta a l'augmentar la càrrega de l'ió i el seu radi iònic i a l'augmentar el grau de reticulació de la resina bescanviadora^[272].

Com s'ha indicat anteriorment, en la majoria dels casos, el temps en què s'assoleix l'equilibri de bescanvi és una variable de notable importància^[273]. Concretament són cinc les etapes que defineixen el procés. A continuació s'enumeren i descriuen cadascuna d'elles:

1. Difusió de l'ió a bescanviar fins al bescanviador. Aquest procés té lloc mitjançant dues etapes: a) transport a través de la dissolució fins a la superfície de la partícula de resina per convecció, b) difusió a través de la pel·lícula de líquid no agitat (pel·lícula de Nernst) que envolta al bescanviador.
2. Difusió de l'ió a bescanviar en l'interior de la resina, fins a trobar al grup ionogènic.
3. Bescanvi químic entre els ions mòbils, reacció de bescanvi en l'interior de la resina.
4. Difusió de l'ió bescanviat en l'interior de la resina fins la superfície.
5. Difusió de l'ió bescanviat a la dissolució en dues fases: a) travessant la pel·lícula estacionària del dissolvent i b) difonent-se en la dissolució.

El principi d'electroneutralitat determina que les etapes de transferència de càrrega han d'ocórrer simultàniament i a igual velocitat. Per tant, les etapes 1 i 5 a l'igual que les etapes 2 i 4 han de tenir lloc simultàniament. L'etapa més lenta serà la que governarà la velocitat de

bescanvi. Generalment, el bescanvi dels ions mòbils en els grups iònics fixes és el més ràpid, i per tant, el pas determinant és la difusió dels ions mòbils.

Existeixen, doncs, dos possibles passos determinants de la velocitat: la difusió de partícula i la difusió de pel·lícula tal i com indica la Figura 1.10. L'etapa limitant de la velocitat depèn principalment de la concentració externa, en condicions normals d'agitació, reticulació i inflament. En dissolucions de concentració 0.01N o menor, la difusió a través de la pel·lícula és l'etapa lenta. En dissolucions de concentració 0.1N o major, la difusió dins del bescanviador és l'etapa limitant.

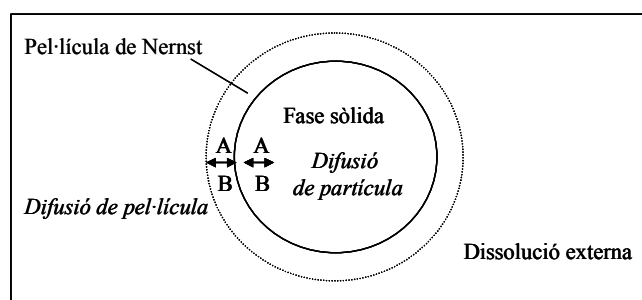


Figura 1.10: Fenòmens de difusió en els processos de bescanvi iònic.

Altres factors poden afectar la velocitat de bescanvi, com ara el tamany de partícula del bescanviador, l'agitació, i en algunes ocasions, el bescanvi pot anar acompanyat de reaccions químiques (neutralització d'un bescanviador catiónic en forma protònica per una base, o la complexació d'un metall per una resina quelatant), que poden afectar de manera notable a la cinètica del procés.

La major part d'operacions de bescanvi iònic es duen a terme en continu mitjançant columnes o minicolumnes. En aquest cas, una dissolució que conté ions bescanviables es fa passar a través d'un llit que conté el bescanviador iònic de manera que la seva composició canvia degut al bescanvi. La composició de l'efluent i el seu canvi amb el temps durant el contacte amb el bescanviador depèn de les propietats d'aquest (forma iònica, capacitat de bescanvi, grau d'entrecreuament, cinètica del procés, etc.), de la composició de l'influent i de les condicions de treball (cabal, temperatura, etc.).

La progressió del procés d'adsorció en una columna es mostra en la Figura 1.11. A l'inici del procés, tan sols la part superior de la columna està exposada a la mostra. A mesura que la mostra es desplaça per la columna, l'analit és retingut progressivament en zones d'adsorbent "fresc" de manera que no arriba a zones inferiors. Això estableix una zona en la qual la concentració de l'analit a l'influent és essencialment zero (zona d'adsorció o de transferència de massa). A mesura que la capa superior continua adsorbint, el bescanviador es satura (equilibri influent-zona d'adsorció), i la zona d'adsorció comença a desplaçar-se per la columna. La concentració de l'efluent que surt de la columna és essencialment 0 fins que la

zona d'adsorció arriba a l'extrem inferior de la columna. En aquest moment, quan la concentració d'analit en l'efluent deixa de ser zero, es diu que s'arribat a la concentració de ruptura, terme que prové de l'anglès *breakthrough*. A partir d'aquest punt, la concentració d'analit en l'efluent augmenta fins assolir el mateix valor que la concentració de l'influent, punt de saturació del rebliment. Així, la retenció de l'analit es pot expressar a partir de la corba de ruptura, la qual mostra la dependència de la relació entre la concentració de l'efluent (C) i la de l'influent (C_0) amb el volum de mostra que passa a través de la columna. De la corba de retenció es pot determinar el volum de ruptura, que correspon al màxim volum de mostra que es pot fer passar a través de la columna sense pèrdua d'analit. Des d'un punt de vista pràctic, el nivell de ruptura es fixa en un 1-10%, és a dir, a un valor de C/C_0 entre 0.01 i $0.10^{[274]}$.

