

## 2. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA

Atès l'objectiu global del projecte Agbar-UAB de desenvolupar tota una família d'analitzadors d'aplicació mediambiental es va procedir inicialment a realitzar una revisió bibliogràfica per definir l'estat de l'art dintre de l'àrea. La revisió es va centrar en els sistemes automatitzats de flux continu i detectors potenciomètrics desenvolupats per a la monitorització d'un conjunt d'indicadors de qualitat de l'aigua escollits com a compostos objectius. Així, en el següent capítol es presentaran els resultats de les diverses recerques bibliogràfiques realitzades durant la present memòria. Amb ell es pretén remarcar la novetat tant en el plantejament (la determinació on-line de paràmetres mitjançant la integració de sensors potenciomètrics en un sistema de flux) com en l'objectiu final d'aquest treball (desenvolupar analitzadors automàtics i autònoms que realitzin la tasca definida i aplicats a la monitorització mediambiental). La cerca abasta aquest camp definit com a objectiu, i s'ha realitzat tant en la vessant científica com industrial (instrumentació). La visió global que ens proporciona permet situar en el seu context el treball que es preveu realitzar.

Com és lògic, quan es planteja realitzar una recerca bibliogràfica d'aquesta magnitud sempre és necessari, sinó imprescindible, acotar-la sota el perill de perdre la perspectiva davant el volum d'informació que s'ha de processar. Tot i partir d'uns camps definits que ens limiten la cerca, les

fronteres són prou difoses com per arribar a la sobresaturació informativa. Per tant, cal seleccionar una sèrie de termes que defineixin de forma precisa i exacte aquest treball en tota la seva extensió. Cal remarcar que la repercussió industrial que es pretén obtenir com a resultat d'aquest treball ens porta a no excloure de la recerca la instrumentació comercial existent.

En el següent paràgraf es descriuran, a través d'un breu resum del treball a realitzar els termes emprats en les diverses recerques bibliogràfiques. La terminologia es descriu en anglès (i negreta) degut a què és l'idioma utilitzat de forma majoritària en totes les publicacions científiques i tècniques. En conseqüència, segons el nostre criteri, aquesta tesi doctoral pretén en les seves diverses parts, el desenvolupament d'un analitzador automatitzat ("**automation/automatic**") per a la determinació d'ió amoni ("**ammonium/ammonia**") basat en un sistema d'injecció en flux ("**FIA**") i que empra un elèctrode selectiu d'ions ("**ISE**") com a detector. Per incrementar la selectivitat del detector s'utilitzarà una cel·la de difusió gasosa ("**gas diffusion/dialysis**"). Sota els mateixos principis ("**FIA, ISE, automation/automatic**"), es pretén desenvolupar un segon analitzador per a la determinació d'ió nitrat ("**nitrate**") a on es preveu la necessitat d'incloure també un detector d'ió clorur ("**chloride**"). Aquest segon sensor permetrà realitzar la compensació de forma continuada en mostres reals de la interferència de l'anió clorur sobre la determinació de nitrat mitjançant l'equació de Nikolskii-Eisenman. Aquesta ha estat una característica difícil de definir en termes de la recerca. Cal tenir present que es pretén utilitzar tots dos sistemes ("**nitrate/chloride, ammonium**") per determinar els respectius ions en aigua de riu ("**water**"), sense despreciar les seves enormes possibilitats en l'aplicació més general que és la monitorització ("**monitoring**") mediambiental ("**environment**"). El quart paràmetre d'interès és el fosfat ("**phosphate**"), que es pretén integrar en un analitzador multiparamètric per a la determinació simultània d'amoni, nitrat i fosfat amb elèctrodes selectius d'ions, utilitzant igualment la tècnica FIA. Degut a la baixa concentració natural de l'anió, sembla que seria necessària una etapa prèvia de preconcentració ("**preconcentration/column**"). I aquesta mateixa filosofia ("**FIA, ISE, monitoring, water/environmental**") seria aplicable en el futur disseny d'analitzadors per a l'anàlisi de certs ions metàl·lics ("**metals**") d'interès mediambiental (projecte de futur immediat). Així mateix, també s'inclouen referències que realitzen la comparació ("**comparison**") entre diferents metodologies d'anàlisi per als diferents ions.

Aquests serien, per tant, els diferents termes o paraules claus que millor defineixen l'estudi bibliogràfic que aquí es presenta. El pas següent en la recerca és l'entrecruament d'aquests per obtenir la informació de forma selectiva, més focalitzada i no tan global [1-2].

## **2.1 Anàlisi per injecció en flux amb detecció potenciomètrica (FIP)**

Per començar la descripció dels principis teòrics del present treball cal fer referència als dos termes claus són: la tècnica d'anàlisi per injecció en flux (FIA) i, el sistema de detecció, elèctrodes selectius d'ions (ESI). La metodologia FIA ha estat objecte de nombroses monografies entre les que cal senyalar les escrites per Valcárcel i Luque de Castro [3-4] i Ruzicka i Hansen [5]. Bo Karlberg [6] presenta un llibre amb una visió més aplicada, més enfocada a la pràctica com ell mateix suggereix. Amb aquestes quatre referències tenim una visió general que permet veure les implicacions d'una tecnologia que guanyà ràpidament l'acceptació a nivell mundial des de la seva aparició al 1975. La seva evolució és contínua amb l'aparició de noves tècniques dintre del FIA [7-11] i estudis complementaris [12-16]. L'acoblament del FIA a un gran nombre de tècniques de detecció permet establir la seva versatilitat: absorció atòmica [17-18]; quimioluminiscència [19-20]; colorimetria [21-22]; fluorescència [23-24]; amperometria [25-26]; espectrometria de masses [27-28]; potenciometria [29-31]; entalpimetria [32]; i inclús la gravimetria [33] ... en definitiva, una gran varietat de sistemes de detecció que demostren la potencialitat de la tècnica FIA. Una part important de l'èxit és degut a la inherent simplicitat amb la que pot ser automatitzada [34-36]. En relació amb la futura orientació de les aplicacions i del propi FIA, una vegada s'ha consolidat a nivell científic, potser no tant a nivell comercial, cal esperar un impuls a través de: l'aportació de noves modalitats amb substancials millores en metodologies analítiques certament problemàtiques, la incorporació a una tendència global dels nostres dies com és la miniaturització [37-40] i, amb tot un seguit de noves adaptacions als mètodes analítics estàndards per tal de continuar incidint en àrees de gran impacte social (Anàlisi Clínica, Medi Ambient, ...) i en d'altres de més novedores. Però el FIA no és patrimoni exclusiu de la Química Analítica. Betteridge constatà que el FIA podia ser una alternativa important per adquirir un ampli interval d'informació físico-química de manera simple, ràpida i econòmica [41-43].

Respecte als elèctrodes selectius d'ions (ESIs), també compten amb nombroses referències bàsiques que descriuen els fonaments, principis i mecanismes de resposta d'aquests: Cammann [44], Covington [45], Morf [46], Pungor [47-48], Koryta [49] i Umezawa [50]. El seu origen cal situar-lo junt als ja insubstituïbles elèctrodes de pH (1906) tot i no adquirir la seva pròpia identitat fins a finals dels anys seixanta. En aquestes dates, es popularitzen davant l'aparició dels elèctrodes comercials per a la determinació de calci [51] i fluorur [52]. Els elèctrodes, com a sensors o elements detectors, han estat emprats en multitud d'aplicacions i en una gran diversitat de camps [53-55]. Al ser un camp molt ampli, cal restringir el nostre interès als elèctrodes de membrana de PVC [56] i als de membrana cristal·lina [57-58] (§1.2), dos dels tipus de major difusió i aplicació, excloent-hi lògicament el ja esmentat elèctrode de vidre sensible a pH, que també ha trobat aplicació en FIA [59-62].

Doncs bé, de la unió d'aquestes dues tècniques de treball, la manipulació ràpida i senzilla de la mostra que representa el FIA (aquesta breu definició simplifica molt la realitat) i la detecció també selectiva, senzilla i ràpida a través dels ESIs (potser una visió molt optimista) només cal esperar

un efecte sinèrgic, una miríade d'avantatges que doni lloc a una metodologia superior (*FIP, Flow-Injection Potentiometry*) [31, 63-66]. Els sistemes de flux, si disposen de detectors selectius, es poden simplificar dràsticament al reduir-se la necessitat de pretractar la mostra. Així mateix, la resposta dels elèctrodes en condicions de flux millora enormement al superar-se els problemes d'estabilitat elèctrica i temps de resposta observats en la seva utilització en *batch* [30-31]. Aquesta nova tècnica (FIP) ocupà un 5% de les publicacions científiques relacionades amb el FIA durant el període d'anys entre 1956-1998 [67-68].

Les primeres aplicacions d'aquests sensors en sistemes de flux (no FIA) es deuen a Pungor *et al.* [69-70] mostrant ràpidament la seva potencialitat davant d'altres tècniques, amb una gran simplicitat conceptual i d'aplicació. Entre els primers problemes a resoldre sorgí la integració dels ESIs al FIA, és a dir, la configuració de la cel·la de mesura i del mateix sensor [27, 31, 71-73]. Una vegada superats aquests, s'aplicaren tècniques potenciomètriques clàssiques, com les valoracions [74] i sorgiren de noves [75].

Aquest tipus d'aplicacions van rebre una forta empenta en els laboratoris on el nombre de determinacions diàries excedeix les seves possibilitats, i així la implantació de sistemes FIA amb detecció potenciomètrica (ESI) permetria la determinació ràpida i de forma senzilla de certs ions, en el camp de l'Anàlisi Clínica [76-80] i el seguiment d'episodis de pol·lució en la vessant del Medi Ambient [80-83]. També s'aplicaren a la indústria farmacèutica [84-87] i en Agricultura [88-90]. Per les seves característiques disposa d'un espai prometedor i amb bones expectatives de futur en la nova metodologia sorgida per a la monitorització a la indústria, el control analític de processos (*PAC, Process Analytical Chemistry*) [91-93]. El futur dels elèctrodes selectius d'ions [78, 94-95] camina cap a l'obtenció de nous sensors per molts més ions [96-98] i, es continua l'estudi per millorar els ja existents, sobretot la selectivitat i poder fer així honor al seu nom, tot i que no s'ha de menysprear la seva capacitat actual [99]. Aquestes dues vessants coincideixen en un mateix punt: l'obtenció i millora del material electroactiu, ionòfors nous més selectius i estables [100-103]. També són aspectes a millorar el temps de vida [104-106] i la sensibilitat [66, 107-109]. I com ja succeeix en molts camps existeix una tendència a miniaturitzar, fet que ja s'ha assolit pràcticament amb els ISFETs [110-112]. La miniaturització de totes dues tècniques, FIA i ESI, s'ha reunit als microconduïts [37, 113-115]. Aquesta combinació permet pensar en equips portàtils per a la mesura en camp [116-117]

De la conjunció de totes dues tècniques, FIA i ESI ( FIP), han sorgit diferents i noves tècniques de mesura amb un nombrós camp d'aplicacions per a la determinació de molts ions. Alguns exemples es poden veure a la Taula II.1.

Taula II.1 Exemples d'aplicació conjunta del FIA i els ESIs per a diferents ions			
Membrana	Espècie	Comentaris	Ref.
Cristal·lina	F <sup>-</sup>	Sistema per a la monitorització de fluorur en aigua potable. Estudis de la mesura diferencial amb dos ESIs comercials idèntics. Configuració <i>wall-jet</i> (§1.3.2.1; <b>SISTEMA DE DETECCIÓ</b> ). FIA revers.	66
Plàstica	Cu <sup>2+</sup>	Determinació de coure en aigua (potable, de mar, ...) prèvia preconcentració amb una columna de Chelex-100. Elèctrodes en configuració cascada (§1.3.2.1; <b>SISTEMA DE DETECCIÓ</b> ) (equip Tecator FIAStar).	118
PVC	Ca <sup>2+</sup>	Aplicació en aigua d'un elèctrode en configuració tubular. Estudi de la influència dels tensioactius aniònics presents a la mostra. Comparació amb AAS i volumetria.	119
PVC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Estudi d'investigació bàsica. Descripció d'un nou procediment de calibració i control de procés (tècnica sandvitx). Aplicable tant per a ESIs com a espectrofotometria.	120
PVC	Li <sup>+</sup>	Anàlisi en sèrum sanguini d'aquest catió amb un elèctrode CWE ( <i>coated-wire electrode</i> ). Procés de diàlisi previ a la determinació.	121
PVC	Anions, àcids	Utilitza un ESI en configuració <i>wall-jet</i> com a sistema detector en la determinació cromatogràfica d'anions i àcids.	122
PVC	CH <sub>2</sub> Cl-COO <sup>-</sup>	Aplicació industrial en la monitorització del monocloroacetat, MCA (procés de fabricació de betaïnes). Eliminació d'interferència de clorur mitjançant columna bescanviadora.	123
Cristal·lina	Br <sup>-</sup>	Determinació de bromur en extractes de sòl. Sensor tubular (Ag/AgBr). Mètode optimitat per a l'interval 1-5000 ppm de Br <sup>-</sup> .	124
Cristal·lina	CN <sup>-</sup>	Determinació en aigua. Procés de difusió gasosa previ a la determinació, per millorar la selectivitat.	125-126
PVC	Urea, creatinina	Aplicació en química clínica. Detecció d'amoni provinent de la descomposició enzimàtica dels analits (reactor empaquetat). Validació respecte mètodes oficials.	127-128
Cristal·lina	F <sup>-</sup>	Utilització de la tècnica de pervaporació per determinar l'anió en aigua. El compost format difon a través d'una membrana hidrofòbica i és recollit en solució de sosa. Dos metodologies: mode continu i mode <i>stopped-flow</i> .	129
Cristal·lina	I <sup>-</sup>	Analitzador portàtil per a l'anàlisi en camp. Injecció per xeringa. Elèctrode de cianur ( <i>wall-jet</i> ) comercial.	130
PVC	Salicilat	Determinació en sèrum i utilització d'un ionòfor organometàl·lic (MnTPPCI). Millora de la selectivitat mitjançant dialitzador (membrana de silicona). Elèctrode tubular.	131
PVC	Tensioactius aniònics	Sistema de flux potenciomètric per a la monitorització de tensioactius aniònics en aigua. Elèctrode tubular i preconcentració sobre SPE ( <i>solid-phase extraction</i> ).	132
Cristal·lina	S <sup>2-</sup>	Sistema basat en la tècnica de la difusió gasosa i detecció potenciomètrica, aplicat a aigua residual. Membrana de PTFE. Eficiència de la difusió: 48%.	133
PVC	Tensioactius catiònics	Utilització de dos elèctrodes idèntics amb una membrana de PTFE. Determinació en aigua.	134
PVC	Pb <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup>	Família de ionòfors derivats d'èters corones. El sistema s'incorporarà a un analitzador portàtil per a l'anàlisi de sòls. Elèctrodes de referència interna líquida.	135

## 2.2 Determinació d'ió amoni en sistemes de flux

Com a primer objectiu del present treball, ens trobem amb la determinació del catió amoni. El mètode clàssic d'anàlisi mitjançant el reactiu de Nessler va ser estudiat i aplicat per Ruzicka [136] permetent la seva determinació a concentracions de l'ordre de 0'1 ppm de  $\text{N-NH}_4^+$  (posteriorment millorat per Bergamin [137]), i que superava en aquella època els resultats obtinguts amb els mètodes colorimètric (blau d'indofenol) o potenciomètric clàssic (elèctrode d'amoníac). Respecte al primer, presentava un menor límit de detecció i, respecte al segon una major reproductibilitat i velocitat de mostreig. Existeixen moltes d'altres referències (detecció espectrofotomètrica) com ara el sistema basat en la reacció de Berthelot modificada que millora la sensibilitat, precisió i freqüència de mostreig [138] o la determinació simultània d'amoní i dos espècies més per part de Slanina [139]. L'elèctrode d'amoníac, abans esmentat, sorgí com una bona alternativa als mètodes fotomètrics, degut als problemes d'aquests amb el consum i estabilitat dels reactius.

Com es comentà a §1.3.2.3, una forma molt efectiva i senzilla d'augmentar la selectivitat i sensibilitat en la determinació d'espècies gasoses (o potencialment gasoses) és mitjançant l'ús de la difusió gasosa. Cal introduir en la metodologia d'anàlisi una etapa prèvia de difusió gas-líquid [140-142]. Aquesta ha estat una estratègia emprada en la determinació de  $\text{CO}_2$  en sèrum [143-144], fluorur [145], cianur [146], ozó [147], sulfur [128], diòxid de sofre i de clor [148-150], ... i com no, l'amoní en aplicacions clíniques, emprant la detecció colorimètrica [151] (reacció àcid-base) i amb ESI [152] (molt curt interval de mesura). Els resultats amb aquest últim són pitjors. El sistema de flux amb difusió gasosa i detecció fotomètrica ha estat aplicat a mostres mediambientals [153-154]. D'altres sistemes de detecció també emprats serien: l'amperomètric [155], el quimioluminiscent [156], el conductimètric [157], el voltamètric [158] o el fluorimètric [159-160] però, com s'ha comentat al principi d'aquest apartat, la major competència pràctica s'estableix entre els mètodes espectrofotomètric i potenciomètric [161]. En referència a la detecció potenciomètrica posterior a la difusió gasosa, cal fer la distinció entre els autors que es decanten pel seguiment de la variació de pH que provoca el procés [162] o la mesura mitjançant un ESI d'amoní. El ionòfor més comunament emprat en la preparació de l'elèctrode d'amoní és la nonactina [163] encara que s'han estudiat altres possibilitats [164-166].

En el cas de no utilitzar la difusió gasosa com a tècnica de separació, però sí l'elèctrode selectiu, cal recórrer a metodologies una mica més complexes per obtenir uns bons resultats amb mostres reals [167-169].

L'anàlisi d'ió amoni també ha assolit molta importància degut a la possibilitat de determinar moltes substàncies biorgàniques que per l'acció d'un enzim descomponen en amoni/amoníac [118, 170].

La Taula II.2 mostra el recull de referències bibliogràfiques on s'utilitza un elèctrode (ESI o de pH) en la determinació d'amoní/amoníac en sistemes FIA. Es descriuen cites amb i sense la tècnica complementària de difusió gasosa.

Taula II.2 Determinació potenciomètrica en flux d'amoni/amoniac					
Sensor	Difusió?	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
ESI	Si	Novetat en el sensor tubular per amoni (nonactina). Interval de treball: $10^{-2}$ - $10^{-5}$ M. Freqüència: 30 h <sup>-1</sup> . Precisió $\pm 7\%$ per mostres $10^{-5}$ M. Es presenta una nova unitat de difusió gasosa.	Sang	Elèctrode tubular	152
ESI	Si	Els mètodes potenciomètrics són millors en la determinació a baixes concentracions. Membrana de polipropilè. Solució receptora: Tris-HCl 0'02 M a pH 7'5. Límit de detecció: $10^{-8}$ M. Interval lineal: 0'1- $10^{-6}$ M. Volum d'injecció: 500 L.	Investigació bàsica	Diferents aproximacions a la determinació d'amoni a baixes concentracions	171
ESI	No	Membrana de nonactina-BBPA. Pendent: 54 mV/dec. Matriu de sensors per Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> i NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> . Aplicació com a detector cromatogràfic. Solució portadora comú: Tris-HCl pH 7'5. Correcció de les lectures a partir de la K <sup>pot</sup> .	Aigua mineral	Comparació dels resultats amb l'AAS, i un sistema FIA amb difusió gasosa per a l'amoni	172
ESI	Si	Difusió amb dos membranes: PTFE o polipropilè. Dissolució portadora de Tris-HCl (pH=7'0-7'2). S'utilitza el sistema en la monitorització de NH <sub>3</sub> en l'interval 0'4-260 ppb.	Aire	Monitorització contínua d'amoniac de l'ambient. Elèctrode d'amoni (nonactina)	173
ESI	No	Sensor d'amoni basat en nonactina. Solució portadora de 0'01 M Tris-HCl, pH 7'2-7'5. Volum d'injecció: 50 L. Sistema controlat per un PC. Utilització de l'equació de Nikolskii-Eisenman. Interval de treball 0'1-10 mM. Compara els resultats amb un muntatge simple per a l'amoni.	Investigació bàsica	Matriu de sensors: sodi, potassi, calci i amoni. Estudi de la resposta creuada	174
ESI	No	Membrana amb nonactina i DBS. Deriva tèrmica del potencial estàndard: -3 mV/°C, i per al pendent -0'5 mV/dec/°C (comportament no nernstià). El contingut òptim en grafit de la pasta d'epoxi: 40-60%.	Investigació bàsica	Estudi de l'efecte de la temperatura sobre els dispositius emprats	175
ESI	Si	Sensor de potassi. Membranes difusores de polipropilè (poros 0'45 m). Solució portadora: Tris 0'02 M a pH 8 (amb EDTA). Interval lineal: $5 \cdot 10^{-6}$ - $10^{-2}$ M. RSD=2%. Límit de detecció: 20 g/L Freqüència: 40 h <sup>-1</sup> .	Aigua	Comparació dels mètodes potenciomètric i conductimètric. Sistema potenciomètric FIAStar 5025 (Tecator)	176
ESI/pH	Si	El sistema basat en la detecció de l'amoni és unes 100 vegades més sensible (en límit de detecció) que la clàssica monitorització del pH. A més, presenta una millor selectivitat vers les amines volàtils. Membrana de PTFE. Precisió $\pm 3'2\%$ (ESI) i 4'4% (pH). Pendent (ESI-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ): 58-64 mV/dec. Freqüència: 30 h <sup>-1</sup> .	Investigació bàsica	Comparació del tipus de detecció: pH i amoni	177-178
ESI	Si	Membrana de PVC: nonactina+ BBPA. Solució receptora Tris-HCl a pH 7'2. Difusió gasosa amb membrana de PTFE. La columna de neteja (0'6 g carbó actiu) suporta 1000 injeccions. Volum d'injecció: 50 L. Interval lineal: 1-180 ppm. Límit de detecció: 0'15 ppm. Precisió: 2%. Freqüència: 30 h <sup>-1</sup> .	Aigua residual	Estudi de la influència dels tensioactius en la determinació d'amoni. Sistema <i>on line</i> de neteja mitjançant columna de carbó actiu (adsorció de la matèria orgànica)	179