En la Figura 1.11 podem observar que quan té lloc la ruptura, la part inferior del rebliment no està completament esgotada. Per tant, la capacitat de ruptura és sempre menor que la capacitat total. Així mentre que la capacitat total ve determinada per la capacitat en volum del bescanviador i del tamany o volum de la columna, la capacitat de ruptura depèn tant de la naturalesa del procés com de les condicions de treball.

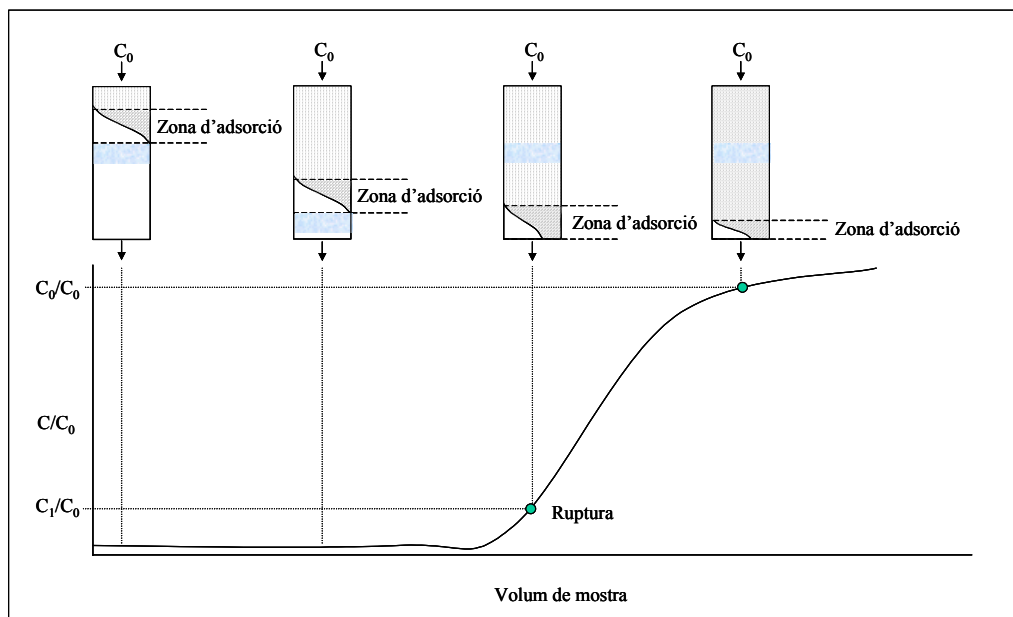


Figura 1.11: Progressió d'un procés d'adsorció en columna.

La forma de la corba de ruptura (abrupta o progressiva) i, per tant, el grau d'utilització de la columna depèn de les propietats del procés (equilibri i cinètica de bescanvi) i de les condicions operacionals^[275]. Si ens basem en l'equilibri que s'estableix entre espècies, contra més favorable és l'analit per l'adsorbent, més estreta és la corba de ruptura, mentre que un

equilibri no favorable provoca una dispersió de la zona d'adsorció i un menor grau d'utilització.

Cada element de volum de la dissolució està en contacte amb una capa de adsorbent tan sols un temps limitat i aquest temps és normalment insuficient per assolir l'equilibri local. L'equilibri local està més afavorit quan la cinètica és favorable i quan la velocitat de l'influent és baixa, de manera que disposa de més temps per a què tingui lloc el procés d'adsorció.

La velocitat de moviment de la zona d'adsorció pot ser reduïda mitjançant la disminució del cabal d'efluent, la disminució de la concentració de l'efluent i l'augment de la capacitat en volum (columna més llarga), factors que contribueixen a augmentar el grau d'utilització de la resina. Cal destacar però que quan la cinètica d'un procés no és favorable, la corba de ruptura varia significativament a petites variacions en la velocitat de flux, accelerant-se la ruptura, com a conseqüència de la major dispersió de la zona d'adsorció que es genera a l'augmentar el cabal i que no és compensada pel procés d'adsorció perquè aquest no és suficientment ràpid. Un increment en la quantitat de sorbent incrementa tant la capacitat total com la de ruptura, però quan l'equilibri no és favorable, un augment en la quantitat de resina no augmenta el grau d'utilització que es manté sempre per sota de la unitat.

L'elecció del rebliment que s'adeqüi millor a l'analit d'interès és important alhora d'optimitzar un procés de preconcentració. Amb aquesta finalitat és necessari optimitzar les condicions experimentals emprades avaluant les corbes de ruptura obtingudes en funció d'aquestes variables operacionals i sobretot del sorbent emprat.

Amb la finalitat de preconcentrar i/o separar l'anió fosfat de mostres mediambientals, en la present tesi s'avaluaran diferents materials adsorbents seleccionant aquell que, després d'optimitzar les variables que defineixen l'etapa o procés de preconcentració, més s'adeqüi a les nostres necessitats.

I. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. J. Kormondy, *Concepts of ecology*, Prentice Hall, Nueva Jersey (1969).
- [2] H.L. Pennhan, M. Holy, *El agua i el medio ambiente*, FAO, Roma, 1971.
- [3] J.M. Rodríguez Mellado, R. Marín Galvín. *Fisicoquímica de aguas*, Díaz de Santos, Madrid (1999). Capítol 2: “Principio de conservación de la masa en aguas”, pàg. 53.
- [4] X. Domènech, *Química de la hidrosfera*, Ed. Miraguio, Madrid (1995).
- [5] T.R. Dickson, *Química: un enfoque ecológico*, Ed. Limusa S.A., México D.F. (1997). Capítol 11: “Contaminación del agua”.
- [6] J.L. Bueno, H. Sastre, “Contaminación química de las aguas”. A: Volum *III Contaminación e ingeniería ambiental*, FICYT (1997).
- [7] <http://aransa.upc.es/tmma/aqua-unitat/node8.html>
- [8] M. Poch, *Les qualitats de l'aigua*, Departament de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya (1999).
- [9] *Guía metodológica para el control analítico sanitario de aguas potables de consumo público en los laboratorios de salud pública*. Generalitat Valenciana. Conselleria de Sanitat i Consum (1992).
- [10] R. Martín Mateo, *Manual de Derecho Ambiental*, Ed. Trivium, Madrid (1995), cap. 13.
- [11] <http://hispagua.cedex.es/Grupo1/Revistas>. Àngel Delegado, *La gestión de la calidad de las aguas*, Ministerio de Medio Ambiente.
- [12] B.H Svensson, R. Söderlund (eds.), *Nitrogen, Phosphorus and Sulfur- Global Cycles*, SCOPE Report 7. Ecol. Bull. Stockolm (1976), 22: pag 75-88. U. Pierrou, “The Global Phosphorus Cycle”. Pag. 75.
- [13] O. Hutzinger (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Volume 1 Part F, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992). J. Emsley, “The Global Phosphorus Cycle”, pag. 147.
- [14] O. Hutzinger (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Volume 3 Part F, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992). D. Gleisberg, “Phosphate” pag. 180.
- [15] E.B. Welch, T. Lindell, *Ecological Effects of wastewater: applied limnology and pollutant effects*, 2ª edició, E & FN Spon, London (1992). Capítol 4: “ Nutrients Cycles”
- [16] W. Mather, L. Woo, *Anal. Chim. Acta.*, **375** (1998): 6.
- [17] D. Gleisberg, J. Kandler, H. Werich, P. Haritz, *Chem. Int.*, Ed. Engl., **5** (1976): 354.

- [18] <http://www.fertilizer.org/ifa/statics/indicators/ind-cd-world.asp>
- [19] UNEP-GEMS, Fresh Water Pollution, UNEP, Nairobi, 1991.
- [20] B. Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, H. Muntau, *Pure Appl. Chem.*, **71** (1999): 2161.
- [21] I. D. McKelvie, D.M.W. Peat, P.J. Worsfold, *Analytical Proceeding Including Analytical Communication*, **32** (1995): 437.
- [22] A. Lerman (ed.), W. Stumm, P. Baccini; *In Lakes-Chemistry, Geology, Physics*, Springer Verlag, Heidelberg (1978), pàg. 91.
- [23] W. Einsele. *Arch. Hydrobiol.*, **29** (1936): 664.
- [24] W. Einsele. *Arch. Hydrobiol.*, **33** (1938): 361.
- [25] C.H. Mortimer. *J. Ecol.*, **29** (1941): 280.
- [26] C.H. Mortimer. *J. Ecol.*, **30** (1942): 147.
- [27] R.S. Carreira, L.R. Wagener, *Mar. Pollut. Bull.*, **36** (1998): 818.
- [28] B. Bostrom, M. Jansson, C. Forsberg, *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, **18** (1982): 5.
- [29] K. Robards, I.D. McKelvie, R.L. Benson, P.J. Worsfold, N.J. Blundell, H. Casey, *Anal. Chim. Acta*, **287** (1994): 147.
- [30] R. Baudo, F. Bo, N. Toussaint, *Acqua Aria*, **10** (1995): 1051.
- [31] Z. Amjad (ed.), K. Ito, M. Okada, *In Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems* Kluwer, Boston (1998), pàg. 479.
- [32] E.J. Griffith, A. Beeton, J.M. Spencer, D.T. Michell. *Environmental Phosphorus Handbook* (J. Edward ed.), John Wiley, New York (1973), pàg.718.
- [33] E. Ruseva, *Chem. Commun. Bulgarian Acad. Sci.*, **20** (1987): 450.
- [34] W.J. Williams. *Handbook of Anion Determination*. Butterworths, London (1979).
- [35] R.S. Young, A. Golledge. *Ind. Chem.*, **26** (1950): 13.
- [36] J.E. Shannon, G.F. Lee, *Air Water Pollut.*, **10** (1966): 735.
- [37] *Water Analysis Handbook* HACH Company, Loveland, Colorado USA (1989).
- [38] S. Motomizu, M. Oshima, A. Hirashima, *Anal. Chim. Acta*, **221** (1988): 119.
- [39] E. Ruseva, *Chem. Commun. Bulgarian Acad. Sci.*, **20** (1987): 291.
- [40] F.H. Frimmel, R. Grenz, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **327** (1987): 11.
- [41] D.J. Malcolm-Lawes, K.H. Wong, *Analyst*, **115**, (1990): 65.
- [42] M. Valcárcel, M.D. Luque de Castro, *Non-Chromatographic Continuous Separation Techniques*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991).