Taula II.2 Determinació potenciomètrica en flux d'amoni/amoníac

Sensor	Difusió?	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
pH	Si	Comparació de resultats de dos equips comercials: Philips IS 570-NH <sub>3</sub> /FT i AutoAnalyzer. Flux d'aire segmentat. Coeficient de variació per a les mostres reals del 3'3% (n=10). Neteja de la cel la de mesura amb àcid nítric 5%.	Aigua residual i subterrània	Validació d'un nou sistema comercial	180
ESI	Si	Cel la de difusió gasosa. Solució receptora de 0'01 M Tris-HCl (pH 7'5). Sensor de nonactina i BBPA. Interval lineal: 002-10 mM. Límit de detecció: 1 M. Freqüència: 30 h <sup>-1</sup> .	Aigua superficial	Elèctrode tubular amb referència interna sòlida	181
pH	Si	Elèctrode de nonactina. Volum d'injecció: 20 L. El procediment permet evitar la interferència de sodi i potassi a concentracions moderades. Límit de detecció: 1 M. Freqüència: 30 h <sup>-1</sup> .	Aigua de riu i residual	Compara els resultats amb els obtinguts per la tècnica de difusió gasosa	182
ESI	Si	Membrana de PTFE. Solució portadora de ftalat potàssic 0'01 M. Elèctrode d'amoníac comercial: Orion 95-12. El factor de concentració, 10, és constant entre 11 i 29°C. Interval lineal de 3 dècades. Límit de detecció: 3 g/L.	Aigua tractada i natural	Sistema de difusió gasosa de Meyerhoff i Fraticelli [152]	183-184
ESI	Si	Calibració per dilució constant. Membrana tubular de PTFE. Solució receptora de 0'5 M àcid sulfúric en un bany termostatitzat a 30°C. Interval de mesura: 0'1-5 M. RSD= 0'8-1'1% (n=5).	Aigua de llac	Procediment de calibració basat en el mètode de dilució constant	185
ESI	Si	Elèctrode comercial: Metrohm CH-9100 NH <sub>3</sub> . La determinació d'urea es fa per conversió a NH <sub>3</sub> per la ureasa. Freqüència 50 h <sup>-1</sup> . Estudi d'interferències de metalls, la més important és ferro.	Aigua de mar	Determinació indirecta de la urea per conversió a amoníac	186
ESI	Si	Comparació dels mètodes espectrofotomètrics, amb ESI, amb difusió gasosa i biampèromètric. Mesura d'amoníac, hidracina, coure, ferro i pH. Discussió de resultats.	Aigua	Anàlisi en una planta de producció d'energia de l'aigua, en un cicle tancat	187
ESI	Si	Determinació d'amoníac i L-glutamina (acció de l'enzim glutaminasa). Solució receptora: acetat pH 4'9. Freqüència: 35-40 h <sup>-1</sup> . L'amoníac a concentracions superiors a 10 mM afecta la determinació de la L-glutamina.	Biologia	Comparació amb el mètode manual d'anàlisi	188
ESI	Si	Estudi de l'efecte del volum d'injecció, longitud i diàmetre del tub i velocitat de mostreig sobre la determinació de NH <sub>3</sub> , Ca <sup>2+</sup> i F <sup>-</sup> . Volum d'injecció: 350 L. Freqüència: 60 h <sup>-1</sup> . Coeficient de variació <1'7%. Pendent de 51, 30 i 59 mV/dec, respectivament.	Investigació	Possibles aplicacions a medi ambient, farmàcia, clínica i agricultura	189
ESI	Si	Comparació de la metodologia d'anàlisi d'amoni: espectrofotomètrica, potenciomètria directa amb un ESI de membrana, i un sistema FIA amb difusió gasosa. Conclusió: el mètode espectrofotomètric és el més sensible, el de potenciomètria directa té l'interval de treball més ampli, i el sistema FIA és el més fàcil d'automatitzar.	Investigació	Estudi comparatiu dels diferents mètodes d'anàlisi per a l'amoni	190



Taula II.2 Determinació potenciomètrica en flux d'amoni/amoníac					
Sensor	Difusió?	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
ESI	Si	ESI d'amoni. Interval de mesura: 0'25-2 ppm. Bons resultats en la mesura de pH i amoníac.	Aigua	Sistema per a la determinació de pH, hidracina i amoníac	191

### 2.3 Determinació d'ió nitrat en sistemes de flux

El segon objectiu d'aquest treball és desenvolupar un analitzador d'ió nitrat en mostres mediambientals. El plantejament d'una detecció potenciomètrica ha de competir, com a la majoria dels casos, amb la detecció espectrofotomètrica. La determinació de nitrat per aquesta última via compta amb tres metodologies bàsiques: la detecció mitjançant l'absorbància a l'ultraviolat a 275 nm (i 220 nm) [139, 192-193], els mètodes amb reactius (àcid fenoldisulfònic, àcid cromotròpic, brucina, 2,4-xilenol, resorcinol) i detecció colorimètrica [194-198], en desús per a sistemes automàtics i, per últim, potser el més comú de tots tres, la reducció de nitrat a nitrit mitjançant una columna reductora de cadmi metàl·lic (aliatge de Devarda) i posterior detecció fotomètrica d'aquest [199-203]; en aquest cas també s'han aplicat altres tècniques de reducció química [204-207]. Aquesta metodologia permet la determinació "simultània" de nitrit i nitrat [200-201, 208-211], tot i que no existeix tal determinació simultània, sinó determinació d'una única espècie, nitrit. Altres sistemes de detecció emprats són: fluorimètric [212-213], amperomètric [214-215] i, en general, els discutits per Hassan [216].

Diversos autors han comparat els resultats d'uns i altres sistemes de detecció: Brinkhoff [217] comparà els resultats obtinguts per un elèctrode comercial Philips IS.561-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> amb els d'un mètode espectrofotomètric estàndard, i trobà que aquest últim proporcionava de forma sistemàtica valors més grans amb una diferència màxima del 10%; Bunton i Crosby a [218-219], en els test de recuperació realitzats sobre mostres d'aigua potable on s'havia afegit nitrat trobaven que el resultat utilitzant un elèctrode Orion 92-07 eren millors que qualsevol dels altres tres mètodes testats: brucina, 2,4-xilenol i reducció amb l'aliatge de Devarda; i Mahendrappa [220], obtingué els millors resultats amb un elèctrode de nitrat en la determinació de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en extractes de sòl, comparat amb una tècnica de destil·lació (Kjeldahl) i un mètode colorimètric (àcid fenoldisulfònic).

La presència d'ions clorur en una concentració de 30 a 100 vegades superior a la d'ió nitrat representa un inconvenient atès el limitat grau de selectivitat de l'elèctrode selectiu, tot i, haver estat acceptat com a mètode oficial [194, 203]. Per afrontar aquest problema, que dificulta l'anàlisi de l'oxoanió tenim dues opcions: l'eliminació del clorur mitjançant qualsevol tècnica o, la determinació del nitrat i posterior correcció adient del valor obtingut. Una i altra solució són, a la teoria i a la pràctica, totalment diferents: la primera requereix la incorporació d'una nova etapa de

tractament a la determinació, la fase d'eliminació química d'aquesta interferència. La segona solució plantejada, pot requerir primer la determinació de la interferència i, l'aplicació de la correcció al valor principal (concentració d'ió nitrat).

Aquesta interferència també és present en la determinació de  $\text{NO}_3^-$  mitjançant detecció fotomètrica (mètode de l'àcid fenoldisulfònic [194]). En la determinació de l'ió nitrat per espectrofotometria UV es planteja una situació similar ja que és necessària la correcció de la lectura atribuïda a  $\text{NO}_3^-$  a 275 nm amb una segona lectura d'absorbància a 220 nm per tenir en compte, en aquest cas, la matèria orgànica present a la matriu. El mètode analític que supera a qualsevol altre, a més de ser multiparamètric i molt sensible, és la cromatografia iònica [221]. Però, els avantatges queden contrarestats per l'elevat cost i la complexitat d'una tècnica que comunament sobrepassa les necessitats més habituals i, ha de ser implantada en ambients controlats de laboratori i portada a terme per personal qualificat. Existeixen poques metodologies específiques i d'aquestes, encara trobem menys que siguin aplicables en qualsevol condició.

Fet aquest parèntesi, la discussió es centra ara en l'elecció d'una o altra solució, i que és ponderada per multitud de variables. La detecció potenciomètrica mitjançant ESIs, ens planteja doncs un entrebanc addicional ja que és precís incorporar al sistema automàtic una etapa d'eliminació/correcció. La discussió en referència a la selecció d'aquesta etapa ve regida pels requeriments de manteniment, senzillesa i robustesa exigibles al sistema automàtic de flux. La possibilitat d'eliminar la interferència de clorur de forma simple passa per la seva precipitació i/o complexació, típicament amb sals de plata o plom [218, 222]. Aquesta és una solució poc neta des d'un punt de vista ecològic i mediambiental, i tècnicament, tot i ser possible, representa, com a dificultat primordial, l'eliminació del circuit de flux del precipitat format (filtres tangencials, ...) [223-227].

Aprofitant els fonaments teòrics que descriuen el comportament dels ESIs en una solució mixta (l'equació de Nikolskii-Eisenman [228]), hem optat per estudiar la incorporació d'un segon sensor, per a l'ió clorur, el que permet determinar simultàniament tots dos anions. La validesa d'aquesta expressió, així com el grau d'interferència forma part dels estudis a desenvolupar. En aquest punt, cal ressaltar la importància de la configuració del sensor escollida [229-230]. La configuració tubular permet de forma molt simple la integració de varis sensors en sèrie, sense distorsionar significativament les característiques hidrodinàmiques del bol de mostra que els travessa consecutivament [231-233]. En conseqüència, es disposa de la tècnica i dels fonaments teòrics per a la determinació simultània de clorur i nitrat.

Per altra banda, la determinació de clorur mitjançant sistemes de flux, un ió molt comú en gran diversitat de mostres, no ha despertat tant d'interès o com a mínim no de forma proporcional a la seva abundància. Això, potser, és relacionat amb la seva innocuïtat per a la salut humana. D'altres ions, molt menys abundants (metalls pesants, compostos orgànics, ...) han estat objecte d'extensos

estudis degut a la seva toxicitat, inclús a uns nivells de concentració ínfims. Aquest últim fet ha portat a la necessitat de desenvolupar noves metodologies capaces de determinar-los.

La poca atenció prestada vers el clorur s'ha vist reflectida en un mínim desenvolupament de les seves tècniques d'anàlisi, en comparació amb d'altres anions de similars característiques, tot i que actualment, l'interès mediambiental també es comença a centrar en ell. Els sistemes i mètodes de detecció emprats serien: turbidimètric [234-235], potenciomètric [236-238], espectrofotomètric [239-241], AAS [242], fluorescència [243] i amperomètric [244].

En la seva determinació mitjançant ESI, la majoria d'investigadors s'han decantat per la utilització de la membrana  $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$  [45, 52, 245] tot i les teòriques millors prestacions del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  com a material electroactiu (§1.2.5.2). No obstant això, certs problemes de funcionament d'aquests elèctrodes en matrius complexes (sang, sèrum, ...), junt amb la natural evolució dels elèctrodes selectius d'ions cap a l'ús de membranes plàstiques, ha induït la recerca d'un ionòfor neutre de clorur compatible amb els principis d'operació d'aquest tipus de membranes [246-250]. Aquesta necessitat deriva del requeriment d'un sistema de mesura de clorur en sang i sèrum [251-254] amb una tecnologia de fabricació similar a la d'altres dispositius de mesura ja emprats en aquest camp (ESIs de potassi, liti, ...), i si és possible, biocompatible [255-257]. Tot i així, les característiques de resposta de les membranes cristal lines encara superen les obtingudes amb les membranes plàstiques, bàsicament degut als problemes que aquestes presenten d'estabilitat del potencial, la velocitat de resposta i el temps de vida [246].

Altra punt a comentar són les referències que parlen de la determinació simultània de clorur i nitrat (i d'altres ions). La minsa penetració comercial de la tècnica FIA s'ha relacionat amb la inexistència de sistemes capaços d'analitzar simultàniament diferents paràmetres en una mateixa mostra [3-4]. S'han proposat diversos sistemes d'aquestes característiques relacionats amb el treball que es proposa realitzar. Així trobem la determinació espectrofotomètrica conjunta de nitrat, amoni i clorur [139, 258] en un sistema multiinjecció; fosfat i clorur, en sèrum sanguini posterior a una diàlisi [236]; sulfat i clorur, en aigües naturals [259]; calci, clorur, amoni, fosfat i nitrat en aigua [260] utilitzant un sistema versàtil, difusió gasosa i detecció mitjançant ESIs; nitrat i calci [232] de forma seqüencial i amb ESIs; amoni i nitrat [160] amb un sensor de fluorescència; nitrit, clorur i nitrat en carns curades [261]; nitrat, nitrit i amoni en fase gasosa i detector quimioluminiscent [156]; nitrat i nitrit amb un elèctrode de nitrat [262]; clorur i calci, tots dos amb ESIs [233]; i, nitrat/clorur i nitrat/amoni amb potencimetria diferencial [263].

Respecte a l'aplicació de l'equació de Nikolskii-Eisenman és un fet novedós, en tant que a la bibliografia no existeixen molts treballs on hagi estat utilitzada des d'un punt de vista pràctic. Entre els estudis més importants podríem destacar els de Diamond [264-267], Beebe [268-269] i Hibbert [270-271] aplicats tots ells a matrius de sensors potenciomètrics (cations) amb bons resultats, i altres autors [272] per diversos ions. Des de fa uns quatre o cinc anys existeix una àrdua discussió

sobre la validesa d'aquesta expressió, especialment per situacions a on tenim ions de càrrega diferent [273-278] (§1.2.4.3).

La següent Taula II.3 recull la utilització d'ESIs en la determinació de nitrat, clorur i nitrat/clorur.

Taula II.3 Determinació potenciomètrica en flux de nitrat o clorur i nitrat/clorur				
Espècie	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Sistema en flux per a l'anàlisi simultani de potassi, calci, nitrat i clorur (ESIs) i amoni i fosfat (espectrofotomètric). Elèctrodes de membrana, PVC. Solució portadora: tampó d'acetat sòdic. Resultats acceptables.	Investigació	Descripció d'un sistema versàtil	258
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Determina concentracions de nitrat amb un error relatiu del 10% en presència d'una concentració 100 vegades superior de clorur. Pendent: 56'9 mV/dec. RSD: 1'1% per nitrat (10 <sup>-4</sup> M) i de 0'9% per clorur (10 <sup>-3</sup> M). La distància entre els ESIs és de 254 cm. Correcció de la interferència de clorur a través de l'equació de Nikolskii-Eisenman ( <i>a priori</i> ). Aplica el sistema a l'anàlisi d'aigua superficial amb bons resultats (baix contingut en clorur).	Investigació	Sistema diferencial. Comparació dels resultats amb un mètode espectrofotomètric per a nitrat i volumètric per a clorur. També s'aplica la mesura diferencial al sistema nitrat/amoni en aigües residuals	263
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Solució portadora de sulfat sòdic (I=0'04 M). Volum d'injecció: 60 L. Elèctrode de clorur Philips (model 550). Distància entre sensors de 254 cm. Pendent: 56'9 mV/dec. RSD<1'1%. Correcció de la lectura de nitrat per la interferència de clorur (K <sup>pot</sup> =0'03). Error relatiu de mesura: 10% en presència clorur (1000 vegades superior).	Aigua subterrània Aigua residual	Dos ESIs en sèrie, on un d'ells és la referència de l'altra. Extensió de la metodologia a la determinació de nitrat i amoni en aigua residual	265
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Elèctrodes de fil recobert per amoni, calci, pH, potassi i nitrat (ionòfor TDMANO <sub>3</sub> ). Cella de mesura per vuit elèctrodes. Solució portadora d'acetat de liti 3 M. Resposta quasi nernstiana a l'interval 0'1-10 mM. Límit de detecció de 0'01 mM.	Investigació	Matriu de sensors. Analitzador portàtil en flux	271
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Sistema de flux amb una cella de mesura miniaturitzada. Ionòfor de nitrat: TDMANO <sub>3</sub> . ESI de clorur Ag/AgCl. Resultats comparables amb d'altres mètodes automatitzats. Interval lineal: 0'1 mM-0'1 M.	Sòls	Determinació de potassi, calci, nitrat i clorur. Comparació amb mètodes automàtics d'AAS i cromatografia iònica	279
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Determinació seqüencial de calci i nitrat. Nitrat: Límit de detecció; 3'1 ppm. Pendent; 53'4 mV/dec. Prova diverses membranes. Recuperació: 100'1%. RSD<1%. Freqüència de 145 h <sup>-1</sup> .	Aigua superficial	Utilitza un supressor d'interferències amb plom i plata. Comparació amb el mètode espectrofotomètric i AAS	232
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ionòfor: TTDABr+NPOE+additiu. Membrana de PVC. Solució portadora: 10 <sup>-3</sup> M sulfat de liti. Soroll <±0'2 mV. Sensibilitat de 110'5±0'8 mV/dec. RSD<1%. Error relatiu 0'9% (aigua potable) i 2'5% (espinacs). Límit de detecció: 0'04 ppm. Freqüència: 120 h <sup>-1</sup> .	Aigua potable Vegetals	Metodologia diferencial amb dos ESIs idèntics. S'obté una doble sensibilitat (teòrica)	266

Taula II.3 Determinació potenciomètrica en flux de nitrat o clorur i nitrat/clorur				
Espècie	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
$\text{NO}_3^-$	Membranes de PVC. Solució portadora comú: 0'007 M acetat de liti. Interval lineal: $10^{-2}$ - $10^{-5}$ M, per sodi/potassi i $2 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ M per nitrat. Selectivitat del sensor de nitrat front a clorur: $K^{\text{pot}}=0'04$ . Pendents: 43'4, 60'0 i 60'6 mV/dec per nitrat, sodi i potassi, respectivament.	Aigua mineral natural	Analitzador portàtil amb matriu d'ESIs. Disseny planar dels sensors	273
$\text{NO}_3^-$	Membrana de 80 $\mu\text{m}$ de gruix. Cel la de flux amb un volum de 20 L. Interval lineal entre 0'01-10 mM. Límit de detecció 3'6 M. No s'observa interferència per part del sulfat però sí pel clorur. Temps de vida superior als 6 mesos.	Aigua subterrània	Monitorització mediambiental contínua	280
$\text{NO}_3^-$	Solució portadora pel nitrat: 0'1 M a. acètic + 0'05 M acetat sòdic (pH 4'4) + 0'5 ppm nitrat, i s'elimina el clorur. Elèctrode 403 Jiangsu Electroanalytical Instrument Plant. Error relatiu <6'3% en aigua i <5'2% en sòl.	Aigua natural Sòl	Sistema FIP on un ESI realitza la funció d'elèctrode de referència. Permet la determinació simultània de dos espècies	281
$\text{NO}_3^-$	Ionòfor: TDMANO <sub>3</sub> . Millors resultats amb el plastificant DBP. Freqüència: 20 h <sup>-1</sup> . Recuperació mitja: 101'2%. Important interferència de HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> . Comparació amb l'ESI comercial Corning 476134.	Indústria	Determinació de nitrat en un bany de cromació, posterior al procés	282
$\text{NO}_3^-$	Solució portadora de 0'165 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0'1 ppm nitrat. Interval de resposta nernstiana: 0'1-8 $10^{-5}$ M. Temps de resposta <10 s, el que permet 120 h <sup>-1</sup> . Durant un mes manté el pendent entre 55-57 mV/dec. Volum d'injecció: 100 L. RSD < 0'56%.	Investigació	Presentació d'un elèctrode tubular de contacte intern sòlid, sense referència interna líquida. Estudi de la influència del flux sobre la resposta	283-284
$\text{NO}_3^-$	Ionòfor: [(batofenantrolina) <sub>3</sub> Ni] <sup>2+</sup> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ; plastificant: o-NPOE, membrana de PVC. Interval lineal: 0'4-40 mM. Límit de detecció: 28 M. RSD: 3%. Recuperació: 93'8-104%.	Alimentació	Sistema FIA de baixa dispersió. Sensor de configuració tubular amb referència interna sòlida	285-286
$\text{NO}_3^-$	Membrana: DBP+TOABr. Solució portadora: 0'005 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 0'005 M K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 1%(v/v) glicerina. Pendent: 59 mV/dec (2 mesos). Límit de detecció: $10^{-5}$ M.	Aigua residual Sòls	Resultats comparables amb d'altres mètodes (brucina i ESI- <i>batch</i> )	287
$\text{NO}_3^-$	Membrana: TOABr+DBP. Solució portadora: 0'01 M bòrax+0'01 M NaOH (pH=9'5)+0'2% glicerina. Límit de detecció: 0'35 ppm. Interval útil de pH: 4-10. Important interferència del perclorat, clorat i iodur. Comenta la problemàtica de la determinació de baixes concentracions de nitrat en presència de molt clorur. Error mig en les determinacions en mostres reals: 1-2%.	Fertilitzants Aigua residual Sòls Aire	Injecció amb xeringa. Avaluació del sistema amb una gran varietat de mostres	288
$\text{NO}_3^-$	Membrana: TOABr+DBP. Solució portadora: 0'01 M bòrax + 0'01 M NaOH (pH=9'5) + 0'2% glicerina. Volum d'injecció: 30 L. Freqüència: 85 h <sup>-1</sup> . RSD=0'6%.	Fertilitzants	Aplicació concreta del sistema desenvolupat a la referència anterior	289
Cl <sup>-</sup>	Membrana del sensor Ag/AgCl. A baixes concentracions de clorur, 15-50 M, la resposta és directament proporcional al potencial. La dispersió determina el límit inferior de resposta lineal en la zona nernstiana, i el pendent de resposta en la zona sub-nernstiana. Desviació estàndard d'una mostra 40 ppm és $\pm 1'5$ ppm.	Aigua riu	Bons resultats per comparació amb mètode volumètric	238

Taula II.3 Determinació potenciomètrica en flux de nitrat o clorur i nitrat/clorur				
Espècie	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
Cl <sup>-</sup>	Sistema potenciomètric diferencial per FIA. Volum d'injecció: 100 L. Solució portadora 1 o 0'1mM AgNO <sub>3</sub> , 10mM NaNO <sub>3</sub> i 0'6 g/mL Cl <sup>-</sup> . Interval lineal per sobre 6 g/mL.	Aigua embotellada	Comparació dels resultats amb la volumetria	290
Cl <sup>-</sup>	Es barreja la mostra amb una solució de Ag <sup>+</sup> . Un ordinador recull les dades analítiques. Durant el període de control la concentració fluctua entre 0'45-0'70 mM, utilitzant cicles de mesura de 400 s.	Aigua potable	Monitorització contínua d'aigua potable durant 8 hores	291
Cl <sup>-</sup>	Sistema d'injecció seqüencial per clorur i fluorur. Volum d'injecció: 200 L. Interval lineal: 20-500 g/mL. RSD=1% (n=20). El mètode de <i>stopped-flow</i> no millora els resultats.	Aigua potable	Per al clorur, comparació dels resultats amb el mètode de Mohr	292-293
Cl <sup>-</sup>	Elèctrode de clorur AgCl/Ag <sub>2</sub> S. Volum d'injecció: 0'5-2 mL. Solució portadora 0'01 M nitrat potàssic. Volum de la cel·la de mesura: 0'5 mL. Límit de detecció: 20 M. El mètode és aplicable a la determinació de mostres amb un interval 1-350 ppm de clorur. RSD=3-8%.	Aigua	Fabricació de l'elèctrode amb certificat d'invençió (1977)	294
Cl <sup>-</sup>	Membrana de AgCl. Solució portadora 0'1 M nitrat potàssic. Freqüència: 60 h <sup>-1</sup> . No s'aprecia interferència per part de sulfur, iodur i bromur. Límit de detecció: 10 M. CV: 5-10%.	Aigua potable o residual	Elèctrode de membrana AgCl	295
Cl <sup>-</sup>	Volum d'injecció: 170 L. Límit de detecció: 5 · 10 <sup>-5</sup> M. Pendent: 58±1 mV/dec. Temps de resposta 15 s. Temps de vida > 1 any. Freqüència: 120 h <sup>-1</sup> . Sulfur: Límit de detecció; <10 <sup>-5</sup> M. Pendent; 28±1 mV/dec. Temps de resposta 30 s. Temps de vida > 1 any. Freqüència: 80 h <sup>-1</sup> . La solució portadora incorpora un reductor.	Aigua	Elèctrodes tubulars. Sistema per a la determinació de sulfur o clorur	296
Cl <sup>-</sup>	Preparació de l'elèctrode a partir d'un tub de plata. S'estudia el seu comportament sota condicions de flux. Freqüència: 60-200 h <sup>-1</sup> . Interval lineal: 0'1-10000 ppm LD: 0'01 ppm. RSD=1%.	Aigua potable i mineral	Aplicació en el camp mediambiental	297
Cl <sup>-</sup>	Elèctrodes per clorur, bromur i iodur: membranes de Ag <sub>2</sub> S-AgCl o AgBr (1:1) i Ag <sub>2</sub> S-AgI (1:3); per F <sup>-</sup> un elèctrode comercial. Combinant els elèctrodes i una columna supressora de AgCl i plom amalgamat s'assoleix la determinació simultània dels ions en un corrent portador de 0'1 HClO <sub>4</sub> a pH 4'0. Interval lineal per sobre de 100 M. RSD=1%.	Aigua	Aplicació en vuit mostres d'aigua. Resultats d'acords amb els mètodes de referència	298
Cl <sup>-</sup>	Elèctrode tubular. Volum d'injecció: 100 L. RSD<2%. Avaluació d'una solució de bromat com a supressor de la important interferència de sulfur.	Investigació	Eliminació d'interferència de S <sup>2-</sup> mitjançant la seva oxidació a sulfat	299
Cl <sup>-</sup>	Descripció del procés de construcció de l'elèctrode. Temps de resposta de 3-4 s. Volum d'injecció: 30 L. Interval de mesura 5-5000 mg/L. Recuperació: 97'8-98'9%. RSD< 1'7% (n=15).	Aigua	Comparació amb un mètode espectrofotomètric	300
Cl <sup>-</sup>	Elèctrode Orion 94-17B, membrana sòlida. Addiciona AgCl col·loïdal per reduir les interferències de bromur, iodur i sulfur. Error relatiu ±10%. LD= 0'1 ppm. Deriva: 0'5 mV/h.	Aigua: pluja i neu	Elèctrode tubular: comparació amb un sensor comercial	301
Cl <sup>-</sup>	Membrana plàstica de PVC. Ionòfor: clorur de tri-octilstany(IV)+BBPA. Pendent: 57'3 mV/dec. Temps de resposta de 15 s. Repetitivitat: ±0'3 mV. Deriva: 5 mV/h. Bons resultats amb mostres reals.	Aerosol	Nou ionòfor: derivat orgànic estànnic. Comparació amb cromatografia iònica	302

Taula II.3 Determinació potenciomètrica en flux de nitrat o clorur i nitrat/clorur				
Espècie	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
Cl <sup>-</sup>	Volum d'injecció: 30 L. Solució portadora: 1 M nitrat potàssic. S'utilitza un dialitzador per eliminar interferències. Comparació amb el mètode volumètric de Volhard. CV: <0'5% (n=15).	Llet	És necessari dialitzar la mostra per realitzar la mesura	303

## 2.4 Determinació d'ió fosfat en sistemes de flux

Respecte a aquest paràmetre cal fer un comentari previ relacionat amb la forma química a la qual fem referència, ja que quan parlem d'ió fosfat ens estem referint a l'anió *orto*-fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) o qualsevol de les seves formes protonades fins a l'anió monovalent, o sia,  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , monohidrogenfosfat i dihidrogenfosfat, respectivament. Aquestes dues últimes formes són les assimilables pels organismes vius sense prèvia transformació [304]. Per altra banda, a diferència de nitrats, nitrats i amoni/amoníac (nitrogen total), no existeix un gran interès en l'especiació dels compostos de fòsfor, pel que molts mètodes expressen el fòsfor total i incorporen una etapa prèvia de digestió per a la redissolució de totes les formes i la conversió total a fosfat [19, 305-306]. La problemàtica associada a l'especiació i determinació del fosfat ha estat abordada en un complet estudi per part d'Spivakov *et al.* [307]. La tècnica de determinació més habitual, i incorporada al FIA, és l'espectrofotometria amb el mètode del fosfomolibdat i formació del blau de molibdè [308-310], però compta amb unes lleugeres interferències per part d'anions d'estructura similar (silicat, arsenat,...). Aquest problema s'ha solucionat de diverses formes [311-312]. El mètode s'ha millorat fins assolir un límit de detecció de  $2 \cdot 10^{-8}$  M [313-314] però amb una baixa freqüència d'anàlisi. La determinació s'ha dut a terme en gran diversitat de mostres: rocs [315-316], plantes [317-318], aigües [313-314, 319-320], sèrum [236], fertilitzants [289], pinso per animals [321-322], i mostres biològiques [323-324]. Com és lògic, moltes de les determinacions són associades al seu valor com a nutrient, en molts casos, limitant [325-327]. La tècnica espectrofotomètrica ha estat l'única tècnica emprada, fins al moment, en els analitzadors automàtics comercials existents [314, 328] (§2.6.2, Taula II.9).

De forma molt minoritària, i a nivell d'investigació, s'han aplicat altres tècniques de detecció per aquesta determinació, entre les que podríem citar: les tècniques electroanalítiques com la voltametria [329-331], l'amperometria [332-334] i la potencimetria (no ESIs) [335-337]; l'absorció atòmica (ICP-AAS) per a l'anàlisi de fòsfor en acers [338], la detecció espectrofotomètrica a l'IR [339], la fluorescència [340], la quimioluminiscència [312, 341-342], els sensors massics (QCM) [343] i els biosensors [341, 344-347]. També s'ha emprat la cromatografia [348-352] i l'electroforesi [353].

L'interès en la seva detecció ha crescut últimament degut a la demanda de mètodes capaços de

complir els requeriments de sensibilitat, selectivitat i simplicitat. En aquest sentit cal remarcar la utilització d'enzims com a reactiu [354-359] per a la seva determinació. L'existència d'aquests enzims i la selectivitat vers el grup fosfat és resultat de la seva funció bioquímica: és un nutrient (font de fòsfor) i, el que és més important, forma part dels nucleòtids (esters fosfòrics dels nucleòsids) com l'ATP, ADP i AMP. A partir dels estudis de les interaccions específiques d'aquestes biomolècules [360-362] 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 [363-366]. Per tant, és aquest un objectiu primordial i necessari abans d'obtenir un sensor potenciomètric amb unes característiques de resposta prou bones [367]. Un sensor d'aquestes característiques permetria assolir els actuals requeriments ja esmentats, sobretot pel que fa a la simplicitat de la mesura. Els nous ionòfors sintetitzats en aquesta direcció tractarien d'aprofitar les fortes interaccions per pont d'hidrogen de l'anió. Aquests compostos es podrien agrupar en funció de la seva estructura bàsica en derivats de la urea i de la guanidina (iminourea) [94, 368-373]. També són d'aquest tipus les poliamines [374-376]. Una altra nova família de ionòfors la formarien els derivats estànics [377-382], on és el centre metàl·lic (Sn) el responsable del reconeixement. Aquesta recerca d'un nou ionòfor s'inicià davant els pobres resultats dels ESIs per a fosfats descrits fins ara [383-387]. Aquests són bàsicament elèctrodes de membrana cristal·lina, o altres sensors selectius d'espècies diferents encara que permeten indirectament la determinació de fosfat [388-391] (Taula II.4). Sens dubte l'elèctrode de cobalt metàl·lic [392] és de tots ells el que millors resultats ha proporcionat fins al moment. Integrat en sistemes FIA s'ha aplicat a diverses mostres reals [393-394]. No obstant això, presenta dos inconvenients importants: un mecanisme de resposta poc clar, similar a un elèctrode de segona espècie [395-396], i un elevat límit de detecció [397], punt aquest, especialment crític en la determinació d'un anió que, de forma natural, es presenta a molt baixa concentració.

A la Taula II.4 es recullen les referències on es descriu la utilització d'elèctrodes selectius per a la determinació de fosfat en FIA.

Taula II.4 Determinació potenciomètrica en flux de fosfat				
Mètode	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
Indirecte	Elèctrode comercial de plom (Orion 94-82A) de membrana sòlida. Límit de detecció: $10^{-6}$ M. Interferència insignificant ( $\pm 10\%$ ) del bicarbonat, magnesi i sulfat. Major per calci, clorur i metasilicat. Discrepàncies a les mostres reals per les interferències presents. La solució de referència conté: $3 \cdot 10^{-5}$ M $Pb^{2+}$ + 0'035 M borat + 0'055 M àcid acètic.	Aigua de riu	Determinació contínua a través d'un ESI de plom	388
Indirecte	Elèctrode de plom per a la determinació de sulfat, trifosfat i fosfat. Pel sistema de fosfat s'utilitzen solucions aquoses a diferència que pel sulfat. Volum d'injecció: 70 $\mu$ L.	Investigació	Estudi de la utilització d'un elèctrode de plom per a la determinació de fosfat i sulfat	389-390



Taula II.4 Determinació potenciomètrica en flux de fosfat				
Mètode	Característiques	Aplicació	Comentaris	Ref.
Indirecte	Solució tamponadora: 0'05 M bòrax. Interval lineal: 0'1-10 mM. Anàlisi de citrat, fosfat, pirofosfat, EDTA o polifosfat. Resultats comparats amb HPLC.	Detergents	Utilització d'un ESI de calci per a l'anàlisi de diverses formes del fosfat i ions polivalents	391
Directe	Sensor: fil de cobalt metàl·lic. Solució portadora de ftalat potàssic 0'04 M a pH 5. Pendent de 58'7 mV/dec a l'interval $10^{-2}$ - $10^{-4}$ M. RSD: 4%. Repetitivitat: $\pm 3$ -7%. Límit de detecció: $3 \cdot 10^{-6}$ M. Mostres reals: error relatiu <1% en fertilitzants i $\pm 5\%$ aigua residual (prèvia correcció de la interferència de clorur).	Aigua residual Fertilitzants	Estudi del mecanisme de resposta de l'elèctrode. Comparació amb el mètode espectrofotomètric	394
Indirecte	Injecció de la mostra en un flux portador de 0'01 M d'acetat amònic (pH= 6'6-9, espècie $\text{HPO}_4^{2-}$ ) o d'acetat 2 M (pH= 3'6-5'4, espècie $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Mitjançant ESI de Cd, determina la desaparició d'aquest catió per formació del $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ . Forta interferència del I <sup>-</sup> , moderada del Br <sup>-</sup> i el SCN <sup>-</sup> . Freqüència $160 \text{ h}^{-1}$ . Interval de mesura: $10^{-5}$ -0'1 M $\text{PO}_4^{3-}$ .	Aigua	Elèctrode de cadmi per a la determinació indirecta de fosfat	398

## 2.5 Preconcentració i metalls

Moltes de les tècniques de determinació emprades habitualment són poc sensibles i/o selectives per a un analit en concret. Inclús quan es recorre a grans instruments d'anàlisi, que són capaços de determinar aquestes espècies a nivell de traces, es fa necessari pretractar la mostra per eliminar o separar potencials interferències. Una estratègia alternativa que permetria evitar la utilització d'aquests grans i cars instruments, per altra banda inviàbles per a l'aplicació en monitorització, és la preconcentració i/o separació del nostre analit d'interès de la matriu. Aleshores, es fa possible emprar sistemes de detecció menys sensibles i/o específics, però que aporten una elevada simplicitat, a més de reduir el preu per anàlisi. A més, aquests equips són, moltes vegades, fàcilment miniaturitzables el que simplifica la fabricació de sistemes portàtils (analitzadors de camp).

La tècnica de difusió gasosa, en el cas de l'amoni, ens permetrà separar l'analit d'una matriu complexa, i mitjançant un ESI d'amoni determinar el catió (§2.2), essent aquest procediment aplicable a molts casos diferents, i inclús, permet preconcentrar l'analit [399-400].

L'elèctrode selectiu de fosfat, basat en una placa de cobalt metàl·lic, té un límit de detecció proper a 5 ppm (de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) [397], fet que combinat amb la baixa concentració d'aquest anió en aigües naturals (0'1-1 ppm), impedeixen la seva aplicació directa en mostres reals. La solució que és possible plantejar passa per la preconcentració prèvia amb una columna bescanviadora, la posterior elució i, finalment, la determinació amb l'ESI. Aquesta ha estat una problemàtica abordada ja

recentment dintre del grup de recerca, en la determinació de tensioactius aniònics en riu [132]. Simultàniament al procés de preconcentració, es realitzava l'eliminació de potencials interferències de l'elèctrode. En un altre cas s'utilitzà una columna bescanviadora d'ions únicament per eliminar la interferència de la matriu [111]. Per al fosfat, existeixen algunes referències bibliogràfiques on es du a terme la preconcentració [401-406]. Cal diferenciar aquest fet a la utilització molt comuna en cromatografia iònica de les columnes com a elements de separació per analitzar anions. Partint d'aquest últim concepte, en aquest grup de recerca es treballa amb diferents reïnes bescanviadores d'anions, totes elles comercials, per tal de trobar la més adient pel seu ús en la preconcentració/separació de fosfats.

Les tècniques de preconcentració/separació han tingut nombroses aplicacions puntuals en els sistemes FIA [407-409] encara que la diversitat de procediments emprats és elevada. Entre les primeres aportacions està la determinació d'amoni en aigües naturals realitzada per Bergamin [137, 410]. Aquesta ha estat una estratègia bastant usual (i necessària!) en la determinació de metalls a nivell de traces [411-415] i altres espècies, majoritàriament orgàniques [416-421]. Una vegada s'ha assolit la preconcentració sembla molt avantatjós la introducció d'elèctrodes selectius com a detectors. Així, aquesta combinació, ESI i preconcentració, es troba actualment en estudi dintre del GSB i ja ha estat emprada per d'altres investigadors en la determinació de coure en aigua [118, 422-423], també en el cas del cadmi [424] i del zinc [425]. Malauradament, aquesta possibilitat no és encara factible en la majoria dels casos degut a la limitada sensibilitat i selectivitat dels sensors d'ions metàl·lics desenvolupats fins ara [89, 426-434]. No obstant això, l'interès existent en la determinació d'ions metàl·lics degut a la seva toxicitat, inclús a molt baixes concentracions, fa que aquesta sigui un àrea de recerca amb un fort creixement [435-440]. Però encara hi ha molta feina a realitzar en aquest i d'altres camps de la química amb aplicació mediambiental, sempre associada al FIA, i de cara a la seva fàcil automatització i posterior construcció de sistemes automatitzats d'anàlisi en camp.

## **2.6 Instrumentació comercial**

Al plantejar-se el desenvolupament d'equips automàtics d'anàlisi basats en sistemes en flux continu amb detecció potenciomètrica, és inevitable i necessari, realitzar una prospecció en el camp o possible mercat de destí, per tal de sondejar la viabilitat del nou equip en un marc comercial. Aquesta viabilitat té moltes vegades poc a veure amb la component d'investigació i molt amb el difícil i traumàtic procés de transferència tecnològica de la Universitat a una indústria en general poc receptiva o poc innovadora. Així malauradament, el coneixement generat als centres de recerca s'acumula estèril en les nombroses publicacions científiques de l'àrea corresponent. Aquest fet, per

altra banda lògica, dificulta, quan no inviabilitza, la seva protecció intel·lectual per part de l'investigador o empresa interessada. Aquest és un cercle viciós que tan sols es trencarà quan es disposi d'un suficient nombre d'empreses realment interessades "en temps real" en la innovació. Al llarg d'aquesta tesi ha estat sempre present (*in mente*) la necessitat d'assolir no només l'objectiu acadèmic-científic sinó també el comercial, assumint que treballem un gran nombre de persones, un grup multidisciplinari que engloba aquests dos mons (acadèmic i industrial) ni incompatibles ni contraposats, simplement diferents. Dos punts de vista amb un mateix objectiu.

A l'inici del capítol descrivíem aquest estudi bibliogràfic com el punt de referència per establir possibles comparacions amb d'altres equips, sistemes, ... en resum, el garbell que es permeti separar la novetat i les aportacions d'interès de la resta. En els primers subapartats hem complert aquesta intenció definint les bases científiques existents del treball i, cal ara, abraçar la vessant més aplicada i comercial. Per tant, tal i com s'ha realitzat una recerca bibliogràfica en l'àmbit científic també cal fixar-se en el camp dels instruments analítics ja desenvolupats i disponibles comercialment, alguns dels quals aprofiten aquests fonaments científics descrits amb anterioritat.

### 2.6.1 Elèctrodes selectius d'ions

Des del seu inici aquests dispositius han mostrat una elevada potencialitat, i en conseqüència, han comptat amb el recolzament sorgit de l'interès comercial que això suscita [87] per acabar consolidant-se la seva aplicació en molts mètodes oficials d'anàlisi [441]. En aquest sentit ha contribuït de forma molt important l'empresa nord-americana Orion Research, Inc., que ha crescut de forma paral·lela als elèctrodes selectius d'ions, essent, de certa manera, l'empresa que més ha fet pel seu desenvolupament. Com es comentà a §2.1, els primers elèctrodes comercialitzats foren els sensors de calci [51] i fluorur [52] degut a l'iniciativa d'Orion. És per tant, la pionera que encara subsisteix en aquest sector del mercat dels instruments analítics com molt bé mostra la Taula II.5.

Un fet a destacar és la no existència de cap mena d'elèctrode selectiu comercial per a l'anió fosfat, sí tècniques i metodologies indirectes amb ESI (Taula II.4), el que és indicatiu de la important problemàtica que aquest oxoanió planteja en la seva detecció potenciomètrica.

Taula II.5 Alguns elèctrodes selectius d'ions comercials disponibles					
Empresa	Espècie	Característiques			
		Interval de mesura (ppm)	Interval pH	Interferències	Altres
Orion Research, Inc. [442]	Amoníac	0'01-17000	11-13	Amines volàtils	0-50°C
	Clorur	1'8-35000	2-12	S <sup>2-</sup> absent, I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>	0-50°C
	Nitrat	0'1-14000	2'5-11	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0-40°C

Taula II.5 Alguns elèctrodes selectius d'ions comercials disponibles

Empresa	Espècie	Característiques			
		Interval de mesura (ppm)	Interval pH	Interferències	Altres
Metrohm [443]	Amoniàc	0'18-18000	--	--	0-50°C
	Clorur	1'8-35450	--	--	0-50°C
	Nitrat	0'4-62000	--	--	0-40°C
Nico Scientific [444]	Amoni	0'9-9000	0-8'5	K <sup>+</sup>	
	Clorur	0'2-35000	2-11	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	Nitrat	0'4-62000	2-11	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Radiometer Copenhagen [445]	Amoni	0'04-35000	2-4	K <sup>+</sup>	0-50°C
	Clorur	0'04-35000	2-4	I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	0-60°C
	Nitrat	0'2-60000	3-10	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0-50°C
pHoenix Electrode Co. [446]	Amoni	0'1-18000	4-10	K <sup>+</sup>	0-50°C
	Clorur	1'8-35500	2-12	S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0-80°C
	Nitrat	0'5-62000	2'5-11	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-55±3 mV/dec
Analytical Sensors, Inc. [447]	Amoniàc	0'02-17000	--	Tensioactius, substàncies humectants, amines volàtils	
Jenway [448]	Amoni	0'09-9000	0-8'5	K <sup>+</sup>	0-50°C
	Clorur	1-35500	1-12	I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	
	Nitrat	0'4-6200	2-11	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Polysens GmbH [449]	Amoni	1->1000	--	--	Exactitud >2%
	Clorur	3'5-5000	--	--	
	Nitrat	0'5->1000	--	--	
Advanced Sensor Technologies, Inc. [450]	Amoni	0'09-18000	2'5-9	consultar!	
	Clorur	0'35-35000	2-11	consultar!	
	Nitrat	0'62-62000	2-12	consultar!	
Crison [451]	Amoni	0'18-18000	4-7	Tensioactius catiónics, K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	0-50°C
	Clorur	0'18-35450	2-11	S <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	0-80°C
	Nitrat	0'62-62000	3-12	Tensioactius aniónics, SCN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0-50°C
ABB Kent-Taylor Ltd. [452]	Amoniàc	0'09-852	>12	Amines volàtils	5-40°C
	Clorur	0'35-35450	--	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ,	0-100°C
	Nitrat	3'1-6201	--	Cl <sup>-</sup>	5-40°C
Denver Instrument [453]	Amoniàc	0'01-17000	--	--	56±3 mV/dec
	Clorur	1'8-35000	--	--	-56±2 mV/dec
	Nitrat	0'5-62000	--	--	-57±2 mV/dec
Corning [454]	Amoniàc	0'017-17000	11-13	--	0-50°C
	Clorur	1'75-35000	2-11	--	0-80°C
	Nitrat	0'8-62000	2'5-11	--	0-50°C

## 2.6.2 Equips automàtics d'anàlisi

El mercat d'analitzadors de procés d'aigua i gas a Europa té previst una important expansió segons l'informe de Frost&Sullivan (Mountain View, CA) [455], amb un fort increment en el volum de moviment de capital: 495 del 1993 als 710 milions de dòlars del 2003. Aquest estudi d'estratègia de mercat confirma la recuperació després d'un curt període de recessió general i, un futur creixement nodrit per "unes normes més restrictives, el creixement econòmic i la necessitat de millorar l'eficiència dintre dels processos industrials".