- [43] C. Matsubara, Y. Yamamoto, K. Takamura, *Analyst*, **112** (1987): 1257.
- [44] N. Tashiko, K. Setsuko, *Anal. Sci.*, **5** (1989): 449.
- [45] T. Mitsuhiro, K. Masahiko, *Anal. Sci.*, **4** (1988): 181.
- [46] T. Yamamoto, *Bunseki Kagaku*, **36** (1987): 228.
- [47] A. Yoshinaga, Y. Gohshi, *Anal. Sci.*, **2** (1986): 553.
- [48] R. Pardo, E. Barrado, Y. Castrillejo, P. Sánchez Batanero, *Talanta*, **30** (1983): 655.
- [49] J.W. Bixler, L.F. Colwell, *Anal. Chim. Acta*, **85** (1976): 185.
- [50] H. Hödrejärvi, K. Kern, A. Vaarnaan, *Ion-Selective Electrodes, Proc. 5th Symp., Matrafüred, Hungary, 9-13 October 1988* (E. Pungor, ed.), Akademiai Kiado, Budapest (1988), pàg. 379.
- [51] J.L. Manzoori, A. Miyazaki, H. Tao, *Analyst*, **115** (1990): 1055.
- [52] P. Hoffmann, L. Schmidtke, K. H. Lieser, *Z. Anal. Chem.*, **335** (1989): 402.
- [53] A. Mayazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, *Anal. Chim. Acta*, **138** (1982): 121.
- [54] J. Marshall, J. Franks, *At. Spectrosc.*, **11** (1991): 177.
- [55] D.M. Hughes, D.C. Gregoire, H. Naka, C. Chakraharti, *Spectrochim. Acta*, **52B** (1997): 517.
- [56] F. Wei, Z. Wu, E. Ten, *Anal. Lett.*, **22** (1989): 3081.
- [57] P. Linares, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel, *Talanta*, **33** (1986): 889.
- [58] K. Hiroshi, *J. Chem. Soc. Jap.*, **1** (1983): 65.
- [59] A.E. Abulas, R.I. Faust, E.L. Henn, A. Canneta, A. Buccafure, *Abstr. Pap., Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Atlantic City, 10-14 March 1986*, pàg. 155.
- [60] S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Toei, *Talanta*, **30** (1983): 333.
- [61] P.R. Freeman, I.D. McKelvie, B.T. Hart, T.J. Cardwell, *Anal. Chim. Acta*, **234** (1990): 409.
- [62] P.J. Worsfold, J.R. Clinch, *Anal. Chim. Acta*, **197** (1987): 43.
- [63] B. Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, L.K. Shpigun, V.M. Shkinev, Yu.A. Zolotov, E. Ruseva, I. Havezov, *Talanta*, **37** (1990): 889.
- [64] A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, (ed.); *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 Edició, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, Washington (1998). Ref. 4500-P Phosphorous.
- [65] D.E. Armstrong, *In analytical Chemistry of Phosphorus Compounds*, Ed. Halman M., Wiley-Interscience, New York, USA, **37** (1972): 744.

- [66] Y. Narusawa, T. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **7** (1987): 1367.
- [67] T. Fujiwara, K. Kurahashi, T.K.H. Sakai, *Appl. Organomet. Chem.*, **10** (1996): 675.
- [68] Yu.A. Zolotov, B.Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, V.L. Bashlov, I.V. Pavlenko, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335** (1989): 938.
- [69] O. Broberg, G. Persson, *Hydrobiologia*, **170** (1988): 61.
- [70] K. Tanaka, T. Ishizuka, *Water Res.*, **16** (1982): 719.
- [71] S. Alegret, ed., *Integrated Analytical Systems*, Amsterdam, Elsevier, 2003. S. Alegret, Chapter 1: "Integration, a new paradigm in analytical chemistry", pàg.1.
- [72] S. Alegret, *Els Sensors químics. Un nou concepte en instrumentació analítica*, Institut d'Estudis Catalans, 100 (1995) 385.
- [73] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingmann, *Pure Appl. Chem.*, **63** (1991):1247.
- [74] S. Alegret, *Industria farmacéutica*, (1990): 33.
- [75] J. Saurina, S. Cassou, E. Fàbregas, J. Bartrolí, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta*, **371** (1998): 45.
- [76] D. Martorell, F. Céspedes, E. Martínez-Fàbregas, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta*, **337** (1997): 305.
- [77] F. Céspedes, E. Fàbregas, J. Bartrolí, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993): 409.
- [78] M. Albareda-Sirvent, A. Merçoçi, S. Alegret, *Sens. Actuators B*, **79** (2001): 48.
- [79] M. Albareda-Sirvent, A. Merçoçi, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta*, **442** (2001): 35.
- [80] M. Santandreu, S. Alegret, E. Fàbregas, *Anal. Chim. Acta*, **396** (1999): 181.
- [81] M. Santandreu, F. Céspedes, S. Alegret, E. Martínez-Fàbregas, *Anal. Chem.*, **69** (1997): 2080.
- [82] M.I. Pividori, A. Merçoçi, S. Alegret, *Biosens. & Bioelectron.*, **15** (2000): 291.
- [83] M.I. Pividori, A. Merçoçi, S. Alegret, *Biosens. & Bioelectron.*, **16** (2001): 1133.
- [84] M.I. Pividori, A. Merçoçi, S. Alegret, *Analyst*, **126** (2001): 1551.
- [85] M. Santandreu. *Desenvolupament d'immunosensors amperomètrics de superfície renovable basats en immunocompòsits conductors. Tesi Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona (1998).
- [86] M. Santandreu, S. Solé, E. Fàbregas, S. Alegret, *Biosens. & Bioelectron.*, **13** (1998): 7.
- [87] S. Solé. *Desenvolupament de sistemes biosensors enzimàtics i immunològics basats en un suport magnètic renovable. Tesi doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona (2000).
- [88] S. Solé, S. Alegret, F. Céspedes, E. Fàbregas, T. Díez-Caballero, *Anal. Chem.*, **70** (1998): 1462.