El mercat dels analitzadors d'aigua és segmentat segons: conductivitat i pH/ORP, humitat, compostos específics, oxigen dissolt, i d'altres (incloent COT). Revisant les tendències de mercat l'informe manifesta que, "el mercat d'analitzadors per compostos específics domina ... [i]... aquest sector espera un increment en els seus beneficis durant el període de predicció". Els autors també avisen sobre el fet "que la maduresa dels dispositius de pH, ORP, conductivitat i humitat conduiran a una pèrdua de mercat". Les claus per a l'obtenció de beneficis econòmics es centren en un major grau d'automatització, una reducció de les emissions pol·luents i l'exportació dels equips a països amb una economia en desenvolupament. Els analitzadors de compostos específics, que tot just compten amb una quarta part d'aquest mercat, assoliran pràcticament una tercera part a partir d'una major acceptació per part de l'usuari final. Aquest increment provocarà la seva ascensió al liderat del sector dels mètodes de monitorització en aigua a costa dels analitzadors pH/ORP. Aquests mateixos autors, qualifiquen el mercat com "altament fragmentat, on els majors competidors només són capaços de mantenir la posició dominant en un o dos segments de productes".

En aquest mateix informe s'anota que "la tecnologia dels analitzadors d'aigua està canviant cap a analitzadors més petits amb una presentació més sofisticada de les dades i rutines de diagnosi. L'èmfasi en un major nombre de microprocessadors de control en els més petits analitzadors ha resultat en una major velocitat de resposta i un menor límit de detecció". Una altra àrea on s'han centrat molts esforços inclouen la necessitat de sensors més selectius i sensibles, amb capacitat d'autovalidació i autodetecció de fallada. I aquest és el punt d'entrada en aquest mercat per als elèctrodes selectius d'ions com podrien ser els descrits a la Taula II.5. Això es veu reflectit en un altre informe recent de MarketLine International Ltd. (London, England) [456] on destaca que les ventes d'analitzadors de procés basats en tècniques electroquímiques, "han crescut de forma molt important, d'acord amb el creixement assolit per aquest sector de mercat del control i instrumentació de procés". En coincidència amb l'anterior estudi remarca que "les millores tecnològiques, els nous productes, i una preocupació mediambiental i legislativa han assegurat la creixent demanda d'aquests productes". Les dos conclusions claus d'aquest segon informe són que "les noves (i dures) regulacions europees en matèria d'aigua potable han focalitzat les inversions en analitzadors de procés per ions específics ... [i] ... el mercat europeu d'analitzadors electroquímics de procés continuarà el seu creixement més ràpidament que la indústria general de control de procés". A aquest punt hi contribueix de forma molt important la legislació restrictiva i de control sobre la pol·lució aquàtica. Una tercera part de la demanda d'analitzadors "líquids"

prové de les companyies d'aigua i tractament d'aigua. Dintre d'aquest sector, el creixement previst per als analitzadors específics d'ions és molt important, amb una quota de mercat típica del 8%, que al 1993 era del 13%, i prevista del 22% al 2002.

Com es pot veure a partir de la descripció de mercats fins ara exposada, el futur és prometedor per a una sèrie d'equips que proven de conquerir, cobrint certes demandes, una porció d'un mercat en ple auge. La disponibilitat comercial d'analitzadors per a varis ions (cas concret de l'anàlisi d'aigua) és àmplia, amb una diversificació provinent de la metodologia d'anàlisi emprada, establint-se una forta competència entre les tècniques espectroscòpiques i electroquímiques, les dues tècniques de detecció més comunes.

La següent sèrie de taules pretén mostrar l'existència d'analitzadors comercials que amb unes característiques determinades són capaços de realitzar la determinació dels ions que en el present treball hem estudiat. Excepte en pocs casos, en cap moment s'incita a la comparació d'aquests equips i els que es pretén desenvolupar, simplement es vol situar aquests en el seu entorn comercial.

Taula II.6 Alguns analitzadors comercials d'ió amoni

Companyia	Model	Tècnica detecció	Característiques
ABB Instrumentation, Ltd. [452]	EIL8232	Potenciometria	Mesura gasosa desenvolupada per Kent-Taylor (1970). Tracta la mostra primer amb una solució complexant (reduir la duresa de la mostra) i després basifica la mostra. Interval de mesura: 0'05-1000 ppm $\text{NH}_4^+$ i repetitivitat del 2%, reproductibilitat del 3%. Temps de resposta inferior als 5 min. Pes de 35 Kg.
Timberline Instruments [457]	TL-550A	Conductimetria	El principi de difusió/conductivitat (patentat) proporciona resultats que no es veuen afectats per terbolesa, color o matèria sòlida (partícules). El temps per prendre la mostra és de 2 minuts. Pot derivar-se per a la determinació de nitrogen total o nitrat o nitrit (reducció amb zinc). Permet la quantificació de 50 ppb d'amoniac amb excel·lent reproductibilitat, mínim manteniment i llarg temps de vida.
Dr Bruno Lange GmbH [458]	AMTAX	Espectrofotometria	Mètode del blau d'indofenol. Dos intervals de mesura: 0'1-20'0 ppm $\text{NH}_4^+\text{-N}$ i 1'0-80'0 ppm $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . CV: 2%.
Isco-STIP, Inc. [459]	GENION 1 GENION 3	Potenciometria	Analitzador <i>on line</i> d'aigües residuals. Autocalibració diària amb un estàndard o dos. Elèctrode selectiu de gas. GENION 1: temps de resposta, 5 min.; interval de mesura, 0'3-10 ppm $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (configuració especial, baix interval, 10-1000 ppm $\text{NH}_4^+\text{-N}$ altes concentracions); límit de detecció, 0'3 ppm; reproductibilitat 2%. GENION 3: temps de resposta, 3 min.; interval de mesura, 0'1-50 ppm $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (0'1-1000 ppm); límit de detecció, 0'1 ppm; reproductibilitat, 4%. Tots dos tenen un pes de 65-70 Kg. Consum de reactiu: 100-110 mL/dia.
Zellweger Analytics [460]	AM 200	Espectrofotometria	Mètode espectroscòpic UV. Dos interval possibles de mesura 0-10 i 0-500 ppm $\text{NH}_4^+$ . Límit de detecció: 0'1 ppm $\text{NH}_4^+$ . Disposa d'un sistema d'autoneteja. Repetitivitat: $\pm 0'05$ ppm (a 0'5 ppm) i $\pm 0'1$ ppm (a 10 ppm). Un únic reactiu: NaOH al 10%. Cost de manteniment i operació mínim.

Taula II.6 Alguns analitzadors comercials d'ió amoni			
Companyia	Model	Tècnica detecció	Característiques
WTW [461]	A 101 ACL	Potenciometria	Detecció mitjançant elèctrode de pH. Es provoca la difusió basificant la mostra ( $\text{pH} < 12$ ) amb NaOH que incorpora EDTA per evitar la precipitació del calci. La membrana és de Tefló. Exactitud: $< 5\%$ . Temps de resposta inferior a 3 min. Interval lineal de mesura; 0'1-1000 ppm $\text{NH}_4^+$ -N. Pes de 70 Kg. Procés d'autoneteja i baix consum de reactius i patrons. Autocalibració amb dos punts.

Taula II.7 Alguns analitzadors comercials d'ió clorur			
Companyia	Model	Detecció	Característiques
Orion Research, Inc. [442]	1817	Potenciometria	Detecció mitjançant elèctrode selectiu d'ions. Interval de mesura: 0'1-100 ppm (més intervals disponibles). Exactitud de $\pm 0'1$ ppm o no superior al 10%. Temps de resposta (90%): 2 min. Autocalibració de dos punts. Requeriments de la mostra: alcalinitat $< 50$ ppm $\text{CaCO}_3$ , no pot contenir sulfit. Pes de 209 Kg.
Jenway [448]	PCLM3	Potenciometria	Existeixen dues versions, una industrial (504044) i una altra clínica (504043). Intervals de mesura: 10-999 ppm $\text{Cl}^-$ i 10-299 ppm $\text{Cl}^-$ respectivament. Volums d'injecció: 500 L i 20 o 100 L. Reproductibilitat de $\pm 3$ ppm i $< \pm 1'5\%$ . Pes de 3'1 Kg.
Analyticon Instr. Corp. [462]	SAT-210	Coulometria	Analitzador de laboratori. Determinació ràpida i fàcil del contingut salí i de clorur mitjançant elèctrode de plata. Temps de resposta inferior als 30 s.
Applikon [463]	ADI 2013	Potenciometria	Detecció mitjançant ESI. Metodologia d'addició estàndard dinàmica que proporciona una elevada exactitud. Equip per a l'anàlisi d'amoni, nitrat, fluorur, clorur, sulfur, cianur i sodi. Precisió superior a $\pm 2\%$ en més de dos dècades. Autocompensació per variacions de temperatura. Emmagatzema en memòria 100 valors. Molt baix consum. Autocalibració en un interval ajustable. Millores en un posterior model ADI 2040.
Environnement, S.A. [464]	ES 9020	Potenciometria	Sistema versàtil per a la determinació d'ions per ESI. Ajust automàtic de l'interval de mesura. Per clorur és de 0'05-200 ppm, amb una precisió de $\pm 5\%$ i temps d'anàlisi mínim de 4 min. (programable). La determinació es realitza per la metodologia de l'addició estàndard dinàmica. No cal filtrar, accepta partícules de fins a 5 mm.

Taula II.8 Alguns analitzadors comercials d'ió nitrat			
Companyia	Model	Detecció	Característiques
Dr Bruno Lange GmbH [458]	NITRATAX	Espectrofotometria	Absorció a l'UV. Interval de mesura 0'5-50 $\text{NO}_3^-$ -N o 0'1-200 ppm $\text{NO}_3^-$ . Temps de mesura 60 s i interval entre mesures 1 min. RSD del 2%.
Isco-STIP, Inc. [459]	GENION 5	Potenciometria	Interval de mesura: 0'1-1000 ppm $\text{NO}_3^-$ . Extensió de la mesura: 1:50. Preparació de la mostra amb un filtre vast que s'autoneteja. Reproductibilitat del 5%. Temps de mesura de 2 min. Consum de reactius 75 mL/dia. LD: 0'1 ppm $\text{NO}_3^-$ .
Isco-STIP, Inc. [459]	SPECTRON ( $\text{NO}_3^-$ )	Espectrofotometria	Temps de vida de la llampada: 10 anys. Intervals de mesura: 0'1-8 ppm o 1-50 ppm $\text{NO}_3^-$ . Temps de resposta: 6 min. Autocalibració diària amb dos patrons. Reproductibilitat: 5%. Cicle de mesura: 3 min. (mínim). LD: 0'1 ppm $\text{NO}_3^-$ (camí òptic 20 mm).

Companyia	Model	Detecció	Característiques
Zellweger Analytics [460]	NT 200	Espectrofotometria	Llarg interval d'estabilitat gràcies a la mesura per espectroscòpia UV, sense reactius i mesura en 5 s. No és necessari filtrar la mostra. Autonejeja. Interval de mesura: 0-250 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Repetitivitat <±0'3 ppm. Pes entre 13-18 Kg.
WTW [461]	N201 ACL	Espectrofotometria	Detecció en la regió de l'UV. Sistema poc sensible a efectes de matriu (no és necessària la filtració en mostres amb un baix nivell de matèria en suspensió). Autocalibració amb tres punts. Interval de mesura 1-200 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Correcció de fons. No requereix cap reactiu. La rutina de manteniment no ha de ser inferior a 6 mesos. Temps de resposta <60 s. Mesura contínua. Pes de 38 Kg.
Bran+Luebbe [465]	90S Ionometer	Potenciometria	Sistema per a la determinació potenciomètrica de nitrat o amoni amb elèctrode selectiu d'ions. Interval mínim de mesura 0-10 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> o màxim de 0-1000 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Ideal per a la mesura contínua en un ampli interval. La mostra es termostatitza amb una precisió de ±0'1°C.

Companyia	Model	Detecció	Característiques
ABB Instrumentation, Ltd. [452]	8242	Espectrofotometria	Interval de mesura: 0-60 ppm PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> amb una reproductibilitat inferior a ±5% o ±0'05 ppm. L'exactitud és de ±0'05 ppm (o 5%). Temps de resposta: 11 min. Interval de temperatura de la mostra: 5-55°C. Requeriments de manteniment mínims. Pes de 25 Kg.
Dr Bruno Lange GmbH [458]	PHOSPHAX	Espectrofotometria	Mètode del molibdat-vanadat. Intervals de mesura 0'1-15 ppm PO <sub>4</sub> -P o 0'05-15 ppm PO <sub>4</sub> -P. Temps de mesura 5-12 min. i interval entre mesures 5-10 min. Coeficient de variació del 2-3% i exactitud ±0'01 ppm. Disponible la versió SIGMATAX (mètode del blau de molibdè) amb un temps de resposta del 10 min, interval: 0'01-5 ppm PO <sub>4</sub> -P.
Isco-STIP, Inc. [459]	SPECTRON (PO <sub>4</sub> )	Espectrofotometria	Està disponible amb dos metodologies: groc i verd. La segona és per a l'aplicació en aigües amb interferència de coloració groga, a més de ser més sensible. L'analitzador permet la quasi-contínua monitorització. Les característiques de mesura les determina el mètode. <u>Groc</u> : Interval de mesura 0'05-8 ppm PO <sub>4</sub> -P o 2'0-100 ppm PO <sub>4</sub> -P amb un temps de resposta de 12 min, reproductibilitat del 2% i, consum de 97'5 mL/dia. Incorporant una etapa prèvia de digestió tèrmica de la mostra es pot determinar el fòsfor total (també disponible). <u>Verd</u> : Interval de mesura 10-300 ppb PO <sub>4</sub> -P o 500-3000 ppb PO <sub>4</sub> -P amb un temps de resposta de 6 min, reproductibilitat del 2%. El silicat no té cap efecte sobre l'exactitud de la mesura. Pes: 65-70 Kg en funció dels accessoris.
Zellweger Analytics [460]	8892 Phosphamat	Espectrofotometria	Permet la contínua monitorització de fosfat en un interval de mesura de 0-20 ppm PO <sub>4</sub> , amb autocalibració de dos punts. Guarda les dades de quatre mesos de mesures i realitza un estudi estadístic.
Bran+Luebbe [465]	90S Kolorimeter	Espectrofotometria	Mètode altament específic basat en un mètode oficial. Dissenyat per a la determinació de fosfat, ferro, alumini o manganès. Fosfat a l'interval de mesura mínim de 0-100 ppb PO <sub>4</sub> -P o màxim de 0-300 ppm PO <sub>4</sub> -P. Mínim manteniment de la cel la de mesura. Autocalibració.



Taula II.9 Alguns analitzadors comercials per a l'anió fosfat			
Companyia	Model	Detecció	Característiques
Hach Company [466]	Seria 5000	Espectrofotometria	És possible emprar dues metodologies: a l'interval baix de mesura 0-5 ppm PO <sub>4</sub> -P el de l'àcid ascòrbic, i el de molibdat-vanadat a l'interval 0-50 ppm PO <sub>4</sub> -P. Baix consum i simple manteniment. Continu autozero, sense bomba, poques parts mòbils.

Taula II.10 Altres analitzadors comercials d'interès que determinen dues o més espècies			
Companyia	Model/Espècies	Detecció	Característiques
Isco-STIP, Inc. [459]	SPECTRON (PO <sub>4</sub> /NO <sub>3</sub> ) (PO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> ) (NH <sub>4</sub> /NO <sub>3</sub> )	Espectrofotometria Potenciometria	(PO <sub>4</sub> /NO <sub>3</sub> ): Detecció espectrofotomètrica (mètode del groc) i potenciometria respectivament (simultània). Temps de resposta 6 min. Autocalibració de dos punts. Reproductibilitat de 2 i 5% i un consum de reactius de 98 i 75 mL/dia per fosfat i nitrat, respectivament. (PO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> ): Detecció espectrofotomètrica (mètode del groc) i potenciometria respectivament (simultània). Temps de resposta 6 min. Autocalibració de dos punts. Reproductibilitat de 2 i 4% i un consum de reactius de 98 i 110 mL/dia per fosfat i amoni respectivament. (NO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ): Detecció espectrofotomètrica (380-500 nm) i potenciometria respectivament. Temps de resposta 6 min. Autocalibració de dos punts. Reproductibilitat de 5 i 4% i un consum de reactius de 300 i 110 mL/dia per nitrat i amoni respectivament. El pes de tots ells és 65-70 Kg.
Applikon [463]	ADI 2040	Espectrofotometria Potenciometria	Analitzador de nutrients que pot determinar fosfat pel mètode del blau de molibdè, i amoníac i nitrat mitjançant ESI o mètode colorimètric. Tots tres mètodes es realitzen de forma automàtica, calibració dinàmica i amb cicles de validació. Té capacitat per emmagatzemar 300 valors. La freqüència d'anàlisi s'estableix per control remot o manualment. Una elevada tolerància vers la matèria sòlida. Si és necessari filtrar (amb mètodes colorimètrics) l'analitzador es subministra amb dispositiu de filtratge o precipitació
Bran+Luebbe [465]	Diamon (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> )	Espectrofotometria	Ofert com alternativa més econòmica a la sèrie d'analitzadors 90S en la monitorització d'aigua. Mesura de quatre canals de mostra. Permet el control remot des d'un centre de control amb un alt grau d'automatització. La mesura es basa en la quimiometria.

Com és lògic no s'han descrit tots els equips possibles sinó simplement una mostra representativa de tots ells, i cal tenir en compte que molts dels analitzadors són prou versàtils com per, a partir de petites modificacions, passar a determinar un altre ió (típic dels sistemes Applikon) [463]. Encara existeixen molts més equips d'anàlisi automàtic: de la firma comercial Seres [467] la sèrie 1000, 2000 i Spectroflux; de Tytronics Inc. [468] les sèries FPA 200 amb detecció per ESI i la sèrie FPA 800 de detecció colorimètrica; i FPM Analytics Inc. [469] amb la sèrie ANACHEM 2000 i 4000 per a l'anàlisi *on line* de processos. La companyia Staiger Mohilo [470] oferta equips per gairebé tots els ions aquí estudiats (família STAMOLYS) amb detecció espectrofotomètrica. També l'empresa Siemens [471] té en el mercat l'analitzador multiparamètric Aquascan amb l'opció d'incorporar un ESI. Menció a part per a O I Analytical [472], una empresa amb una forta

imbricació amb el FIA que presenta la sèrie d'analitzadors 300/3000 amb detecció espectrofotomètrica.

Cal realçar en aquest context, l'existència del que s'anomena mercat captiu. En un entorn on cada vegada anem més cap a la concentració empresarial, les empreses de tractament (potabilització i depuració) i distribució d'aigües han estat pioneres. Així, observem que en quasi tots els països europeus una o dues empreses cobreixen majoritàriament el mercat de tractament i distribució d'aigua. Com exemple, a França *Lyonnaise des Eaux* (ara *Suez Lyonnaise des Eaux*) cobreix entre el 70 i 80% del mercat mentre que a Espanya, Agbar copa el 40% del subministrament i tractament d'aigües. La dimensió d'aquestes empreses, els hi permet la constitució de *spin-off* dedicades a l'enginyerització de processos i el desenvolupament d'instrumentació per a consum intern, tant en el mercat bàsic/inicial d'aquests grups, com a les empreses aparegudes després de la seva expansió o penetració en d'altres mercats mundials (Llatinoamèrica, ...). Així *Lyonnaise des Eaux* (a través de Seres) o Agbar (mitjançant ADASA SISTEMAS, S.A.) han optat pel desenvolupament d'analitzadors automatitzats per al control de paràmetres químics indicadors de la qualitat de l'aigua en els diferents tipus de processos, que conformen el cicle integral de l'aigua. És en aquest context econòmic i de política empresarial on és possible plantejar la creació d'un grup de Recerca i Desenvolupament (R+D) estable on sigui possible definir una sèrie d'objectius a curt, mig i llarg termini i on es verifiqui una transferència tecnològica àgil.

## II. BIBLIOGRAFIA

- [1] D.D. Ridley. "Citation searches in on-line databases: possibilities and pitfalls". *Trends in Anal. Chem.*, **20** (2001): 1-10.
- [2] L.E. Romero Zuñiga. "¿Cómo realizar búsquedas eficaces en la red?". *Ingeniería Química*, **Octubre** (2000):183-186.
- [3] M. Valcárcel, M.D. Luque de Castro. "Análisis por Inyección en Flujo". Dpto. Química Analítica. Universidad de Cordoba. Cordoba (1984).
- [4] Traducció per A. Losada de la referència [3]. M. Valcárcel, M.D. Luque de Castro. "Flow-injection Analysis. Principles and Applications". J. Wiley & Sons, New York (1987).
- [5] J. Ruzicka, E.H. Hansen. "Flow-Injection Analysis". Second edition. J. Wiley & Sons, New York (1988).
- [6] B. Karlberg, G.E. Pacey. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. "Volume 10. Flow-Injection Analysis. A practical guide". Elsevier, Amsterdam (1989).
- [7] K.C. Koshy. "Flow injection analysis (FIA) -a new analytical technique". *Newsletter Chem. Soc. South Pacific*, **4** (1989): 3-6.
- [8] D.S. Mao. "New technique for simultaneous determinations in FIA". *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, **29** (1993): 311-313.