- [89] M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret, *Sens. Actuators B*, **69** (2000): 153.
- [90] A. Bianchi, K. Bowman, E. García (ed.). *Supramolecular Chemistry of Anions*. Wiley-VCH (1997).
- [91] S. Alegret. *Sobre senyals, sensors i altres aspectes de l'anàlisi química*. Discurs de la sessió inaugural del curs 1992/93. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (1992).
- [92] M. Hartnett, D. Diamond, P.G. Barker, *Analyst*, **118** (1993): 347.
- [93] K. Persaud, G.H. Dodd, *Nature*, **229** (1982): 352.
- [94] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, *Sens. Actuators B*, **18-19** (1994): 211.
- [95] G. Monkman, *Sensor Review*, **16** (1996): 40.
- [96] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, *Sens. Actuators B*, **44** (1997): 532.
- [97] A. Legin, A. Rudnitskaya, Y.G. Vlasov, C. Di Natale, E. Mazzone, A. D'Amico, *Electroanal.*, **11** (1999): 814.
- [98] K. Hayashi, K. Toko, M. Yamanaka, H. Yoshihara, K. Yamafuji, H. Ikezaki, R. Toukubo, K. Sato, *Sens. Actuators B*, **23** (1995): 55.
- [99] Isildak, A.K. Covington, *Electroanal.*, **5** (1993): 815.
- [100] A. Skoog, D.M. West, *Análisis Instrumental*, México: McGraw-Hills/Iberoamérica (1990), pàg. 562.
- [101] W. Cattrall, *Chemical Sensors*, Oxford: Oxford University Press (1997).
- [102] I.U.P.A.C. *Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules*, 1997. Oxford, Pergamon Press (1997).
- [103] D. Ammann, *Ion-Selective Microelectrode. Principles, desing and applications*, Ed. Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [104] Akelah, A. Moet, *Functionalized polymers and their applications* (1990), pàg. 35.
- [105] L. Ebdon, J. Braven, N.C. Frampton, *Analyst*, **115** (1990): 189.
- [106] M.S. FraV. Fiedler, *Anal. Chim. Acta*, **89** (1977): 111.
- [107] G. Harsány, *Polymers films in sensor applications. Technology, materials, devices and their characteristics*. Lancaster (Pennsylvania): Technomic Publishing Company, Inc. (1995).
- [108] J.D.R. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **180** (1986): 289.
- [109] E. Lindner, Z. Niegreis, K. Tóth, E. Pungor, T.R. Berube, K.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **67** (1989): 269.
- [110] G.S. Cha, D. Liu, M.E. Meyerhoff, H.C. Cantor, A.R. Midgley, H.D. Goldberg, R.B. Brown, *Anal. Chem.*, **63** (1991): 1666.

- [111] A. van der Berg, P. van der Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E.J.R. Sudhölter, D.N. Reinhoudt, *Anal. Chem.*, **59** (1987): 2827.
- [112] A. Hodinár, A. Jyo, *Anal. Chem.*, **614** (1989): 1169.
- [113] W.E. Morg, G. Kahr, W. Simon, *Anal. Lett.*, **7** (1974): 9.
- [114] R. Eugster, P.M. Gehring, W.E. Morf, W. Simon, *Anal. Chem.*, **63** (1991): 2285.
- [115] R. Eugster, V.E. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chem.*, **65** (1993): 689.
- [116] E. Lindner, E. Gráf, Z. Niegreis, E. Pungor, *Anal. Chem.*, **60** (1988): 295.
- [117] M. Cremer, *Z. Biol.*, **47** (1906): 562.
- [118] F. Haber, Z. Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, **67** (1909): 385.
- [119] E. Bauer, S. Kronman, *Z. Phys. Chem.*, **92** (1917): 819.
- [120] R. Beutner, *Z. Elektrochemie*, **24** (1918): 94.
- [121] B.P. Nikolskii, T.A. Tolmacheva, *Zh. Fiz. Khim.*, **10** (1937): 504.
- [122] B. Lengyel, E. Blum, *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934): 461.
- [123] E. Pungor, E. Hallós-Rokosinyi, *Anal. Chim. Hung.*, **27** (1961): 63.
- [124] K. Sollner, G.M. Shean, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964): 1901.
- [125] J. Ross, *Science*, **156** (1967): 1378.
- [126] Z. Stefanec, W. Simon, *Microchem. J.*, **12** (1967): 125.
- [127] D. Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes*, Springer-Verlag, Berlin (1986). Cap. 3.
- [128] M.S. Frant, J.W. Ross, *Science*, **167** (1970): 987.
- [129] R.W. Cattrall, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **43** (1971): 1905.
- [130] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. *IV Reuniao Nacional de Electroquimica*. Braga (Portugal) (1983) C30.4
- [131] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984): 147.
- [132] J.D.R. Thomas, *Analyst*, **119** (1994): 203.
- [133] S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson, *Anal. Chem.*, **47** (1975): 2238.
- [134] R.Q. Yu, *Ion-Selective Electrode Review*, **8** (1986): 153.
- [135] R. Yuan, Y. Chai, D. Liu, D. Gao, J. Li, R. Yu, *Anal. Chem.*, **65** (1993): 2572.
- [136] P. Schulthess, D. Ammann, B. Kräutler, C. Caderas, R. Stepánek, W. Simon, *Anal. Chem.*, **57** (1985): 1397.

- [137] R. Stepánek, B. Kräutler, P. Schulthess, B. Linderman, D. Ammann, W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **182** (1986): 83.
- [138] N.A. Chaniotakis, A.M. Chasser, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **60** (1988): 185.
- [139] E. Bakker, E. Malinowska, R.D. Schiller, M.E. Meyerhoff, *Talanta*, **41** (1994): 881.
- [140] M.E. Meyerhoff, E. Pretsch, D.H. Welti, W. Simon, *Anal. Chem.*, **59** (1987): 144.
- [141] S. Amemiya, P. Bühlmann, K. Tohda, Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta*, **341** (1997): 129.
- [142] E. Pungor, K. Tóth, J. Havas, *Microchim. Acta*, **4/5** (1966): 689.
- [143] D. Migdley, *Ion Selective Electrode Review*, **8** (1986): 3.
- [144] S.O. Engblom, *Biosen. Bioelectron.*, **13** (1998): 981.
- [145] V.A. Zarinskii, L.K. Shpigun, V.M. Shkinev, V.M. Spivakov, B.Y. Trepalina, Y.A. Zolotov, *J. Anal. Chem. of the USSR*, **35** (1980): 1376.
- [146] L.K. Shkinev, B.Y. Spivakov, G.A. Vorob'eva, Y.A. Zolotov, *Anal. Chim. Acta*, **167** (1985): 145.
- [147] S.A. Glazier, M.A. Arnold, *Anal. Chem.*, **60** (1988): 2540.
- [148] S.A. Glazier, M.A. Arnold, *Anal. Lett.*, **22** (1989): 1075.
- [149] S.A. Glazier, M.A. Arnold, *Anal. Chem.*, **63** (1991): 754.
- [150] R.L. DeMeulenaere, P. Onsrud, M.A. Arnold, *Electroanal.*, **5** (1993): 833.
- [151] K. Furi, J. Koudelka, W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **75** (1992): 1012.
- [152] N.A. Chaniotakis, *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993): 345.
- [153] D. Liu, W. Chen, R. Yang, G. Sher, R. Yu, *Anal. Chim. Acta*, **338** (1997): 209.
- [154] K.P. Mikhel'son, A.L. Smirnova, N.A. Malysh, *Russ. J. Electrochem.*, **30** (1994): 1009.
- [155] C.M. Carey, W.B. Riggan, *Anal. Chem.*, **66** (1994): 3587.
- [156] C.M. Carey, *J. Dent. Res.*, **71** (1992) : 258.
- [157] C.M. Carey, *J. Dent. Res.*, **76** (1997) : 97.
- [158] C.M. Carey, *J. Dent. Res.*, **74** (1995) : 526.
- [159] C.M. Carey, *J. Dent. Res.*, **75** (1996) : 191.
- [160] M.N. Beg, M. Arshad, *Indian Journal of Chemistry*, **27A** (1988): 460.
- [161] D. Lee, K.L. Cheng, *Talanta*, **37** (1990): 901.
- [162] E.W. Grabner, I. Vermes, H.H. König, *J. Electroanal. Chem.*, **214** (1986): 135.
- [163] W. Gödiker, K. Cammann, *Anal. Lett.*, **22** (1989): 1237.
- [164] G.C. Petrucelli, E.Y. Kawachi, L.T. Kubota, C.A. Bertran. *Anal. Comm.*, **33** (1996): 227.

- [165] D. Xiao, H. Yuan, J. Li, R. Yu, *Anal. Chem.*, **67** (1995): 288.
- [166] I. Tabushi, Y. Kobuke, J. Imuta, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980): 1744.
- [167] H. Furuta, M.J. Cyr, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991): 6677.
- [168] B.L. Iverson, K. Shreder, V. Král, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993): 11022.
- [169] H.C. Visser, D.M. Rudkevich, W. Verboom, F. de Fong, D.N. Reinhoudt *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994): 11554.
- [170] U.E. Spichiger-Keller, *Chimia*, **51** (1997): 790.
- [171] H. Luecke, F.A. Quioco, *Nature*, **347** (1990): 402.
- [172] Z. Wang, A. Choudhary, P.S. Ledvina, F.A. Quioco, *J. Biol. Chem.*, **269** (1994): 25091.
- [173] F.P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.*, **97** (1997): 1609.
- [174] M.M.G. Antonisse, D.N. Reinhoudt, *Electroanal.*, **11** (1999): 1035.
- [175] P.G. Potvin, J.M. Lehn, *Prog. Macrocycl. Chem.*, **3** (Synth.Macrocycles) (1987): 167.
- [176] R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening, *Chem. Rev.*, **95** (1995): 2529.
- [177] B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.*, **65** (1993): 1457.
- [178] J.L. Atwood, K.T. Holman, J.W. Steed, *Chem. Comm.*, **12** (1996): 1401.
- [179] J.L. Sessler, H. Furuta, V. Kral, *Supramol. Chem.*, **1** (1993): 209.
- [180] F.P. Schmidtchen, A. Gleich, A. Schummer, *Pure Appl. Chem.*, **61** (1989): 1535.
- [181] C. Seel, J. De Mendoza, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.M. Lehn; J.L. Atwood, J.E.D. Davis; D.D. MacNicol; F. Vögtle; Pergamon/Elsevier: Oxford (1996), Vol. 2, pàg. 519.
- [182] C. Seel, A. Galán, J. De Mendoza, *Top Curr. Chem.*, **175** (1995): 101.
- [183] J.L. Sessler, M. Cyr, H. Furuta, V. Kral, T. Mody, T. Morishima, M. Shironoya, S. Weghorn, *Pure Appl. Chem.*, **65** (1993): 393.
- [184] J.L. Sessler, A.K. Burrell, *Top Curr. Chem.*, **161** (1991): 177.
- [185] P.D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.*, **39** (1992): 79.
- [186] P.D. Beer, *Chem. Comm.*, **6** (1996): 689.
- [187] I. Tabushi, Y. Kuroda, T. Mizutani, *Tetrahedron*, **40** (1984): 545.
- [188] M.F. Hawthorne, X. Yang, Z. Zheng, *Pure Appl. Chem.*, **66** (1994): 245.
- [189] M. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Pure Appl. Chem.*, **60** (1989): 525.
- [190] M. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, P. Paoli, *Pure Appl. Chem.*, **65** (1993): 381.
- [191] J. Namiesnik, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **30** (2000): 221.