- [9] B. Hitzmann, A. Loehn, M. Arndt, R. Ulber, C. Mueller. "A new evaluation technique for FIA measurements: projective reference evaluation". *Anal. Chim. Acta*, **348** (1997): 161-166.
- [10] S. Tyacke. "What goes on inside cells". *Biomedical News*, **5** (1998): 6-7.
- [11] M. Novic, I. Berregi, A. Ríos, M. Valcárcel. "A new sample-injection/sample-dilution system for the flow-injection analytical technique". *Anal. Chim. Acta*, **381** (1999): 287-295.
- [12] E.B. van Akker, M. Bos, W.E. van der Linden. "Convection and diffusion in a micro-flow injection system". *Anal. Chim. Acta*, **373** (1998): 227-239.
- [13] A. Araújo, J.L.F.C. Lima, J. de Gracia, M. Poch, J. Alonso, J. Bartrolí, M. del Valle. "An integrated design strategy for flow injection analysis based on the coupling of mathematical modelling and optimization algorithms". *Anal. Chim. Acta*, **310** (1995): 289-296.
- [14] J. Li, G. Liu, H. Ma, T. Korenaga. "Effect of chemical diffusivity on the peak shapes in flow injection analysis with sample or reagent injection". *Anal. Chim. Acta*, **310** (1995): 329-336.
- [15] L.M.B.C. Álvares-Ribeiro, A.A.S.C. Machado. "Usefulness of ruggedness test in the validation of flow injection analysis systems". *Anal. Chim. Acta*, **355** (1997): 195-201.
- [16] J. de Gracia, A. Araújo, J.L.F.C. Lima, I. Villaescusa, M. Poch. "Application of natural computation techniques to optimal design of flow injection systems". *Anal. Chim. Acta*, **402** (1999): 275-283.
- [17] J.F. Tyson. "Flow injection analysis techniques for atomic-absorption spectrometry. A review". *Analyst*, **110** (1985): 419-429.
- [18] J.M. Harnly, G.R. Beecher. "Signal to noise ratios for flow injection atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **1** (1986): 75-78.
- [19] W.R.G. Baeyens, S.G. Schulman, A.C. Calokerinos, Y. Zhao, A.M. Garcia Campana, K. Nakashima, D. De Keukeleire. "Chemiluminescence-based detection: principles and analytical applications in flowing streams and in immunoassays". *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **17** (1998): 941-953.
- [20] M. Ishii, M. Yamada. "Chemical sensors using flow injection techniques with chemiluminescence detection". *J. Flow Injection Anal.*, **11** (1994): 154-168.
- [21] M. Aoyagi, Y. Yasumasa, A. Nishida. "Rapid spectrophotometric determination of total phosphorus in industrial wastewaters by flow injection analysis including a capillary digester". *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988): 229-237.
- [22] Z. Zhi-Qi, G. Lou-Jun, Z. Han-Ying, L. Qian-Guang. "Catalytic simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate with a FI system". *Anal. Chim. Acta*, **370** (1998): 59-63.
- [23] E. Lamparter, I. Lunkenheimer. "The use of flow injection analysis for the determination of active ingredient in pharmaceutical dosages". *GIT Fachz. Lab.*, **32** (1988): 215-219.
- [24] M.L. Viriot, B. Mahieuxe, M.C. Carre, J.C. Andre. "Fluorimetric determination of nitrate and nitrite". *Analisis*, **23** (1995): 312-319.
- [25] C. Fernández, A.J. Reviejo, J.M. Pingarrón. "Graphite-poly(tetrafluoroethylene) electrodes as electrochemical detectors in flowing systems". *Anal. Chim. Acta*, **314** (1995): 13-22.
- [26] E. Pungor, Z. Fehér, M. Váradi. "Hydrodynamic voltammetry". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9** (1980): 97-165.

- [27] S.J. Bauer, R.G. Cooks. "Performance of an ion trap mass spectrometer modified to accept a direct insertion membrane probe in analysis of low level pollutants in water". *Talanta*, **40** (1993): 1031-1039.
- [28] J.K. Aggarwal, M.B. Shabani, M.R. Palmer, K.V. Ragnarsdottir. "Determination of the rare-earth elements in aqueous samples at sub-ppt levels by inductively coupled plasma mass spectrometry and flow injection ICP-MS". *Anal. Chem.*, **68** (1996): 4418-4423.
- [29] E. Pungor, Z. Fehér, G. Nagy, K. Tóth, G. Horvai, M. Gratzl. "Injection techniques in dynamic flow-through analysis with electro analytical sensors". *Anal. Chim. Acta*, **109** (1979): 1-24.
- [30] K. Tóth, J. Fucskó, Z. Fehér, E. Pungor. "Potentiometric detection in flow analysis". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 359-370.
- [31] K. Cammann. "Flow injection analysis with electrochemical detection". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **329** (1988): 691-697
- [32] R.S. Schifreen, D.A. Hanna, L.D. Bowers, P.W. Carr. "Analytical aspects of immobilized enzyme columns". *Anal. Chem.*, **49** (1977): 1929-1939.
- [33] R.P. Sartini, E.A.G. Zagatto, C.C. Oliveira "Flow injection as a tool for teaching gravimetric analysis". *J. Chem. Educ.*, **77** (2009): 735-737.
- [34] M. Jurkiewicz, M. del Valle, S. Alegret, E. Martínez-Fàbregas. "Automated analytical biosystem for urea monitoring". *Anal. Chim. Acta*, **327** (1996): 243-251.
- [35] B.F. Reis, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia. "Environmentally friendly analytical chemistry through automation: comparative study of strategies for carbaryl determination with p-aminophenol". *Anal. Chim. Acta*, **392** (1999): 265-272.
- [36] J. Ruzicka, E.H. Hansen. "Flow-injection analysis. Principles, applications and trends". *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980): 19-44.
- [37] J. Ruzicka, E.H. Hansen. "Integrated microconduits for flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **161** (1984): 1-25.
- [38] J. Ruzicka. "Flow injection analysis. From test tube to integrated microconduits". *Anal. Chem.*, **55** (1983): 1040A-1053A.
- [39] B.H. van der Schoot, S. Jeanneret, A. van den Berg, N.F. de Rooij. "Micro-systems for flow-injection analysis". *Anal. Methods Instrum.*, **1** (1993): 38-42.
- [40] B.H. van der Schoot, S. Jeanneret, A. van den Berg, N.F. de Rooij. "Modular setup for a miniaturized chemical analysis system". *Sens. Actuators, B*, **15** (1993): 211-213.
- [41] D. Betteridge, W.C. Cheng, E.L. Dagless, P. David, T.B. Goad, D.R. Deans, D.A. Newton, T.B. Pierce. "An automated viscometer based on high-precision flow injection analysis. Part II. Measurements of viscosity and diffusion coefficients". *Analyst*, **108** (1983): 17-32.
- [42] D. Betteridge. "Flow injection analysis in the teaching laboratory". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **312** (1982): 441-443.
- [43] A. Ríos, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. "Determination of viscosity with an open-closed flow injection system". *Talanta*, **34** (1987): 915-919.

- [44] K. Cammann. "Working with ion-selective electrodes". Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [45] A.K. Covington (Ed.). "Ion-Selective Electrode Methodology". Volum I i II. (2<sup>a</sup> ed.). CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1980).
- [46] W.E. Morf. "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport". Elsevier, Amsterdam (1981).
- [47] E. Pungor (Ed.). Analytical Chemistry Symposia Series. "Volume 8. Ion-selective electrodes". Elsevier Scientific, Amsterdam (1981).
- [48] E. Pungor. "How to understand the response mechanism of ion selective electrodes". *Talanta*, **44** (1997): 1505-1508.
- [49] J. Koryta. "Ions, electrodes and membranes". J. Wiley & Sons, New York (1982).
- [50] Y. Umezawa. "Handbook of ion-selective electrodes: selectivity coefficients". CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1990).
- [51] J.W. Ross. "Calcium-selective electrode with liquid ion-exchanger". *Science*, **156** (1967): 1378-1379.
- [52] M.S. Frant, J.W. Ross. "Electrode for sensing fluoride ion activity in solution". *Science*, **154** (1966): 1553-1555.
- [53] J. Havas. "Ion- and molecule-selective electrodes in biological systems". Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [54] J. Wang. "Electroanalytical techniques in clinical chemistry and laboratory medicine". VCH Publishers Inc., New York (1988).
- [55] T.S. Ma, S.S.M. Hassan. Organic analysis using ion-selective electrodes. "Volume 2. Applications and experimental procedures". Academic Press Inc., London (1982).
- [56] K.N. Mikhelson. "Ion selective electrodes in PVC matrix". *Sens. Actuators, B*, **18** (1994): 31-37.
- [57] J. Ruzicka, C.G. Lamm. "Selectrode-The universal ion selective solid-state electrode. Part I. Halides". *Anal. Chim. Acta*, **54** (1971): 1-12.
- [58] J.D. Czaban, G.A. Rechnitz. "Solid state ion selective microelectrodes for heavy metals and halides". *Anal. Chem.*, **45** (1973): 471-474.
- [59] O. Aström. "Single-point titration. Part 4. Determination of acids and bases with flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **105** (1979): 67-75.
- [60] C. Hongbo, E.H. Hansen, J. Ruzicka. "Evaluation of critical parameters for measurement of pH by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **169** (1985): 209-220.
- [61] W. Davison, T.R. Harbison. "Transient responses of glass electrodes in dilute solutions and freshwaters". *Analyst*, **113** (1988): 1537-1540.
- [62] T.E. Edmonds, G. Goutts. "Flow injection analysis system for determining soil pH". *Analyst*, **108** (1983): 1013-1017.
- [63] M. Trojanowicz, T. Krawczynski, V. Krawczyk, W. Augustyniak. "Simple antilog converter for conventional and flow-injection measurements with ion-selective electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **207** (1988): 325-330.
- [64] W. Frenzel. "Ion-selective electrodes in flow-injection analysis. Improved performance and unique

- applications". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **329** (1988): 698-700.
- [65] E. Pungor, K. Tóth, A. Hrab'czy-Pall. "Application of ion-selective electrodes in flow injection analysis". *Trends in Anal. Chem.*, **3** (1984): 28-30.
- [66] W. Frenzel. "Enhanced performance of ion-selective electrodes in flow injection analysis: non-nernstian response, indirect determination, differential detection and modified reverse flow injection analysis". *Analyst*, **113** (1988): 1039-1046.
- [67] S.J. Chalk. "The flow analysis database on the World Wide Web". *Talanta*, **45** (1998): 591-603.
- [68] <http://www.fia.unf.edu>
- [69] E. Pungor, Z. Fehér, G. Nagy, K. Tóth. "The use of precipitate based silicone rubber ion-selective electrodes and silicone rubber based graphite voltammetric electrodes in continuous analysis". *Analyst*, **99** (1974): 699-708.
- [70] G. Nagy, E. Pungor. "Enzyme electrodes. Application of a voltammetric L-amino acid enzyme electrode to analysis in flowing solutions". *Hung. Sci. Instrum.*, **32** (1975): 1-10.
- [71] E. Lindner, K. Tóth, E. Pungor, T.R. Berube, R.P. Buck. "Switched wall jet for dynamic response measurements". *Anal. Chem.*, **59** (1987): 2213-2216.
- [72] R.A. Llenado, G.A. Rechnitz. "Ion-electrode based automatic glucose analysis system". *Anal. Chem.*, **45** (1973): 2165-2170.
- [73] M. Mascini, G. Palleschi. "Determination of L-aminoacids and alcohols with oxidase enzymes and a tubular iodide-selective electrode". *Anal. Chim. Acta*, **100** (1978): 215-221.
- [74] G. Horvai, E. Pungor. "Comparative study on the precision of potentiometric techniques applied with ion-selective electrodes. 3. Potentiometric titrations". *Anal. Chim. Acta*, **116** (1980): 87-92.
- [75] F. Zuther, B. Ross, K. Cammann. "Differential flow-injection potentiometry with double sensitivity using one ion-selective membrane". *Anal. Chim. Acta*, **313** (1995): 83-87.
- [76] G.C. Moses, R.J. Thibert, T.F. Draisey. "Continuous-flow analysis of ammonia in perchloric acid supernate of blood or plasma using an ammonia-selective electrode". *J. Clin. Pathol.*, **31** (1978): 1207-1211.
- [77] J.D. Czaban. "Electrochemical sensors in clinical chemistry: yesterday, today, tomorrow". *Anal. Chem.*, **57** (1985): 345A-356A.
- [78] E. Bakker, D. Diamond, A. Lewenstam, E. Pretsch. "Ion sensors: current limits and new trends". *Anal. Chim. Acta*, **393** (1999): 11-18.
- [79] E. Howard Taylor (ed.). *Chemical Analysis: A series of monographs on Analytical Chemistry and its applications*. "Volume 106: Clinical analysis". J. Wiley & Sons, New York (1989).
- [80] W.E. van der Linden, M. Bos, A. Bos. "International symposium on electroanalysis in biomedical, environmental and industrial sciences. Arrays of electrodes for multicomponent analysis". *Anal. Proc.*, **26** (1989): 329-331.
- [81] R.E. Clement, P.W. Yang, C.J. Koester. "Environmental analysis". *Anal. Chem.*, **69** (1999): 257R-292R.
- [82] H. Hara, C.C. Huang. "Buffer composition suitable for determining very low fluoride concentrations using a fluoride ion-selective electrode and its application to the continuous analysis of rain water". *Anal. Chim.*

- Acta*, **338** (1997): 141-147.
- [83] R. Kalvoda (ed.). "Electroanalytical methods in chemical and environmental analysis". Plenum Press, New York (1987).
- [84] H. Vela, R.A.S. Lapa, J.L.F.C. Lima, E. Barrado. "Potentiometric determination of chloride in parenteral and haemodialysis solutions by FIA". *Farmaco*, **52** (1997): 127-130.
- [85] R.-I. Stefan, G.-E. Baiulescu, H.Y. Aboul-Enein. "Ion selective membrane electrodes in pharmaceutical analysis". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27** (1997): 307-321.
- [86] V.V. Cosofret, R.P. Buck. "Recent advances in pharmaceutical analysis with potentiometric membrane sensors". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24** (1993): 1-58.
- [87] S.S.M. Hassan, S.A.M. Marzouk. "Sequential flow-injection potentiometry determination of iodide and iodine in povidone iodine pharmaceuticals". *Electroanalysis*, **5** (1993): 855-861.
- [88] E.H. Hansen, J. Ruzicka. "Flow injection analysis is already a routine tools in Brazil". *Trends in Anal. Chem.*, **2** (1983): 5.
- [89] E.H. Hansen, J. Ruzicka, A.K. Ghose. "Rapid determination of nitrogen containing compounds by flow-injection potentiometry". *Soil Nitrogen Fert. Pollut. Proc. Rep. Res. Coord Meet. published, 1980 at Vienna*: 77-91.
- [90] E.A.G. Zagatto, F.J. Krug, S.S. Joergensen. "Application of flow-injection analysis in agricultural and environmental analysis". *Pract. Spectros.*, **7** (1989): 225-257.
- [91] W.E. van der Linden. "Flow injection analysis in on-line process control". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 91-101.
- [92] K.J. Clevett. "Process analyzer maintenance and training (Tutorial)". *Process Control Qual.*, **3** (1992): 185-194.
- [93] M.T. Riebe, D.J. Eustace. "Process analytical chemistry. An industrial perspective". *Anal. Chem.*, **62** (1990): 65A-71A.
- [94] M.S. Frant. "Historical perspective: History of the early commercialization of ISEs". *Analyst*, **119** (1994): 2293-2301.
- [95] M.S. Frant. "Where did ion selective electrodes come from?. The story of their development and commercialization". *J. Chem. Educ.*, **74** (1997): 159-166.
- [96] Y. Zhang, J. Wu, E. Wang. "Rare earth ion-selective electrodes". *Electroanalysis*, **5** (1993): 863-867.
- [97] W.H. Chan, W.M. Lee, C.L. Foo, W.K. Tang. "ISE in organic analysis -determination of vanillin by a vanillate selective electrode". *Analyst*, **112** (1987): 845-848.
- [98] E.M. Elnemma, M.A. Hamada. "Plastic membrane electrodes for the potentiometric determination of codeine in pharmaceutical preparations". *Mikrochim. Acta*, **126** (1997): 147-151.
- [99] E. Bakker, E. Pretsch. "Potentiometry at trace levels". *Trends in Anal. Chem.*, **20** (2001): 11-19.
- [100] A.-G. Li, Z.-J. Zhang, Y.-G. Wu, H.-Y. An, R.M. Izatt, J.S. Bradshaw. "The synthesis of bis(benzo-15-crown-5) derivatives and their use in potassium-PVC membrane electrodes". *J. Heterocyclic Chem.*, **15** (1993): 317-327.



- [101] K. Kimura, K. Tatsumi, M. Yokoyama, M. Ouchi, M. Mocerino. "Remarkable thallium(I) selectivity for ion sensors based on PI-coordination of calix[4]arene neutral carriers". *Anal. Comm.*, **36** (1999): 229-230.
- [102] S. Nishizawa, P. Bühlmann, K.P. Xiao, Y. Umezawa. "Application of bis-thiourea ionophore for an anion selective electrode with a remarkable sulfate selectivity". *Anal. Chim. Acta*, **358** (1998): 35-44.
- [103] P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker. "Carrier-based ISEs and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors". *Chem. Rev.*, **98** (1998): 1593-1687.
- [104] U. Oesch, W. Simon. "Life time of neutral carrier based ion-sensitive liquid membrane electrodes". *Anal. Chem.*, **52** (1980): 692-700.
- [105] O. Dinten, U.E. Spichiger, N. Chaniotakis, P. Gehrig, B. Rusterholz, W.E. Morf, W. Simon. "Lifetime of neutral-carrier liquid membranes in aqueous samples and blood and the lipophilicity of membrane components". *Anal. Chem.*, **63** (1991): 596-603.
- [106] G. Högg, O. Lutze, K. Cammann. "Novel membrane material for ion-selective field-effect transistors with extended lifetime and improved selectivity". *Anal. Chim. Acta*, **335** (1996): 103-109.
- [107] H. Hara, O. Mitani, S. Okazaki. "Alternate sample/standard exchange method using a pair of identical ISE's for the improvement of precision in an automated potentiometric analysis system". *Analyst*, **114** (1989): 923-927.
- [108] T. Zwickl, T. Sokalski, E. Pretsch. "Steady-state model calculations predicting the influence of key parameters on the lower detection limit and ruggedness of solvent polymeric membrane ISEs". *Electroanalysis*, **11** (1999): 673-680.
- [109] E. Lindner, R.E. Gyurcsányi, R.P. Buck. "Tailored transport through IS membranes for improved detection limits and selectivity coefficients". *Electroanalysis*, **11** (1999): 695-702.
- [110] J. Janata. "Twenty years of ion-selective field-effect transistors". *Analyst*, **119** (1994): 2275-2278.
- [111] A.U. Ramsing, J. Ruzicka, J. Janata, M. Levy. "Miniaturization in analytical chemistry. A combination of flow injection analysis and ion-sensitive field-effect transistors for determination of pH, potassium and calcium". *Anal. Chim. Acta*, **118** (1980): 45-52.
- [112] G.J. Moody, J.M. Slater, J.D.R. Thomas. "Membrane design and photocuring encapsulation of flatpack based ion-sensitive field-effect transistors". *Analyst*, **113** (1988): 103-108.
- [113] H.B. Cui. "Atropinium scopolaminum integrated micro-conduits in a potentiometric analytical system". *Talanta*, **40** (1993): 1445-1448.
- [114] H.B. Cui, J. Sun. "Potassium sodium chloride integrated micro-conduits in a potentiometric analytical system". *Talanta*, **38** (1991): 989-993.
- [115] H.B. Cui, F. Cong, J.Y. Yun, Z.Y. Jiang. "Preparation and application of integrated microconduit ion-selective electrodes". *Fenxi Huaxue*, **20** (1992): 790-793.
- [116] P.W. Alexander, T. Dimitrakopoulos, D.B. Hibbert. "Operational assessment of a potentiometric eight-sensor flow cell in a portable flow injection analyser". *Field Anal. Chem. Technol.*, **1** (1996): 31-37.
- [117] J.J. Harrow, J. Janata, R.L. Stephen, W.J. Kolff. "Portable system for simultaneous measurements of blood electrolytes". *Proc. Eur. Dial. Transplant Assoc.*, **17** (1980): 179-185.

- [118] L.K. Shpigun, O.V. Bazanova, N.M. Kuz'min. "Flow-injection analysis. Potentiometric determination of copper(II) in waters". *Zh. Anal. Khim.*, **43** (1988): 2200-2205.
- [119] A.J. Frend, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, B.J. Birch. "Flow-injection analysis with tubular membrane ion-selective electrodes in the presence of anionic surfactants". *Analyst*, **108** (1983): 1357-1364.
- [120] J. Alonso, J. Bartrolí, M. del Valle, M. Escalada, R. Barber. "Sandwich techniques in flow-injection analysis. I. Continuous re-calibration techniques for process control". *Anal. Chim. Acta*, **199** (1987): 191-196.
- [121] R.Y. Xie, G.D. Christian. "Serum lithium analysis by coated-wire lithium ion-selective electrodes in a flow-injection analysis dialysis system". *Anal. Chem.*, **58** (1986): 1806-1810.
- [122] B.L. De Backer, L.J. Nagels, L. J, F.C. Alderweireldt, P.P. Van Bogaert. "Liquid-chromatographic determination of acids and anions using liquid-membrane ion-selective electrodes in a potentiometric flow-through detector". *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993): 449-456.
- [123] C. Puig-Lleixà, J. Bartrolí, M. del Valle, D. Montlló, A. Tomico. "Determination of monochloroacetic acid using a flow-injection system featuring a flow through ISE and an ion-exchange column for the minimization of interference by chloride". *Anal. Chim. Acta*, **359** (1998): 311-320.
- [124] J.F. van Staden. "Flow injection determination of inorganic bromide in soils with a coated tubular solid-state bromide-selective electrode". *Analyst*, **112** (1987): 595-599.
- [125] B. Fleet, H. von Storp. "Analytical evaluation of a cyanide ISE under flow-stream conditions". *Anal. Chem.*, **43** (1971): 1575-1581.
- [126] T.P. Lynch. "Determination of free cyanide in mineral leachates". *Analyst*, **109** (1984): 421-423.
- [127] M. Jurkiewicz, S. Alegret, J. Almirall, M. García, E. Fàbregas. "Development of a biparametric bioanalyser for creatinine and urea. Validation of the determination of biochemical parameters associated with hemodialysis". *Analyst*, **123** (1998): 1321-1327.
- [128] M. Jurkiewicz, S. Solé, J. Almirall, M. García, S. Alegret, E. Martínez-Fàbregas. "Validation of an automatic urea analyser used in the continuous monitoring of hemodialysis parameters". *Analyst*, **121** (1996): 959-964.
- [129] I. Papaefstathiou, M.T. Tena, M.D. Luque de Castro. "Online pervaporation separation process for the potentiometric determination of fluoride in dirty samples". *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995): 246-252.
- [130] T. Dimitrakopoulos, P.W. Alexander, T.B. Hibbert, L. Cherkson, J. Morgan. "A portable flow-injection analyzer for use with ISEs". *Electroanalysis*, **7** (1995): 1118-1120.
- [131] Q. Chang, E. Meyerhoff. "Membrane-dialyzer injection loop for enhancing the selectivity of anion-responsive liquid-membrane electrodes in flow-injection. Part 2. A selective sensing system for salicylate". *Anal. Chim. Acta*, **186** (1986): 81-90.
- [132] S. Martínez-Barrachina, J. Alonso, Ll. Matia, R. Prats, M. del Valle. "Determination of trace levels of anionic surfactants in river water and waste water by a flow-injection analysis system with online preconcentration and potentiometric detection". *Anal. Chem.*, **71** (1999): 3684-3691.
- [133] K. Brunt. "Rapid determination of sulfide in waste waters by continuous flow analysis and gas diffusion and a potentiometric detector". *Anal. Chim. Acta*, **163** (1984): 293-297.
- [134] I.A. Gur'ev, L.F. Zyuzina, A.A. Shabarin. "Flow-injection determination of cationic surfactants". *Zavodskaya Laboratoriya, Diagnostica Materialov*, **64** (1998): 3-5.