- [192] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975): 145.
- [193] V.P. Andreev, A.G. Kamenev, N.S. Popov, *Talanta*, **43** (1995): 909.
- [194] K.N. Andrew, N.J. Blundell, D. Price, P.J. Worsholl, *Anal. Chem.*, **66** (1994): 916A.
- [195] W.E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, **179** (1984): 91.
- [196] K.Cammann, *J. Anal. Chem.*, **329** (1986): 359.
- [197] M. Trojanowich, T. Krawczynski, V. Krawczyk, W. Augustyniak, *Anal. Chim. Acta*, **207** (1988): 325.
- [198] W. Frenzel, *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, **329** (1988): 698.
- [199] E. Pungor, K. Tóth, Hrab'czy-Pall, *Trends in Anal. Chem.*, **3** (1986): 28.
- [200] W. Frenzel, *Analyst*, **113** (1988): 1039.
- [201] S.J. Chalk, *Talanta*, **45** (1998): 591.
- [202] <http://www.fia.unf.edu>
- [203] E. Pungor, Z. Fehér, G. Nagy, K. Tóth, *Analyst*, **99** (1974): 699.
- [204] G. Nagy, E. Pungor, *Hung. Sci. Instrum.*, **32** (1975): 1.
- [205] S.J. Bauer, R.G. Cooks, *Talanta*, **40** (1993): 1031.
- [206] E. Lindner, K. Tóth, E. Pungor, T.R. Berube, R.P. Buck, *Anal. Chem.*, **59** (1987): 2213.
- [207] R.A. Llenado, G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **45** (1973): 2165.
- [208] M. Mascini, G. Palleschi, *Anal. Chim. Acta*, **100** (1978): 215.
- [209] C. M.C.M. Couto, M. C. B.S. Montenegro, *Química Nova*, **23** (2000): 6.
- [210] J.F. van Staden, *Anal. Proceedings*, **24** (1987): 331.
- [211] J.L.F.C. Lima, M.C.B.S. Montenegro, J. Alonso, J. Bartrolí, J.G. Raurich, *Anal. Chim. Acta*, **234** (1990): 221.
- [212] J. Alonso, J. Bartrolí, S. Jun, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S. Montenegro, *Analyst*, **118** (1993): 1527.
- [213] J. Garcia, J.L. Montesinos, M. Poch, J. Alonso, J. Bartrolí, I.M.P.C.V.O. Ferreira, J.L.F.C. Lima, *Sens. Actuators A*, **37-38** (1993): 607.
- [214] J. Alonso, J. Baró, J. Bartrolí, J. Sánchez, M. Del Valle, *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995): 115.
- [215] M. Jurkiewicz, M. Del Valle, S. Alegret, E. Martínez-Fàbregas, *Anal. Chim. Acta*, **327** (1996): 243.
- [216] C.M.C.M. Couto, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S. Montenegro, B.F. Reis, E.A.G. Zaggato, *Anal. Chim. Acta*, **366** (1998): 155.