- [135] X. Yang, D.B. Hibbert, P.W. Alexander. "Flow injection potentiometry by PVC-membrane electrodes with substituted azacrown ionophores for the determination of lead(II) and mercury(II) ions". *Anal. Chim. Acta*, **372** (1998): 387-398.
- [136] F.J. Krug, J. Ruzicka, E.H. Hansen. "Determination of ammonia in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis". *Analyst*, **104** (1979): 47-54.
- [137] E.A.G. Zagatto, A.O. Jacintho, B.F. Reis, F.H. Bergamin. "Ion-exchange in flow injection analysis. Determination of ammonium ions at the  $\mu\text{g/L}$  level in natural waters with pulsed Nessler's reagent". *Anal. Chim. Acta*, **117** (1980): 81-89.
- [138] F.J. Krug, B.F. Reis, M.F. Giné, E.A.G. Zagatto, J.R. Ferreira, A.O. Jacintho. "Zone trapping in flow injection analysis. Spectrophotometric determination of low levels of ammonium ion in natural waters". *Anal. Chim. Acta*, **151** (1983): 39-48.
- [139] J. Slanina, F. Bakker, A. Bruyn-Hes, J.J. Mols. "A computer-controlled multichannel continuous flow analysis system applied to the measurement of nitrate, chloride and ammonium ions in small samples of rain water". *Anal. Chim. Acta*, **113** (1980): 331-342.
- [140] W.E. van der Linden. "Membrane separation in flow injection analysis. Gas diffusion". *Anal. Chim. Acta*, **151** (1983): 359-369.
- [141] M. van Son, R.C. Schothorst, G. den Boef. "Determination of total ammoniacal nitrogen in water by flow injection analysis and a gas diffusion membrane". *Anal. Chim. Acta*, **153** (1983): 271-275.
- [142] K.G. Schick. "High speed, on-stream acid-base titration utilizing flow injection analysis". *Adv. Instrum.*, **39** (1984): 279-285.
- [143] H.E.H. Seuren-Jacobs, H. Beadenhuijsen. "Determination of total  $\text{CO}_2$  in plasma by automated flow-injection analysis". *Clin. Chem.*, **25** (1979): 443-445.
- [144] S. Motomizu, K. Toei, T. Kuwaki, M. Oshima. "Gas-diffusion unit with tubular microporous poly(tetrafluoroethylene) membrane for flow-injection determination of carbon dioxide". *Anal. Chem.*, **59** (1987): 2930-2932.
- [145] G.P. Wu, A.M.G. MacDonald. "An automated flow-injection diffusion method for the spectrophotometric determination of fluoride". 9th International Symposium on Microchemical Techniques. Amsterdam, Holanda (1983).
- [146] E. Figuerola, A. Florido, M. Aguilar, J. de Pablo, S. Alegret. "Sequential flow-injection determination of cyanide and weak metal-cyanide complexes with flow-through heterogeneous membrane electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **215** (1988): 283-288.
- [147] M.R. Straka, G. Gordon, G.E. Pacey. "Residual aqueous ozone determination by gas diffusion flow injection analysis". *Anal. Chem.*, **57** (1985): 1799-1803.
- [148] M. Granados, S. Maspoch, M. Blanco. "Determination of sulphur dioxide by flow injection analysis with amperometric detection". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 445-451.
- [149] D.A. Hollowell, J.R. Gordon, G.E. Pacey. "Selective chlorine dioxide determination using gas-diffusion flow injection analysis with chemiluminescent detection". *Anal. Chem.*, **58** (1986): 1524-1527.
- [150] D.A. Hollowell, G. Gordon, G.E. Pacey. "Selective determination of chlorine dioxide using gas-diffusion flow

- injection analysis". *Anal. Chem.*, **57** (1985): 2851-2854.
- [151] T. Anfalt, G. Svenson. "Rapid determination of ammonia in whole blood and plasma using flow injection analysis". *Clin. Chim. Acta*, **119** (1982): 7-14.
- [152] Y.M. Fraticelli, M.E. Meyerhoff. "Flow injection determination of ammonia-N using polymer membrane electrode-based gas sensing system". *Anal. Lett.*, **14** (1981): 415-432.
- [153] F. Oshima. "Flow injection analysis of ammonium nitrogen in environmental waters". *Fukuoka Kyoiku Daigaku Kiyo*, **31** (1981): 57-65.
- [154] S.W. Wilason, K.S. Johnson. "Rapid, highly sensitive technique for the determination of ammonia in seawater". *Mar. Biol.*, **91** (1986): 285-290.
- [155] J.P. Hart, A.K. Abass, D.C. Cowell, A. Chappel. "Development of a disposable amperometric  $\text{NH}_4^+$  biosensor based on a chemically modified screen-printed carbon electrode coated with glutamate dehydrogenase, 2-oxoglutarate, and NADH". *Electroanalysis*, **11** (1999): 406-411.
- [156] T. Aoki, S. Fukuda, Y. Hosoi, H. Mukai. "Rapid flow injection analysis method for successive determination of ammonia, nitrite, and nitrate in water by gas-phase chemiluminescence". *Anal. Chim. Acta*, **349** (1997): 11-16.
- [157] C. Pasquini, L. Cardoso de Faria. "Flow injection determination of ammonia in Kjeldahl digests by gas diffusion and conductimetry". *Anal. Chim. Acta*, **193** (1987): 19-27.
- [158] A.G. Fogg, A.Y. Chamsi, A.A. Barros, J.O. Cabral. "Flow injection voltammetric determination of hypochlorite and hypobromite as bromine by injection into an acidic bromide eluent and the indirect determination of ammonia and hydrazine by reaction with an excess of hypobromite". *Analyst*, **109** (1984): 901-904.
- [159] A. Ríos, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. "Simultaneous flow-injection fluorometric determination of ammonia and hydrazine with a novel mode of forming pH gradients". *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986): 139-145.
- [160] S. Sasaki, Y. Ando, M. Dejima, Y. Arikawa, I. Karube. "A fluorescence-based sensor for ammonium and nitrate". *Anal. Lett.*, **31** (1998): 555-567.
- [161] G. Schwedt, D. Laue. "Comparison of methods in analytical practice. 2. Determination of ammonium in water". *Chem. Labor Betr.*, **48** (1997): 12-14.
- [162] W.N. Opdycke, S.J. Parks, M.E. Meyerhoff. "Polymer-membrane pH electrodes as internal elements for potentiometric gas-sensing systems". *Anal. Chim. Acta*, **155** (1983): 11-20.
- [163] M.S. Ghauri, J.D.R. Thomas. "Evaluation of an ammonium ionophore for use in PVC membrane ion selective electrodes: solvent mediator effects". *Analyst*, **119** (1994): 2323-2326.
- [164] T. Katsu, D. Xu, K. Tsuji, T. Nagamatsu. "Tris(2-ethylhexyl)phosphate and tricresylphosphate as new neutral carriers for organic ammonium ion selective membrane electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **354** (1997): 301-305.
- [165] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch. "Carrier-based ion selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics". *Chem. Rev.*, **97** (1997): 3083-3132.
- [166] K. Suzuki, K. Tohda. "Potentiometric ion sensors based on natural carboxylic polyether ionophores and their derivatives". *Trends in Anal. Chem.*, **12** (1993): 287-296.

- [167] R. Lane, S. McLeod, C.W.K. Chow, D.E. Davey, D.E. Mulcahy. "On-line microdistillation-based preconcentration technique for ammonia measurement". *Analyst*, **122** (1997): 1549-1552.
- [168] F. Deyhimi. "A method for the determination of potentiometric selectivity coefficients of ion selective electrodes in the presence of several interfering ions". *Talanta*, **50** (1999): 1129-1134.
- [169] I. Papaefstathiou, M.D. Luque de Castro. "Nitrogen speciation analysis in solid samples by integrated pervaporation and detection". *Anal. Chim. Acta*, **354** (1997): 135-142.
- [170] B.A. Petersson. "Enzymic determination of urea in undiluted whole blood by flow-injection analysis using an ammonia ion-selective electrode". *Anal. Chim. Acta*, **209** (1988): 239-248.
- [171] G. Schulze, C.Y. Liu, M. Brodowski, O. Elsholz, W. Frenzel, J. Müller. "Different approaches to the determination of ammonium ions at low levels by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988): 121-136.
- [172] H. Shen, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall. "The application of a chemical sensor array detector in ion chromatography for the determination of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in water samples". *Analyst*, **123** (1998): 2181-2184.
- [173] D.M. Pranis, M.E. Meyerhoff. "Continuous monitoring of ambient ammonia with a membrane-electrode-based detector". *Anal. Chem.*, **59** (1987): 2345-2350.
- [174] F.J. Sáez de Viteri, D. Diamond. "Ammonium detection using a ISE array in flow injection analysis". *Electroanalysis*, **6** (1994): 9-16.
- [175] J.M.C.S. Magalhaes, F. Céspedes, S. Alegret, A.A.S.C. Machado. "Study of the temperature behaviour of all-solid state nonactin ammonium electrodes with PVC membrane applied to graphite-epoxy supports of varied composition". *Anal. Chim. Acta*, **355** (1997): 241-247.
- [176] W. Frenzel, C.-Y. Liu. "Potentiometric and conductometric determination of ammonium by gas-diffusion flow injection analysis". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **342** (1992): 276-280.
- [177] H.L. Lee, M.E. Meyerhoff. "Comparison of tubular polymeric pH and ammonium ion electrodes as detectors in the automated determination of ammonia". *Analyst*, **110** (1985): 371-376.
- [178] M.E. Meyerhoff. "Polymer membrane electrode based potentiometric ammonia gas sensor". *Anal. Chem.*, **52** (1980): 1532-1534.
- [179] H. Shen, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall. "Determination of ammonia in wastewaters containing high concentrations of surfactants by flow injection potentiometry with on-line sample clean-up". *Anal. Chim. Acta*, **367** (1998): 193-199.
- [180] A.R. Lister. "Ammonium ion determination using a flow-through ion-selective electrode in continuous-flow analysis. 1. Conventional application using a pH meter and chart recorder". *U.K. At. Energy Res. Establ.*, **12435 r(12435)** (1987): 10.
- [181] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, E. Martínez-Fàbre gas. "Flow injection system for on-line potentiometric monitoring of ammonia in freshwater streams". *Analyst*, **114** (1989): 1443-1447.
- [182] H. Shen, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall. "Determination of ammonia in waste waters by a differential pH method using flow injection potentiometry and a nonactin-based sensor". *Analyst*, **122** (1997): 89-93.
- [183] H. Hara, A. Motoike, S. Okazaki. "Continuous-flow determination of low concentrations of ammonium ions

- using a gas dialysis concentrator and a gas electrode detector system". *Analyst*, **113** (1988): 113-115.
- [184] H. Hara, A. Motoike, S. Okazaki. "Alternate washing method for flow-through determination of ammonium ions using an ammonia gas electrode". *Anal. Chem.*, **59** (1987): 921-926.
- [185] H. Hara, S. Matsumoto. "Continuous-flow system for the accurate determination of low concentrations of ammonium ions using a gas-permeable poly(tetrafluoroethylene) tube decontaminator and an ammonia gas-sensing membrane electrode". *Analyst*, **119** (1994): 1839-1842.
- [186] A. Izquierdo, P. Linares, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. "Determination of ammonia and urea in water by flow injection analysis". *Quím. Anal.*, **8** (1989): 473-483.
- [187] M. Borgarello, M.L. Balconi, R. Ferraroli, F. Realini, F. Sigon. "Flow injection analysis for power plants: Evaluation of detectors for the determination of control parameters in conditioned water-steam cycles". *Anal. Chim. Acta*, **234** (1990): 167-173.
- [188] B.O. Palsson, M.E. Meyerhoff, M.A. Trojanowicz, B.Q. Shen. "Simultaneous determination of ammonia nitrogen and L-glutamine in bioreactor media using flow injection". *Analyst*, **118** (1993): 1361-1365.
- [189] W. Han, L. Fan. "Ion-selective electrode-flow injection analysis". *Fenxi Huaxue*, **14** (1986): 387-390.
- [190] G. Schweft, D. Laue. "Comparison of methods in analytical practice. 2. Determination of ammonium in water". *Chem. Labor Betr.*, **48** (1997): 12-14.
- [191] M.L. Balconi, R. Ferraroli, F. Realini, F. Sigon. "Applications of flow injection analysis in a power plant determination of pH, ammonia and hydrazine in an AVT-conditioned water steam cycle". *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988): 367-374.
- [192] J. Slanina, F. Bakker, A.G. Bruijn-Hes, J.J. Möls. "Fast determination of nitrate in small samples of rain and surface waters by means of UV spectrophotometry and flow injection analysis". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **289** (1978): 38-40.
- [193] M. Yaqoob, M. Masoom. "UV-spectrophotometric flow injection determination of nitrate using on-line charcoal column". *J. Chem. Soc. Pak.*, **14** (1992): 241-243.
- [194] P. Estrada. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. (Traducció de la 17a Edició original). Madrid: Díaz de Santos (1992).
- [195] S. Williams. "Nitrogen (nitrate) in water". *Official Methods of Analysis of the Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **14** (1984): 624.
- [196] F.L. Fisher, E.R. Ibert, H.F. Beckman. "Inorganic nitrate, nitrite, or nitrate-nitrite. Rapid colorimetric determination of microgram quantities in aqueous solution". *Anal. Chem.*, **30** (1958): 1972-1974.
- [197] H. Barnes. "Modified 2,4-xyleneol method for nitrate estimation.". *Analyst*, **75** (1950): 388-391.
- [198] F. Bosch Serrat. "New colorimetric method for the determination of nitrate ion in water and chemicals using resorcinol". *Quím. Anal.*, **17** (1998): 121-124.
- [199] J.F. van Staden, A.E. Joubert, H.R. van Vliet. "Flow injection determination of nitrate in natural water with copper and copperized cadmium tubes in the reaction manifold system". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **325** (1986): 150-152.
- [200] L. Andersson. "Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection

- analysis". *Anal. Chim. Acta*, **110** (1979): 123-128.
- [201] K.S. Johnson, R.L. Petty. "Determination of nitrate and nitrite in seawater by flow injection analysis". *Limnol. Oceanogr.*, **28** (1983): 1260-1266.
- [202] A. Al-Wehaid, A. Townshend. "Spectrophotometric flow injection determination of nitrate based on reduction with titanium(III) chloride". *Anal. Chim. Acta*, **186** (1986): 289-294.
- [203] A. Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton (Editors). *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA). 17 th Edition. Washington (1989).
- [204] R.C. Schothorst, J.M. Reijn, H. Poppe, G. Den Boef. "The application of strongly reducing agents in flow injection analysis. I. Chromium(II) and vanadium(II)". *Anal. Chim. Acta*, **145** (1983): 197-201.
- [205] A.J. Kempers, A.G. Luft. "Re-examination of the determination of environmental nitrate by reduction with hydrazine". *Analyst*, **113** (1988): 1117-1120.
- [206] B.C. Madsen. "Utilization of flow injection with hydrazine reduction and photometric detection for the determination of nitrate in rain-water". *Anal. Chim. Acta*, **124** (1981): 437-441.
- [207] A.G. Fogg, A.Y. Chasmi, M.A. Abdalla. "Flow injection voltammetric determination of nitrate after reduction to nitrite". *Analyst*, **108** (1983): 464-469.
- [208] L.J. Gao, Z.Q. Zhang. "Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in environmental water and vegetable by flow injection analysis". *Huanjing Kexue*, **19** (1998): 84-86.
- [209] M.F. Giné, F.H. Bergamin, E.A.G. Zagatto, B.F. Reis. "Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980): 191-197.
- [210] L. Ma, M. Oshima, S. Motomizu, T. Hattori. "Simultaneous determination of nitrate and nitrite ion by micro-flow injection analysis". *Bunseki Kagaku*, **47** (1998): 375-380.
- [211] Z. Fang, S. Xu. "Simultaneous spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in water and soil extracts by flow injection analysis". *Fenxi Huaxue*, **11** (1983): 93-97.
- [212] S. Motomizu, H. Mikasa, K. Toei. "Fluorimetric determination of nitrate in natural waters with 3-amino-1,5-naphthalenedisulfonic acid in a flow injection system". *Anal. Chim. Acta*, **193** (1987): 343-347.
- [213] B. Mahieux, M.-C. Carre, J.-C. Andre, A. Revillon, M.-L. Viriot. "Nitrate fluorimetric analysis using an active optical fibre". *Analisis*, **27** (1999): 735-741.
- [214] A. Hulanicki, W. Matuszewski, M. Trojanowicz. "Flow injection determination of nitrite and nitrate with biamperometric detection at two platinum wire electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **194** (1987): 119-127.
- [215] I. Gil Torro, J.V. García Mateo, J. Martínez Calatayud. "Flow injection biamperometric determination of nitrate (by photoreduction) and nitrite with the  $\text{NO}_2^-/\text{I}^-$  reaction". *Anal. Chim. Acta*, **366** (1998): 241-249.
- [216] S.S.M. Hassan. "New atomic-absorption spectrometric, potentiometric and polarographic methods for determination of nitrates". *Talanta*, **28** (1981): 89-93.
- [217] H.C. Brinkhoff. "Analysis of the nitrate content of water and effluent water. Application of plastic membrane nitrate-selective electrode in water quality monitors". *Environ. Sci. Technol.*, **12** (1978): 1392-1394.
- [218] D. Midgley, K. Torrance. *Potentiometric water analysis*. J. Wiley & Sons, Chichester (1990).

- [219] N.G. Bunton, N.T. Crosby. "The determination of nitrate in waters and effluents using a specific ion electrode". *Water Treat. Exam.*, **18** (1969): 338-342.
- [220] M.K. Mahendrappa. "Determination of nitrate nitrogen in soil extracts using a specific ion activity electrode". *Soil Sci.*, **108** (1969): 132-136.
- [221] F. Bermejo Martínez, M.P. Bermejo Barrera, A. Bermejo Barrera. "XIX. Análisis de gases y cromatografía líquida. Cromatografía iónica" A: *Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*. Vol. 2. 6ª Edició. Madrid: Editorial Paraninfo S.A. (1991), p. 1452.
- [222] M.G. Mitrakas, C.A. Alexiades. "New ionic strength adjustor for nitrate analysis in waters, soils and plants using ion-selective electrode". *Mikrochim. Acta*, **1** (1990): 7-16.
- [223] J. Zorro, M. Gallego, M. Valcárcel. "Automated determination of sulfate by continuous precipitation - filtration of lead sulfate". *Microchem. J.*, **39** (1989): 71-75.
- [224] K.H. Kroner. "Online determination of enzymes in bioprocess analysis with the emphasis on flow-injection analysis (FIA) and continuous sampling". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **329** (1988): 718-725.
- [225] J.M. Fernandez-Romero, M.D. Luque de Castro. "A flow-injection continuous filtration approach for the automatic determination of monoclonal antibodies". *Anal. Chim. Acta*, **331** (1996): 245-251.
- [226] M.D. Luque de Castro, A. Velasco-Arjona. "Towards the most rational use of robotics within the overall analytical process". *Anal. Chim. Acta*, **384** (1999): 117-125.
- [227] Z.L. Fang. "Trends of flow-injection sample pretreatment approaching the new millennium". *Anal. Chim. Acta*, **400** (1999): 233-247.
- [228] B.P. Nikolski, M.M. Schultz, A.A. Beljuskín, A.A. Lev. "Glass electrode for hydrogen and other cations. Principles, and practice". Hrsg. G. Eisenman, Edward Arnold, London/Marcel Dekker, New York (1967).
- [229] J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. "Sequential flow-injection determinations of calcium and magnesium in waters". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 503-508.
- [230] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J.M. Paulís, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. "Flow-through sandwich PVC matrix membrane electrode for flow-injection analysis". *Anal. Lett.*, **18** (1985): 2291-2303.
- [231] J.G. Schindler, M.M. Schindler, K. Herna, E. Reisinger, U. Kuhlmann, R. Graf, H. Lange. "Ion-selective electroanalyzer with tubular solid-contact flow-through-sensors for the continuous bioelectrochemically controlled hemodialysis of potassium, sodium, calcium, chloride and pH". *Biomed. Tech.*, **36** (1991): 271-280.
- [232] J. Alonso, J. Bartrolí, S. Jun, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro. "Sequential determination of calcium and nitrate ions in waters by potentiometric flow injection". *Analyst*, **118** (1993): 1527-1532.
- [233] A.A.S.C. Machado, L.M.B.C. Alvares Ribeiro. "Optimization of a bipotentiometric flow injection analysis system for simultaneous determination of calcium and chloride ions in natural waters". *Analyst*, **123** (1998): 653-659.
- [234] T. Zaitso, M. Maehara, K. Toei. "Flow injection analysis by using turbidimetry for chloride in river water". *Bunseki Kagaku*, **33** (1984): 149-153.
- [235] R.H. Taylor, J.W. Grate. "A flow injection analysis technique for the determination of chloride using reflectance detection". *Talanta*, **42** (1995): 257-261.