- [217] G. Horvai, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **116** (1980): 87.
- [218] F. Zuther, B. Boss, K. Cammann, *Anal. Chim. Acta*, **313** (1995): 83.
- [219] J. Murphy, J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **27** (1962): 31.
- [220] N. Lacy, G.D. Christian, J. Ruzicka, *Quím. Anal.*, **8** (1989): 201.
- [221] O. Royset, *Anal. Chim. Acta*, **178** (1985): 217.
- [222] W.D. Basson, J.F. van Staden, P.M. Cattin, *Fresenius'Z Anal. Chem.*, **307** (1981): 373.
- [223] R. Kuroda, I. Ida, K. Oguma, *Mikrochim. Acta*, **1** (1984): 377.
- [224] J. Ruzicka, J.W.B. Stewart, *Anal. Chim. Acta*, **79** (1975): 79.
- [225] J. Ruzicka, J.W.B. Stewart, *Anal. Chim. Acta*, **82** (1976): 137.
- [226] K.S. Johnson, R.L. Petty, *Anal. Chem.*, **54** (1982): 1185.
- [227] S. Motomizu, T. Wakimoto, *Talanta*, **30** (1983): 333.
- [228] Y. Hirai, N. Yoza, S. Ohashi, *Bunseki Kagaku*, **30** (1981): 465.
- [229] J.J. Pauer, H.R. van Vliet, J.F. van Staden, *Water SA*, **14** (1988): 125.
- [230] E.H. Hansen, J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **87** (1976): 353.
- [231] E.H. Hansen, F.J. Krung, A.K. Ghose, J. Ruzicka, *Analyst*, **102** (1977): 714.
- [232] W.D. Basson, *Fresenius'Z Anal. Chem.*, **311** (1982): 23.
- [233] J.F. van Staden, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66** (1983): 718.
- [234] Y. Narusawa, T. Katsura, F. Cato, *Fresenius'Z Anal. Chem.*, **332** (1988): 162.
- [235] W. Maher, D. Lambert, J. Furlonger, P. Cullen, *Anal. Chim. Acta*, **209** (1988): 299.
- [236] P.J. Worsfold, J.R. Clinch, H. Casey, *Anal. Chim. Acta*, **197** (1987): 43.
- [237] <http://www.abb.com>
- [238] <http://www.drlange.de>
- [239] <http://www.isco.com>
- [240] <http://www.zelana.com>
- [241] <http://www.bran-luebbe.de>
- [242] <http://www.hach.com>
- [243] A.G. Foog, N.K. Bsebsu, *Analyst*, **106** (1981): 1288.
- [244] A.G. Foog, N.K. Bsebsu, *Analyst*, **107** (1982): 566.
- [245] A.G. Foog, N.K. Bsebsu, *Analyst*, **109** (1984): 19.
- [246] S.M. Harden, W.K. Nonidez, *Anal. Chem.*, **56** (1984): 2218.

- [247] T. Yao, T. Wasa, *Electroanal.*, **5** (1993): 887.
- [248] T. Yao, M. Satomura, T. Nakahara, *Talanta*, **41** (1994): 2113.
- [249] B. Lendl, R. Schindler, R. Keller, *AIP Conf. Proc.*, **430** (1998): 403.
- [250] E. Diacu, P.C. Ioannou, C.K. Polydorou, C.E. Efstathiou, *Analyst*, **120** (1995): 2613.
- [251] K. Itaka, Y. Tani, Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta*, **338** (1997): 77.
- [252] H. Nakamura, K. Ikebukuro, S. McNiven, I. Karube, H. Yamamoto, K. Hayashi, M. Suzuki, I. Kubo, *Biosens. Bioelectron.*, **12** (1997): 959.
- [253] K.B. Male, J.H.T. Luong, *Biosens. Bioelectron.*, **6** (1991): 581.
- [254] C. Menzel, T. Lerch, T. Scheper, K. Schürgerl, *Anal. Chim. Acta*, **317** (1995): 259.
- [255] J.J. Fernández, J.R. López, X. Correig, I. Katakis, *Sens. Actuators B*, **47** (1998): 13.
- [256] F. Schubert, R. Renneberg, F.W. Scheller, L. Kirstein, *Anal. Chem.*, **56** (1984): 77.
- [257] K. Grudpan, J. Jakmunee, P. Sooksamiti, *Talanta*, **49** (1999): 215.
- [258] D.J. Halliwell, I.D. McKelvie, B.T. Hart, R.H. Dunhill, *Analyst*, **121** (1996): 1089.
- [259] N. Yoza, Y. Hirai, S. Ohashi, *J. Chromatogr.*, **196** (1980): 471.
- [260] N. Yoza, H. Hirano, Y. Baba, S. Ohashi, *J. Chromatogr.*, **325** (1985): 385.
- [261] R. Roset, F. Hui, J. Xie, H. Kolodziejczyk, B. Bayri, *Analisis*, **26** (1998): 53.
- [262] H. Hara, S. Kusu, *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992): 411.
- [263] P.W. Alexander, J. Koopetngarm, *Anal. Chim. Acta*, **197** (1987): 353.
- [264] D.E. Davey, D.E. Mulcahy, G.R. O'Connell, *Talanta*, **37** (1990): 683.
- [265] R. De Marco, B. Pejcic, Z. Chen, *Analyst*, **123** (1998): 1635.
- [266] R. De Marco, C. Pham, *Talanta*, **60** (2003): 1215.
- [267] A.L. Sun, D.J. Liu, W. Guo, *Fenxi Huaxue*, **26** (1998): 207.
- [268] Y.J. Lin, Z.B. Gong, Z.X. Zhuang, Z.W. Deng, X.R. Wang, *Fenxi Kexue Xuebao*, **11** (1995): 16.
- [269] R.A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold, *Anal. Chim. Acta*, **351** (1997): 311.
- [270] S. Martínez. Desenvolupament d'analitzadors de tensioactius aniònics i no iònics per a l'aplicació medioambiental. **Tesis Doctoral**. Universitat Autònoma de Barcelona (2002).
- [271] O. Fonseca. Desarrollo de un analizador automático para la determinación del ion plomo en muestras medioambientales. **Tesis Doctoral**. Universitat Autònoma de Barcelona (2003).
- [272] M.Valcárcel Cases, A. Gómez Hens, *Técnicas Analíticas de Separación*, Reverté S.A. Barcelona (1990). Cap. 9: "Cambio Iónico (I)"

- [273] F. Helfferich, *Ion Exchange*, F. Helfferich, Dover Publications: New York (1995), pàg. 250.
- [274] J. Liska, *J.Chromatogr. A*, **655** (1993): 163.
- [275] F. Helfferich, *Ion Exchange*, F. Helfferich, Dover Publications: New York (1995), pàg. 421.