- [236] E.H. Hansen, J. Ruzicka. "Flow injection analysis. 6. The determination of phosphate and chloride in blood serum by dialysis and sample dilution". *Anal. Chim. Acta*, **87** (1976): 353-363.
- [237] H. Muller. "Chloride and cyanide determination by use of the flow injection method using ion-selective flow-type electrodes". *Anal. Chem. 3rd Symp. Ser.* published (1981), p. 279.
- [238] M. Trojanowicz, M. Matuszewski. "Potentiometric flow injection determination of chloride". *Anal. Chim. Acta*, **151** (1983): 77-84.
- [239] F.J. Krug, L.C.R. Pessenda, E.A.G. Zagatto, A.O. Jacintho, B.F. Reis. "Spectrophotometric flow injection determination of chloride in ethanol". *Anal. Chim. Acta*, **130** (1981): 409-413.
- [240] H.F. Bergamin, B.F. Reis, E.A.G. Zagatto. "A new device for improving sensitivity and stabilization in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **97** (1978): 427-431.
- [241] J. Ruzicka, J.W.B. Stewart, E.A.G. Zagatto. "Flow injection analysis. 4. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters". *Anal. Chim. Acta*, **81** (1976): 387-396.
- [242] J.P. Martínez, M. Gallego, M. Valcárcel. "Indirect atomic absorption determination of chloride by continuous precipitation of silver chloride in a flow injection system". *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987): 211-215.
- [243] C. Huber, T. Werner, C. Krause, O.S. Wolfbeis. "Novel chloride-selective optode based on polymer-stabilised emulsions doped with a lipophilic fluorescent polarity-sensitive dye". *Analyst*, **124** (1999): 1617-1622.
- [244] D.S. Austin, J.A. Polta, A.P.C. Tang, T.Z. Polta, T.D. Cabelko, D.C. Johnson. "Electrocatalysis at platinum electrodes for anodic electroanalysis". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **168** (1984): 227-248.
- [245] G. Subramanian, N. Chandra, G. Prabhakara Rao. "Estimation of chloride in oxidizing media by means of ISEs". *Talanta*, **31** (1984): 79-81.
- [246] M. Rothmaier, W. Simon. "Chloride-selective electrodes based on mercury organic compounds as neutral carriers". *Anal. Chim. Acta*, **271** (1993): 135-141.
- [247] U. Wuthier, W. Simon. "Electromotive behaviour of anion selective membranes with triorganotin acetates as ionophores and nucleophiles as additives". *Mikrochim. Acta*, **3** (1986): 225-234.
- [248] U. Wuthier, H.V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, A.K. Beck, D. Seebach, W. Simon. "Zur anionenselektivität von distannylderivaten in membranen". *Helv. Chim. Acta*, **68** (1985): 1822-1827.
- [249] K.P. Xiao, P. Bühlmann, S. Nishizawa, S. Amemiya, Y. Umezawa. "A chloride ion selective solvent polymeric membrane electrode based on a hydrogen bond forming ionophore". *Anal. Chem.*, **69** (1997): 1038-1044.
- [250] P. Sjöberg, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska. "All-solid-state chloride-selective electrode based on poly(3-ocylthiophene) and tridodecylmethylammonium chloride". *Electroanalysis*, **11** (1999): 821-824.
- [251] S. Ozawa, H. Miyagi, Y. Shibata, N. Oki, T. Kunitake, W.E. Keller. "Anion-selective electrodes based on long-chain methyltrialkylammonium salts". *Anal. Chem.*, **68** (1996): 4149-4152.
- [252] S.S.S. Tan, P.C. Hauser, K. Wang, K. Fluri, K. Seiler, B. Rusterholz, G. Suter, M. Krüttli, U.E. Spichiger, W. Simon. "Reversible optical membrane for the determination of chloride in serum". *Anal. Chim. Acta*, **255** (1991): 35-44.

- [253] S. Oka, Y. Sibazaki, S. Tahara. "Direct potentiometric determination of chloride ion in whole blood". *Anal. Chem.*, **53** (1981): 588-593.
- [254] W. Simon, K. Hartman, H.F. Osswald, S. Luterotti, M. Oehme, P.C. Meier, D. Ammann. "Chloride-selective liquid-membrane electrodes based on lipophilic methyl tri-N-alkyl-ammonium compounds and their applicability to blood serum measurements". *Mikrochim. Acta*, **II** (1978): 235-246.
- [255] W. Kim, D.D. Sung, G.S. Cha, S.B. Park. "Chloride-selective membranes prepared with different matrices including polymers obtained by the sol-gel method". *Analyst*, **123** (1998): 379-382.
- [256] K. Kimura, H. Takase, S. Yajima, M. Yokoyama. "Anion-sensitive field-effect transistors based on sol-gel derived membranes incorporating quaternary ammonium salts". *Analyst*, **124** (1999): 517-520.
- [257] J.S. Lee, S.D. Lee, G. Cui, H.J. Lee, J.H. Shin, G.S. Cha, H. Nam. "Hydrophilic polyurethane coated silver/silver chloride electrode for the determination of chloride in blood". *Electroanalysis*, **11** (1999): 260-267.
- [258] T. Greatorex, P.B. Smith. "Flow injection analysis - a review of experiences in a water authority laboratory". *J. Inst. Water Eng. Scient.*, **39** (1985): 81-91.
- [259] W.D. Basson, J.F. van Staden. "Simultaneous determination of chloride and sulfate in natural waters by flow injection analysis". *Water Res.*, **15** (1981): 333-336.
- [260] P.C. Hauser, S.S. Tan, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton. "Versatile manifold for the simultaneous determination of ions in flow injection analysis". *Analyst*, **113** (1988): 1551-1555.
- [261] A. Velasco-Arjona, J.A. García-Garrido, R. Quiles-Zafra, M.D. Luque de Castro. "Full automated robotic method for the determination of chloride, nitrite and nitrate in cured meat product". *Talanta*, **46** (1998): 969-976.
- [262] G.P. Morie, C.J. Ledford, C.A. Glover. "Determination of nitrate and nitrite in mixtures with a nitrate ISE". *Anal. Chim. Acta*, **60** (1972): 397-403.
- [263] I. Rizov, L. Ilcheva. "Differential flow injection potentiometry". *Anal. Chim. Acta*, **311** (1995): 175-181.
- [264] R.J. Forster, D. Diamond. "Multivariate calibration of potentiometric sensor array". *Anal. Proc.*, **28** (1991): 117-122.
- [265] F. Regan, D. Diamond, R.J. Forster. "Modelling of potentiometric electrode arrays for multicomponent analysis". *Anal. Chem.*, **63** (1991): 876-882.
- [266] D. Diamond. "Progress in sensor array research". *Electroanalysis*, **5** (1993): 795-802.
- [267] D. Diamond, R.J. Forster. "Robust estimation of selectivity coefficients using multivariate calibration of ISE arrays". *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993): 75-86.
- [268] K. Beebe, D. Uerz, J. Sandifer, B. Kowalski. "Sparingly selective ISE array for multicomponent analysis". *Anal. Chem.*, **60** (1988): 66-71.
- [269] B.R. Kowalski, K.R. Beebe. "Nonlinear calibration using projection pursuit regression: application to an array of ISE's". *Anal. Chem.*, **60** (1988): 2273-2278.
- [270] T. Dimitrakopoulos, P.W. Alexander, D.B. Hibbert. "A serial array of ISEs for use in a portable battery-powered FI analyser". *Electroanalysis*, **8** (1996): 438-442.

- [271] P.W. Alexander, T. Dimitrakopoulos, D.B. Hibbert. "A six array of CWEs for use in a portable flow injection analyzer". *Electroanalysis*, **10** (1998): 707-712.
- [272] M. Bos, A. Bos, W.E. van der Linden. "Processing of signals from an ISE array by a neural network". *Anal. Chim. Acta*, **233** (1990): 31-39.
- [273] M. Nägele, E. Bakker, E. Pretsch. "General description of the simultaneous response of potentiometric ionophore-based sensors to ions of different charge". *Anal. Chem.*, **71** (1999): 1041-1048.
- [274] E. Bakker. "Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes". *Anal. Chem.*, **69** (1997): 1061-1069.
- [275] C. Maccà. "Determination of potentiometric selectivity". *Anal. Chim. Acta*, **321** (1996): 1-10.
- [276] V.P.Y. Gadzekpo, G.D. Christian. "Determination of selectivity coefficients of ISE by a matched-potential method". *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984): 279-282.
- [277] R.P. Buck, F.S. Stover. "Potentiometric selectivity coefficients of liquid ion-exchange membranes for univalent and divalent ions". *Anal. Chim. Acta*, **101** (1978): 231-238.
- [278] E. Bakker, R. K. Meruva, E. Pretsch, M.E. Meyerhoff. "Selectivity of polymer membrane-based ion-selective electrodes: self-consistent model describing the potentiometric response in mixed ion solutions of different charge". *Anal. Chem.*, **66** (1994): 3021-3030.
- [279] I.C. Hamilton, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, P.C. Hauser. "Multi-ion sensor cell and data-acquisition system for flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **214** (1988): 359-366.
- [280] O. Wassmus, K. Cammann. "Nitrate sensor system for continuous flow monitoring". *Sens. Actuators, B*, **18** (1994): 362-364.
- [281] R.M. Liu, D.J. Liu, A.L. Sun. "Potentiometric detection in FI without use of a conventional reference electrode". *Analyst*, **117** (1992): 1335-1337.
- [281] Y.R. Kang, W. Lee, H. Huh, G.S. Cha, H. Nam. "Determination of nitrate in chromium plating solution with nitrate-selective electrodes". *Bull. Korean Chem. Soc.*, **16** (1995): 221-226.
- [283] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartolí, J.M. Paulís, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. "Flow-through tubular PVC matrix membrane electrode without inner reference solution for flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984): 147-152.
- [284] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartolí, J.M. Paulís, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado. "Construction of equipment for potentiometric determinations in flow-injection analysis". *Quím. Anal.*, **6** (1987): 278-294.
- [285] J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel, M.R.S. Souto. "Flow-injection determination of nitrate in vegetables using a tubular potentiometric detector". *J. Agric. Food Chem.*, **43** (1995): 704-707.
- [286] J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel, M.R.S. Souto. "Determination of nitrate levels in water using a flow-injection system and a tubular potentiometric detector". *Rev. Port. Farm.*, **46** (1996): 82-88.
- [287] J. Ruzicka, E.H. Hansen, E.A.G. Zagatto. "Flow injection analysis. 7. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate". *Anal. Chim. Acta*, **88** (1977): 1-16.
- [288] E.H. Hansen, A.K. Ghose, J. Ruzicka. "Flow injection analysis of environmental samples for nitrate using an

- ion selective electrode". *Analyst*, **102** (1977): 705-713.
- [289] E.H.Hansen, F.J. Krug, A.K. Ghose, J. Ruzicka. "Rapid determination of nitrogen, phosphorus and potassium in fertilizers by flow injection analysis". *Analyst*, **102** (1977): 714-722.
- [290] A.M.S. Abdennabi, M.E. Koken, M.M. Khabel. "Application of differential electrolytic potentiometry for detection in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **360** (1998): 195-201.
- [291] G. Nagy, K. Tóth, Z. Fehér, J. Kunovits. "Novel potentiometric monitoring combined with coulometric reagent generation". *Anal. Chim. Acta*, **319** (1996): 49-58.
- [292] J. Alpízar, A. Crespi, A. Cladera, R. Forteza, V. Cerdà. "Simultaneous determination of chloride and fluoride ions in waters by sequential injection analysis". *Electroanalysis*, **8** (1996): 1051-1054.
- [293] D. Midgley. "Determination of chloride and fluoride in boronated water". *Analyst*, **110** (1985): 841-845.
- [294] Y.G. Ylasov, Y.E. Ermolenko, I.A. Popov, S.Y. El'Marug, V.G. Khoroshev, V.V. Koloshnikov. "Flow injection analysis of natural waters with a chloride-selective electrode". *J. Anal. Chem. USSR*, **52** (1997): 81-84.
- [295] L.K. Ilcheva, K. Cammann. "Flow injection analysis of chloride in tap and sewage water using ion-selective electrode detection". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **322** (1985): 323-326.
- [296] J.L.F.C. Lima, L.S.M. Rocha. "Flow injection analysis tubular potentiometric detectors based on homogenous crystalline membrane. Their use in the determination of chloride and sulphide ions in water". *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38** (1990): 127-133.
- [297] W. Frenzel. "Application of flow injection potentiometry to the determination of chloride in various matrices". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **335** (1989): 931-937.
- [298] F.M. Najib, S. Othman. "Simultaneous determination of chloride, bromide, iodide and fluoride with flow injection -ion-selective electrode systems". *Talanta*, **39** (1985): 1259-1267.
- [299] T. Altunbulduk, H. Meier zu Köcker, W. Frenzel. "Studies on the elimination of sulfide interference in the potentiometric determination of chloride using ISEs in a FI system". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351** (1995): 593-598.
- [300] J.F. van Staden. "Coated tubular solid-state chloride-selective electrode in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 407-417.
- [301] H. Hara, Y. Wakizaka, S. Okazaki. "Continuous flow determination of chloride in the non-linear response region with tubular chloride ISE". *Talanta*, **34** (1987): 921-926.
- [302] P.C. Hauser. "Triocetyl tin chloride as carrier for a chloride selective electrode inflow-injection potentiometry". *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993): 227-232.
- [303] J.F. van Staden. "Flow injection analysis of chloride in milk with a dialyzer and a coated tubular inorganic chloride-selective electrode". *Anal. Lett.*, **19** (1986): 1407-1419.
- [304] O.G. Olila, K.R. Reddy, D.L. Stites. "Influence of draining on soil phosphorus forms and distribution in a constructed wetland". *Ecol. Eng.*, **9** (1997): 157-169.
- [305] W. Maher, L. Woo. "Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus". *Anal. Chim. Acta*, **375**

- (1998): 5-47.
- [306] H. Hirano, Y. Baba, N. Yoza, S. Ohashi. "Measurements of kinetic parameters of inorganic pyrophosphatase by flow injection procedures". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 209-216.
- [307] B. Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, H. Muntau. "Phosphorus speciation in water and sediments". *Pure & Appl. Chem.*, **71** (1999): 2161-2176.
- [308] J. Murphy, J.P. Riley. "Single-solution determination of phosphate in natural waters". *Anal. Chim. Acta*, **27** (1962): 31-36.
- [309] N. Lacy, G.D. Christian, J. Ruzicka. "Flow injection method for phosphate based on an antimony-enhanced molybdenum blue reaction". *Quím. Anal.*, **8** (1989): 201-209.
- [310] O. Royset. "Determination of phosphate species in nutrient solutions and phosphorus in plant material as phosphovanadomolybdic acid by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **178** (1985): 217-221.
- [311] Y. Narusawa, T. Hashimoto. "Simultaneous determination of phosphate, silicate and arsenate by online column flow injection analysis". *Chem. Lett.*, **7** (1987): 1367-1370.
- [312] T. Fujiwara, K. Kurahashi, T.K.H. Sakai. "Luminol chemiluminescence with heteropoly acids and its application to the determination of arsenate, germanate, phosphate and silicate by ion chromatography". *Appl. Organomet. Chem.*, **10** (1996): 675-681.
- [313] K.S. Johnson, R.L. Petty. "Determination of phosphate in seawater by flow injection analysis with injection of reagent". *Anal. Chem.*, **54** (1982): 1185-1187.
- [314] S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Toei. "Determination of trace amounts of phosphate in river water by flow injection analysis". *Talanta*, **30** (1983): 333-338.
- [315] W.D. Basson, J.F. van Staden, P.M. Cattin. "Determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid in phosphate rock with a flow injection procedure". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **307** (1981): 373-377.
- [316] R. Kuroda, I. Ida, K. Oguma. "Determination of phosphorus in silicate rocks by flow injection method of analysis". *Mikrochim. Acta*, **1** (1984): 377-383.
- [317] J. Ruzicka, J.W.B. Stewart. "Flow injection analysis. Part II. Ultrafast determination of phosphorus in plant material by continuous flow spectrophotometry". *Anal. Chim. Acta*, **79** (1975): 79-91.
- [318] J. Ruzicka, J.W.B. Stewart. "Flow injection analysis. Part V. Simultaneous determination of nitrogen and phosphorus in acid digests of plant material with a single spectrophotometer". *Anal. Chim. Acta*, **82** (1976): 137-144.
- [319] Y. Hirai, N. Yoza, S. Ohashi. "Flow injection analysis of phosphates in environmental waters". *Bunseki Kagaku*, **30** (1981): 465-469.
- [320] J.J. Pauer, H.R. van Vliet, J.F. van Staden. "Determination of phosphate at low concentrations in surface waters by flow injection analysis". *Water SA*, **14** (1988): 125-130.
- [321] W.D. Basson. "Consecutive determination of nitrogen, phosphorus, and calcium in animal feed on a single channel flow injection analyzer with common analytical manifold". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **311** (1982): 23-26.
- [322] J.F. van Staden. "Simultaneous determination of protein (nitrogen), phosphorus, and calcium in animal feeds

- by multichannel flow injection analysis". *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66** (1983): 718-726.
- [323] Y. Narusawa, T. Katsura, F. Kato. "Simultaneous determination of silicon and phosphorus in biological standard materials with on-line column flow-injection spectrophotometry". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **332** (1988): 162-166.
- [324] W. Maher, D. Lambert, J. Furlonger, P. Cullen. "Determination of phosphorus in biological tissues by aluminum block digestion and flow-injection spectrophotometry". *Anal. Chim. Acta*, **209** (1988): 299-302.
- [325] D. Kang, L. Chen, X. Lu. "Automatic determination of nutrients in seawater. 3. Reverse flow injection analysis of phosphate and silicate". *Haiyang Xuebao*, **13** (1991): 60-67.
- [326] P. Linares, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel. "Sequential automatic online determination of aquaculture nutrients: phosphate and nitrate". *J. Autom. Chem.*, **14** (1992): 173-175.
- [327] N. Brenes, A.M. Bunnell, P.A. Langan, M.N. Quigley, W.S. Reid. "Limitations of a laboratory robot for extracting available nutrients from soil". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354** (1996): 77-80.
- [328] P.J. Worsfold, J.R. Clinch, H. Casey. "Spectrophotometric field monitor for water quality parameters. The determination of phosphate". *Anal. Chim. Acta*, **197** (1987): 43-50.
- [329] A.G. Fogg, N.K. Bsebsu. "Differential pulse voltammetric determination of phosphate as molybdovanadophosphate at a glassy carbon electrode and assessment of eluents for the flow injection voltammetric determination of phosphate, silicate, arsenate and germanate". *Analyst*, **106** (1981): 1288-1295.
- [330] A.G. Fogg, N.K. Bsebsu. "Flow injection voltammetric determination of phosphate: direct injection of phosphate into molybdate reagent". *Analyst*, **107** (1982): 566-570.
- [331] A.G. Fogg, N.K. Bsebsu. "Sequential flow injection voltammetric determination of phosphate and nitrite by injection of reagents into a sample stream". *Analyst*, **109** (1984): 19-21.
- [332] S.M. Harden, W.K. Nonidez. "Determination of orthophosphate by flow injection analysis with amperometric detection". *Anal. Chem.*, **56** (1984): 2218-2223.
- [333] T. Yao, T. Wasa. "Simultaneous determination of phosphate and pyrophosphate by an amperometric flow injection system with immobilized enzyme reactors". *Electroanalysis*, **5** (1993): 887-890.
- [334] T. Yao, M. Satomura, T. Nakahara. "Simultaneous determination of sulfite and phosphate in wine by means of immobilized enzyme reactions and amperometric detection in a flow injection system". *Talanta*, **41** (1994): 2113-2119.
- [335] P.W. Alexander, P.R. Haddad, M. Trojanowicz. "Potentiometric flow injection determination of copper-complexing inorganic anions with a copper-wire indicator electrode". *Anal. Chem.*, **56** (1984): 2417-2422.
- [336] A.G. Fogg, G.C. Cripps, B.J. Birch. "Static and flow injection voltammetric determination of total phosphate and soluble silicate in commercial washing powders at a glassy carbon electrode". *Analyst*, **108** (1983): 1485-1489.
- [337] Y. Ilkariyama, W.R. Heineman. "Polypyrrole electrode as a detector for electroinactive anions by flow injection analysis". *Anal. Chem.*, **58** (1986): 1803-1806.
- [338] C.W. McLeod, I.G. Cook, P.J. Worsfold, J.E. Davies, J. Queay. "Analyte enrichment and matrix removal in flow injection analysis-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Determination of

- phosphorus in steels". *Spectrochim. Acta B*, **40** (1985): 57-62.
- [339] B. Lendl, R. Schindler, R. Kellner. "Hyphenation of sequential- and flow injection analysis with FTIR-spectroscopy for chemical analysis in aqueous solutions". *AIP Conf. Proc.*, **430** (1998): 403-406.
- [340] E. Diacu, P.C. Ioannou, C.K. Polydorou, C.E. Efstathiou. "Determination of inorganic phosphate by FI with fluorescence quenching". *Analyst*, **120** (1995): 2613-2616.
- [341] H. Nakamura, K. Ikebukuro, S. McNiven, I. Karube, H. Yamamoto, K. Hayashi, M. Suzuki, I. Kubo. "A chemiluminescent flow injection analysis biosensor for phosphate ion monitoring using pyruvate oxidase". *Biosens. Bioelectron.*, **12** (1997): 959-966.
- [342] A. Noguchi, T. Aoki, T. Oshima. "Determination of phosphate using immobilized enzyme reactor - chemiluminescence detector by FIA". *J. Flow Injection Anal.*, **12** (1995): 209-215.
- [343] K. Itaka, Y. Tani, Y. Umezawa. "Orthophosphate ion-sensors based on quartz-crystal microbalance coated with insoluble orthophosphate salts". *Anal. Chim. Acta*, **338** (1997): 77-87.
- [344] K.B. Male, J.H.T. Luong. "A FIA biosensor system for the determination of phosphate". *Biosens. Bioelectron.*, **6** (1991): 581-587.
- [345] C. Menzel, T. Lerch, T. Scheper, K. Schürgerl. "Development of biosensors based on an electrolyte isolator semiconductor (EIS)-capacitor structure and their application for process monitoring. Part I. Development of the biosensors and their characterization". *Anal. Chim. Acta*, **317** (1995): 259-264.
- [346] J.J. Fernández, J.R. López, X. Correig, I. Katakis. "Reagentless carbon paste phosphate biosensors: preliminary studies". *Sens. Actuators B*, **47** (1998): 13-20.
- [347] F. Schubert, R. Renneberg, F.W. Scheller, L. Kirstein. "Plant tissue hybrid electrode for determination of phosphate and fluoride". *Anal. Chem.*, **56** (1984): 1677-1682.
- [348] K. Grudpan, J. Jakmunee, P. Sooksamiti. "Flow injection dialysis for the determination of anions using ion chromatography". *Talanta*, **49** (1999): 215-223.
- [349] D.J. Halliwell, I.D. McKelvie, B.T. Hart, R.H. Dunhill. "Separation and detection of condensed phosphates in waste waters by ion chromatography coupled with FI". *Analyst*, **121** (1996): 1089-1093.
- [350] N. Yoza, Y. Hirai, S. Ohashi. "Optimization of high performance liquid chromatography of inorganic polyphosphates for routine analysis". *J. Chromatogr.*, **196** (1980): 471-480.
- [351] B.A. Spivakov, T.A. Maryutina, L.K. Shpigun, V.M. Shkinev, Y.A. Zolotov, E. Ruseva, I. Havezov. "Determination of ortho- and pyrophosphates in waters by extraction chromatography and flow injection analysis". *Talanta*, **37** (1990): 889-894.
- [352] N. Yoza, H. Hirano, Y. Baba, S. Ohashi. "Characterization of enzymatic hydrolysis of inorganic polyphosphates by flow injection analysis and high performance liquid chromatography". *J. Chromatogr.*, **325** (1985): 385-393.
- [353] R. Rosset, F. Hui, J. Xie, H. Kolodziejczyk, B. Bayri. "Les méthodes chromatographiques et électrophorétiques récentes d'analyse des phosphates inorganiques". *Analusis*, **26** (1998): 53-60.
- [354] I. Kubo, M. Inagawa, T. Sugawara, Y. Arikawa, I. Karube. "Phosphate sensor from immobilized pyruvate oxidase and an oxygen electrode". *Anal. Lett.*, **24** (1991): 1711-1727.

- [355] G.G. Guibault, M. Nanjo. "A phosphate-selective electrode based on immobilized alkaline phosphatase and glucose oxidase". *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975): 69-80.
- [356] N. Conrath, B. Gründig, St. Hüwel, K. Cammann. "A novel enzyme sensor for the determination of inorganic phosphate". *Anal. Chim. Acta*, **309** (1995): 47-52.
- [357] M.D. Luque de Castro, R. Quiles, J.M. Fernández Romero, E. Fernández. "Continuous-flow assay with immobilized enzymes for determining of inorganic phosphate in serum". *Clin. Chem.*, **41** (1995): 99-102.
- [358] H. Mori, M. Kogure, S. Kawamata, A. Nagamoto, H. Yamamoto. "Determination of inorganic phosphate by the use of immobilized enzymes in a FIA system". *Anal. Lett.*, **27** (1994): 309-321.
- [359] T. Yao. "Highly sensitive flow injection analysis using enzyme reactor involving amplification by substrate recycling". *J. Flow Injection Anal.*, **9** (1992): 2-12.
- [360] I. Tabushi, Y. Kobuke, J. Imuta. "Carrier-mediated selective transport of nucleotides through a liquid membrane". *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980): 1744-1745.
- [361] H. Furuta, M.J. Cyr, J.L. Sessler. "Phosphate anion binding: enhanced transport of nucleotide monophosphates using a sapphyrin carrier". *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991): 6677-6678.
- [362] B.L. Iverson, K. Shreder, V. Král, J.L. Sessler. "Phosphate recognition by sapphyrin. A new approach to DNA binding". *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993): 11022-11023.
- [363] H.C. Visser, D.M. Rudkevich, W. Verboom, F. de Jong, D.N. Reinhoudt. "Anion carrier mediated membrane transport of phosphate: selectivity of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  over  $\text{Cl}^-$ ". *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994): 11554-11555.
- [364] U.E. Spichiger-Keller. "The centre for chemical sensors/biosensors and bioanalytical chemistry, CCS, at the interface between science and the market place". *Chimia*, **51** (1997): 790-793.
- [365] H. Luecke, F.A. Quiñocho. "High specificity of a phosphate transport protein determined by hydrogen bonds". *Nature*, **347** (1990): 402-406.
- [366] Z. Wang, A. Choudhary, P.S. Ledvina, F.A. Quiñocho. "Fine tuning the specificity of the periplasmic phosphate transport receptor". *J. Biol. Chem.*, **269** (1994): 25091-25094.
- [367] S.O. Engblom. "The phosphate sensor". *Biosens. Bioelectron.*, **13** (1998): 981-994.
- [368] F.P. Schmidtchen, M. Berger. "Artificial organic host molecules for anions". *Chem. Rev.*, **97** (1997): 1609-1646.
- [369] S. Nishizawa, P. Bühlmann, M. Iwao, Y. Umezawa. "Anion recognition by urea and thiourea groups: remarkably simple neutral receptors for dihydrogenphosphate". *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995): 6483-6486.
- [370] P. Bühlmann, S. Nishizawa, K.P. Xiao, Y. Umezawa. "Strong hydrogen bond-mediated complexation of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  by neutral bis-thiourea hosts". *Tetrahedron*, **53** (1997): 1647-1654.
- [371] V. Jubian, R.P. Dixon, A.D. Hamilton. "Molecular recognition and catalysis. Acceleration of phosphodiester cleavage by a simple hydrogen-bonding receptor". *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992): 1120-1121.
- [372] E. Fan, S.A. van Arman, S. Kincaid, A.D. Hamilton. "Molecular recognition: hydrogen-bonding receptors that function in highly competitive solvents". *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993): 369-370.
- [373] M. Fibbioli, M. Berger, F.P. Schmidtchen, E. Pretsch. "Polymeric membrane electrodes for monohydrogen phosphate and sulfate". *Anal. Chem.*, **72** (2000): 156-160.



- [374] C.M. Carey, W.B. Riggan Jr. "Cyclic polyamine ionophore for use in a dibasic phosphate-selective electrode". *Anal. Chem.*, **66** (1994): 3587-3591.
- [375] Y. Umezawa, M. Kataoka, W. Takami, E. Kimura, T. Koike, H. Nada. "Potentiometric adenosine triphosphate polyanion sensor using a lipophilic macrocyclic polyamine liquid membrane". *Anal. Chem.*, **60** (1988): 2392-2396.
- [376] K. Tohda, M. Tange, K. Odashima, Y. Umezawa, H. Furuta, J.L. Sessler. "Liquid membrane electrode for guanosine nucleotides using a cytosine-pendant triamine host as the sensory element". *Anal. Chem.*, **64** (1992): 960-964.
- [377] H.V. Pham, E. Pretsch, K. Fluri, A. Bezegh, W. Simon. "Anion selectivity of tetravalent tin compounds in membranes studied by  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$ -NMR". *Helv. Chim. Acta*, **73** (1990): 1894-1903.
- [378] V.A. Zarinskii, L.K. Shpigun, V.M. Shkinev, B.Y. Spivakov, V.M. Trepalina, Y.A. Zolotov. "Electrochemical properties of liquid membranes based on dialkyltin(IV) compounds in phosphorus(V) solutions". *Zh. Anal. Khim.*, **35** (1980): 2137-2142.
- [379] J.K. Tsagatakis, N.A. Chaniotakis, K. Jurkschat. "Multiorganotin compounds. Designing a novel phosphate-selective carrier". *Helv. Chim. Acta*, **77** (1994): 2191-2196.
- [380] D. Liu, W.-C. Chen, R.-H. Yang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu. "Polymeric membrane phosphate sensitive electrode based on binuclear organotin compound". *Anal. Chim. Acta*, **338** (1997): 209-214.
- [381] R.L. DeMeulenaere, P. Onsrud, M.A. Arnold. "Selectivity for phosphate and citrate with benzyltin-based polymer membrane electrodes". *Electroanalysis*, **5** (1993): 833-838.
- [382] N.A. Chaniotakis, K. Jurkschat, A. Rühlemann. "Potentiometric phosphate selective electrode based on a multidendate-tin(IV) carrier". *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993): 345-352.
- [383] D. Midgley. "Sulphate and phosphate ion selective electrode". *Ion-Selective Electrode, Rev.*, **8** (1986): 3-54.
- [384] W. Gödiker, K. Cammann. "Properties of a phosphate sensitive solid state electrode based on cerium(IV)-hydrogenphosphate mixed with PVC". *Anal. Lett.*, **22** (1989): 1237-1249.
- [385] G.S. Ihn, C.F. Nash, R.P. Buck. "Monohydrogenphosphate-sensing electrode formulations". *Anal. Chim. Acta*, **121** (1989): 101-109.
- [386] G.C. Petrucelli, E.Y. Kawachi, L.T. Kubota, C.A. Bertran. "Hidroxyapatite-based electrode: a new sensor for phosphate". *Anal. Comm.*, **33** (1996): 227-229.
- [387] D. Lee, K.L. Cheng. "An anion-selective membrane electrode based on a mixture of insoluble lead salts". *Talanta*, **37** (1990): 901-904.
- [388] H. Hara, S. Kusu. "Continuous-flow determination of phosphate using a lead ion selective electrode". *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992): 411-417.
- [389] J.F. Coetzee, C.W. Gardner. "Determination of sulfate, orthophosphate, and triphosphate ions by flow injection analysis with the lead ISE as detector". *Anal. Chem.*, **58** (1986): 608-611.
- [390] C.W. Gardner. "Applications of the lead(II) ion-selective electrode in flow systems using optimized solvents". Ph.D. University of Pittsburgh. Abstract: *Diss. Abstr. Int. B*, **45** (1984): 1766.
- [391] P.W. Alexander, J. Koopetngarm. "Flow injection determination of phosphate species in detergents with a

- calcium ion-selective electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **197** (1987): 353-359.
- [392] Z. Chen, R. De Marco, P.W. Alexander. "FIP detection of phosphates using a metallic cobalt wire ISE". *Anal. Comm.*, **34** (1997): 93-95.
- [393] Z. Chen, P.Grierson, M.A. Adams. "Direct determination of phosphate in soil extracts by potentiometric flow injection using a cobalt wire electrode". *Anal. Chim. Acta*, **363** (1998): 191-197.
- [394] R. De Marco, B. Pejic, Z. Chen. "Flow injection potentiometric determination of phosphate in waste waters and fertilisers using a cobalt wire ion-selective electrode". *Analyst*, **123** (1998): 1635-1640.
- [395] D. Xiao, H.-Y. Yuan, R.-Q. Yu. "Surface-modified cobalt-based sensor as a phosphate-sensitive electrode". *Anal. Chem.*, **67** (1995): 288-291.
- [396] R.K. Meruva, M.E. Meyerhoff. "Mixed potential response mechanism of cobalt electrodes toward inorganic phosphate". *Anal. Chem.*, **68** (1996): 2022-2026.
- [397] M. Ramón. "Desenvolupament d'un sensor potenciomètric selectiu d'ió fosfat". **Treball de recerca**. Bellaterra, UAB (1999).
- [398] D.E. Davey, D.E. Mulcahy, G.R. O'Connell. "Flow-injection determination of phosphate with a cadmium ion-selective electrode". *Talanta*, **37** (1990): 683-687.
- [399] T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, M. Mitri. "Gas diffusion with preconcentration for the determination of fluoride in water samples by flow-injection". *Talanta*, **41** (1994): 115-123.
- [400] A.M. Garcia Prieto, J.L. Perez Pavon, B. Moreno Cordero. "Gas diffusion and micellar catalysis in the flow-injection determination of sulfite". *Analyst*, **119** (1994): 2447-2452.
- [401] M. Okumura, K. Fujinaga, Y. Seike, K. Hayashi. "A simple in situ preconcentration method for phosphate phosphorus in environmental waters by column solid phase extraction using activated carbon loaded with zirconium". *Anal. Sci.*, **14** (1998): 417-419.
- [402] B.F. Reis, P.B. Martelli, F.J. Krug, C.A. Tumang. "Flow injection preconcentration and spectrophotometric determination of orthophosphate in natural waters". *J. Braz. Chem. Soc.*, **3** (1992): 38-42.
- [403] M. Okumura, K. Fujinaga, Y. Seike. "Adsorption of phosphate with activated carbon loaded with zirconium and its application to a simple in situ preconcentration method for phosphate in environmental water samples". *Bunseki Kagaku*, **48** (1999): 215-224.
- [404] S. Taguchi, K. Goto, H. Watanabe. "An application of silaned glass beads to the preconcentration and spectrophotometric determination of traces of phosphorus with molybdate". *Talanta*, **28** (1981): 613-615.
- [405] T. Hori, M. Moriguchi, M. Sasaki, S. Kitagawa, M. Munakata. "Preconcentration of some phosphorus-containing anions by adsorption on hydrated iron (III) oxide". *Anal. Chim. Acta*, **173** (1985): 299-303.
- [406] J. Shida, H. Takahashi, Y. Sakamoto. "Determination of trace phosphate ion in water by visual method after preconcentration on a membrane filter for field work". *Talanta*, **41** (1994): 143-146.
- [407] A.L. Sun, D.J. Liu, W. Guo. "Flow-injection spectrophotometric determination of sulfate in water with dimethylsulfonazo III". *Fenxi Huaxue*, **26** (1998): 207-210.
- [408] Y.J. Lin, Z.B. Gong, Z.X. Zhuang, Z.W. Deng, X.R. Wang. "Flow-injection online preconcentration with active carbon fibre for multi-element determination in water samples using ICP AES". *Fenxi Kexue Xuebao*,

- 11 (1995 ): 16-20.
- [409] R. A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold. "Behaviour of matrix cations (calcium, potassium, magnesium and sodium) during online preconcentration and atomic-spectrometric detection of trace metals in natural waters". *Anal. Chim. Acta*, **351** (1997): 311-317.
- [410] M.M. Santos, B.F. Reis, H. Bergamin, N. Baccan. "Flow-injection determination of low levels of ammonium ions in natural waters employing pre-concentration with a cation-exchange resin". *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992): 339-343.
- [411] P. de Magalhaes Padilha, J.C. Rocha, J.C. Moreira, J.T. de Sousa Campos, C. do Carmo Federici. "Preconcentration of heavy metals ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: an application in water analysis". *Talanta*, **45** (1997): 317-323.
- [412] W.C. Burnett, D.R. Corbett, M. Schultz, E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M. Dietz, A. Thakkar, M. Fern. "Preconcentration of actinide elements from soils and large volume water samples using extraction chromatography". *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, **226** (1997): 121-127.
- [413] J. Chwastowska, W. Zmijewska, E. Sterlinska, W. Golebiewska. "Group separation and preconcentration of some heavy metals by sorption on a thionalide loaded resin. Application to water analysis". *Chem. Anal. (Warsaw)*, **40** (1995): 879-885.
- [414] S. Blain, P. Treguer. "Iron(II) and iron(III) determination in sea water at the nanomolar level with selective online preconcentration and spectrophotometric determination". *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995): 425-432.
- [415] Q.A. Kong, Q.F. Wu, X.H. Guo. "Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) in water using flow-injection online preconcentration and separation with flame absorption-spectrometric detection". *Fenxi Huaxue*, **24** (1996): 1-5.
- [416] W.L. Song, Z.L. Zhi, L.S. Wang. "Amberlite XAD resin solid-phase extraction coupled online to a flow injection approach for the rapid enrichment and determination of phenols in waters and waste waters". *Talanta*, **44** (1997): 1423-1433.
- [417] A. Yuchi, K. Matsunaga, T. Niwa, H. Terao, H. Wada. "Separation and preconcentration of fluoride at the  $\text{ng ml}^{-1}$  level with a polymer complex of zirconium(IV) followed by potentiometric determination in a flow system". *Anal. Chim. Acta*, **388** (1999): 201-208.
- [418] E. Pobozy. "Online preconcentration of trace elements for HPLC determination. A review". *Chem. Anal. (Warsaw)*, **44** (1999): 119-135.
- [419] T. Galeano Díaz, M.I. Acedo Valenzuela, F. Salinas. "Determination of the pesticide naptalam, at the ppb level, by FIA with fluorimetric detection and online preconcentration by solid-phase extraction on  $\text{C}_{18}$ -modified silica". *Anal. Chim. Acta*, **384** (1999): 185-191.
- [420] A.L. Moskvina, L.N. Moskvina, A.V. Moszhuchin, V.V. Fomin. "Extraction-chromatographic preconcentration with chromatographic separation of extract from aqueous phase for luminescence determination of oil products and phenols in natural water by flow-injection analysis". *Talanta*, **50** (1999): 113-120.
- [421] T.M. Pekol, J. Cox. "A preconcentration of organic compounds from water across dialysis membranes into micellar media". *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995): 1-6.
- [422] Y.A. Zolotov, L.K. Shpigun, I.Y. Kolotyrykina, E.A. Novikov, O.V. Bazanova. "Trace determination of some heavy metals in waters by flow-injection spectrophotometry and potentiometry". *Anal. Chim. Acta*, **200**

(1987): 21-33.

- [423] L. Risinger. "Pre-concentration of copper(II) on immobilized quinolin-8-ol in a flow-injection system with an ion-selective electrode detector". *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986): 509-514.
- [424] I.A. Gur'ev, N.V. Kuleshova. "Sorption preconcentration and flow-injection determination of cadmium". *J. Anal. Chem. USSR*, **53** (1998): 796-799.
- [425] I.A. Gur'ev, L.F. Zyuzina, Y.I. Rusyaeva. "Determination of zinc by flow-injection potentiometry with preconcentration". *J. Anal. Chem. USSR*, **52** (1997): 518-521.
- [426] N. Kolycheva, H. Muller. "Flow-through calcium-selective electrode: application in flow injection analysis and ion chromatography". *Anal. Chim. Acta*, **242** (1991): 65-72.
- [427] D. Diamond, J.M. Lu, Q. Chen, J. Wang. "Multi-component batch-injection analysis using an array of ion-selective electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **281** (1999): 629-635.
- [428] H.M.V.M. Soares, M.T.S.D. Vasconcelos. "Study of the lability of copper(II)-fulvic acid complexes by ion-selective electrodes and potentiometric stripping analysis". *Anal. Chim. Acta*, **293** (1994): 261-270.
- [429] K.S. Lee, J.H. Shin, M.J. Cha, G.S. Cha, M. Trojanowicz, D. Liu, H.D. Goldberg, R.W. Hower, R.B. Brown. "Multi-ionophore-based solid-state potentiometric ion sensor as a cation detector for ion chromatography". *Sens. Actuators, B*, **20** (1994): 239-246.
- [430] Y.A. Zolotov, L.K. Shpigun, N.E. Kopytova, P.M. Kamilova. "Membrane-based electrodes for flow-injection determination of noble metal ions". *Chem. Anal. (Warsaw)*, **44** (1999): 623-634.
- [431] F. Cadogan, P. Kane, M.A. McKervey, D. Diamond. "Lead-selective electrodes based on calixarene phosphine oxide derivatives". *Anal. Chem.*, **71** (1999): 5544-5550.
- [432] N. Alizadeh, S. Ershad, H. Naeimi, H. Sharghi, M. Shamsipur. "Copper(II)-selective membrane electrode based on a recently synthesized naphthol-derivative Schiff's base". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **365** (1999): 511-515.
- [433] Z.L. Chen, P.W. Alexander. "Flow-injection potentiometric detection of metal ions based on tungsten oxide electrode". *Electroanalysis*, **9** (1997): 141-144.
- [434] B.N. Barsoum, S.K. Khella, A.H.M. Elwaby, A.A. Abbas, Y.A. Ibrahim. "Evaluation of some new 14- and 15-crown-formazans as carriers in cesium ISEs". *Talanta*, **47** (1998): 1215-1222.
- [435] A.S. Attiyat, A.M. Kadry, M.A. Badawy, H.R. Hanna, Y.A. Ibrahim, G.D. Christian. "Synthesis and potentiometric study of acyclic monoxa diamides as ionophores in ISEs". *Electroanalysis*, **2** (1990): 119-125.
- [436] A. Ohki, J.S. Kim, Y. Suzuki, T. Hayashita, S. Maeda. "Lead-selective poly(vinyl chloride) membrane electrodes based on acyclic dibenzopolyether diamides". *Talanta*, **44** (1997): 1131-1135.
- [437] X. Yang, D.B. Hibbert, P.W. Alexander. "Continuous flow analysis of lead(II) and mercury(II) with substituted diazacrown ionophore membrane electrodes". *Talanta*, **45** (1997): 155-165.
- [438] T. Nabeshima, T. Aoki, Y. Yano. "Highly selective transport of Ag<sup>+</sup> by a macrobicyclic host containing a bipyridine moiety". *Tetrahedron Lett.*, **38** (1997): 8323-8326.
- [439] X. Yang, N. Kumar, D.B. Hibbert, P.W. Alexander. "Lead(II)-selective membrane electrodes based on 4,7,13,16-tetrahydro-1,10-dioxo-4,7,13,16-tetraazacyclooctadecane". *Electroanalysis*, **10** (1998): 827-831.

- [440] A.S. Attiyat, G.D. Christian, C.V. Cason, R.A. Bartsch. "Benzo-18-crown-6 and its lariat ether derivatives as ionophores for potassium, strontium, and lead ISEs". *Electroanalysis*, **4** (1992): 51-56.
- [441] [http://www.epa.gov/OGWDW/methods/inch\\_tbl.html](http://www.epa.gov/OGWDW/methods/inch_tbl.html)
- [442] <http://www.orionres.com>
- [443] <http://www.metrohm.ch>
- [444] <http://www.nicosensors.com>
- [445] <http://www.radiometer-analytical.com>
- [446] <http://www.phoenixelectrode.com>
- [447] <http://www.asi-sensors.com>
- [448] <http://www.jenway.com>
- [449] <http://www.polysens.de>
- [450] <http://www.astisensor.com>
- [451] <http://www.mt.com>
- [452] <http://www.abb.com>
- [453] <http://www.denverinstrument.com>
- [454] <http://www.cominglabware.com>
- [455] "European Process Water Analyser Market". <http://www.frost.com>
- [456] "European Electrochemical Process Analysers". <http://aiireport.com>
- [457] <http://www.timberlineinstruments.com>
- [458] <http://www.drlange.de>
- [459] <http://www.isco.com>
- [460] <http://www.zelana.com>
- [461] <http://www.wtw.de>
- [462] <http://www.analyticon.com>
- [463] <http://www.applikon.com>
- [464] <http://www.environnement-sa.com>
- [465] <http://www.bran-luebbe.de>
- [466] <http://www.hach.com>
- [467] <http://www.seres-france.fr>
- [468] <http://www.tytronics.com>
- [469] <http://www.fpmanalytics.com>

## Revisió bibliogràfica

---

[470] <http://www.staiger-mohilo.de>

[471] <http://www.siemens.com>

[472] <http://www.oico.com>